

Номер 6

ISSN 1028-0960

Июнь 2023



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Номер 6, 2023

Спин-орбитальные взаимодействия в комплексах осмия

*И. П. Асанов, А. Д. Федоренко, Д. Б. Васильченко, М. А. Гребенкина, А. Н. Лавров,
И. В. Корольков, В. В. Кривенцов, С. В. Трубина, Т. И. Асанова* 3

Резонансные эффекты в фотоэмиссионной спектроскопии редкоземельного интерметаллида $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$

*Е. А. Пономарева, Ю. В. Корх, В. И. Гребенников, Е. Г. Герасимов,
Н. В. Мушников, Т. В. Кузнецова* 15

Приложение некоторых методик с использованием синхротронного излучения к изучению перспективного композитного термоэлектрика $\text{SrTiO}_3\text{--TiO}_2$

А. П. Завьялов, Г. А. Любас, М. Р. Шарафутдинов, В. В. Кривенцов, Д. Ю. Косьянов 21

Полиметилметакрилат с молекулярной массой 10^7 г/моль для рентгеновской литографии

*В. П. Назьмов, А. В. Варанд, М. А. Михайленко, Б. Г. Гольденберг,
И. Ю. Просанов, К. Б. Герасимов* 27

Модификация электронной структуры слоев графена на $\beta\text{-SiC}(001)$ молекулами феназинового красителя нейтральный красный

А. Н. Чайка, И. М. Аристова 32

Влияние текстуры молибдена на стойкость к высокотемпературному окислению сплава Zr--Nb с покрытием Cr/Mo

А. В. Абдульменова, М. С. Сыртанов, Е. Б. Кашкаров, Д. В. Сиделев 39

Влияние продолжительности микродугового оксидирования на характеристики терморегулирующих покрытий на алюминиевом сплаве

К. А. Аникин, А. А. Жуков, В. Н. Страполова, А. В. Эпельфельд 45

Синтез и исследования морфологии и структуры нанопокровов Fe_2O_3 на пористом Al_2O_3 , полученных окислением магнетронно-осажденных пленок Fe

Р. Г. Валеев, А. Н. Бельтюков, А. И. Чукавин, М. А. Еремина, В. В. Кривенцов 52

Исследование физико-механических свойств покрытий, полученных вакуумно-дуговым распылением катодов состава Ti--B--Si--Ni , изготовленных с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и прессования

В. М. Савостиков, А. А. Леонов, В. В. Денисов, Ю. А. Денисова, А. Б. Скосырский, И. А. Шулепов 60

Замещение в структуре гидроксипатита, допированного катионами железа, при механохимическом синтезе

Д. Д. Исаев, В. В. Кривенцов, С. А. Петров, В. С. Быстров, Н. В. Булина 67

Operando дифракционное исследование Mn--Ce катализаторов окисления CO

*З. С. Винокуров, Т. Н. Афонасенко, Д. Д. Мищенко, А. А. Сараев, Е. Е. Айдаков,
В. А. Рогов, О. А. Булавченко* 74

Спонтанное образование гидрофторида калия при старении частично дегидрофторированной пленки ПВДФ

В. Е. Живулин, Л. А. Песин, С. Е. Евсюков, Р. Х. Хайранов, Н. С. Деняев 81

Влияние квантового туннелирования на спектр энергии поперечного движения каналированных позитронов в кристалле кремния

В. В. Сыщенко, А. И. Тарновский, В. И. Дроник, А. Ю. Исупов 88

Метод компьютерного моделирования Монте-Карло для решения задачи прохождения частиц через вещество

Н. В. Новиков 94

Комплексное исследование локальной атомной структуры перспективных Ti -содержащих соединений

И. К. Аверкиев, О. Р. Бакиева, В. В. Кривенцов 107

Contents

No. 6, 2023

Spin-Orbit Interactions in Osmium Complexes <i>I. P. Asanov, A. D. Fedorenko, D. B. Vasilchenko, M. A. Grebenkina, A. N. Lavrov, I. V. Korol'kov, V. V. Kriventsov, S. V. Trubina, T. I. Asanova</i>	3
Resonance Effects in Photoemission Spectroscopy of Rare-Earths in Intermetallic Compound $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ <i>E. A. Ponomareva, Yu. V. Korkh, V. I. Grebennikov, E. G. Gerasimov, N. V. Mushnikov, T. V. Kuznetsova</i>	15
Application of Some Techniques Using Synchrotron Radiation to the Study of a Promising Composite Thermoelectric Material $\text{SrTiO}_3\text{--TiO}_2$ <i>A. P. Zavjalov, G. A. Lyubas, M. R. Sharafutdinov, V. V. Kriventsov, D. Yu. Kosyanov</i>	21
Polymethyl Methacrylate with a Molecular Weight of 10^7 g/mol for X-Ray Lithography <i>V. P. Nazmov, A. V. Varand, M. A. Mikhailenko, B. G. Goldenberg, I. Yu. Prosanov, K. B. Gerasimov</i>	27
Modification of the Electronic Structure of Few-Layer Graphene Grown on $\beta\text{-SiC}(001)$ by Neutral Red Dye <i>A. N. Chaika, I. M. Aristova</i>	32
Molybdenum Texture Effect on High Temperature Oxidation Resistance of Cr/Mo-Coated Zr–1Nb Alloy <i>A. V. Abdulmenova, M. S. Syrtanov, E. B. Kashkarov, D. V. Sidelev</i>	39
Effect of Microarc Oxidation Duration on the Characteristics of Thermal Control Coatings on Aluminum Alloy <i>K. A. Anikin, A. A. Zhukov, V. N. Strapolova, A. V. Apelfeld</i>	45
Synthesis and Investigations of Morphology and Structure of Fe_2O_3 Nanocoatings on Porous Al_2O_3 , Obtained by Oxidation of Magnetron Deposited Fe Films <i>R. G. Valeev, A. N. Beltiukov, A. I. Chukavin, M. A. Eremina, V. V. Kriventsov</i>	52
Study of the Physical and Mechanical Properties of Coatings Obtained by Vacuum-Arc Spraying of Ti–B–Si–Ni Cathodes Manufactured Using Self-Propagant High-Temperature Synthesis and Pressing <i>V. M. Savostikov, A. A. Leonov, V. V. Denisov, Yu. A. Denisova, A. B. Skosyrsky, I. A. Shulepov</i>	60
Substitution in the Structure of Hydroxyapatite Doped by Iron Cations at Mechanochemical Synthesis <i>D. D. Isaev, V. V. Kriventsov, S. A. Petrov, V. S. Bystrov, N. V. Bulina</i>	67
OPERANDO X-Ray Diffraction Study of Mn–Ce Catalysts for CO Oxidation <i>Z. S. Vinokurov, T. N. Afonassenko, D. D. Mishchenko, A. A. Saraev, E. E. Aydakov, V. A. Rogov, O. A. Bulavchenko</i>	74
Spontaneous Formation of Potassium Hydrofluoride during Aging of a Partially Dehydrofluorinated PVDF Film <i>V. E. Zhivulin, L. A. Pesin, S. E. Evsyukov, R. Kh. Khairanov, N. S. Denyaev</i>	81
Quantum Tunneling Effect on the Transverse Motion Energy Spectrum for the Channeling Positrons in the Silicon Crystal <i>V. V. Syschenko, A. I. Tarnovsky, V. I. Dronik, A. Yu. Isupov</i>	88
Monte Carlo Computer Simulation Method for Solving the Problem of Particle Passage through Matter <i>N. V. Novikov</i>	94
A Comprehensive Study of the Local Atomic Structure of Promising Ti-Containing Compounds <i>I. K. Averkiev, O. R. Bakieva, V. V. Kriventsov</i>	107

УДК 538.915:546.94:54-77:54.228

СПИН-ОРБИТАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ ОСМИЯ

© 2023 г. И. П. Асанов^a *, А. Д. Федоренко^a, Д. Б. Васильченко^a,
М. А. Гребенкина^a, А. Н. Лавров^a, И. В. Корольков^a, В. В. Кривенцов^b,
С. В. Трубина^a, Т. И. Асанова^a

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

^bФедеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”,
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: asan@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 14.09.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Соединения осмия с электронной конфигурацией $5d^4$ в октаэдрическом окружении соседними атомами привлекают большое внимание в связи с влиянием спин-орбитального взаимодействия на возникновение магнитных свойств в материалах. Спектроскопия XANES дает возможность получать информацию о величине спин-орбитального взаимодействия из измерения отношения интенсивностей линий вблизи краев поглощения. Исследовано влияние спин-орбитального взаимодействия на спектры XANES $OsL_{2,3}$ в соединениях осмия, находящегося в октаэдрическом окружении атомами галогенов. Изучены системы двух типов — изолированные кластеры осмия в комплексных соединениях и соединения $OsCl_4$, содержащие полимерные цепочки Os, соединенного мостиковыми атомами Cl. Измерения магнитной восприимчивости показывают немагнитное основное состояние и ванфлековский парамагнетизм в случае изолированных кластеров и ненулевой магнитный момент во всем интервале температуры в $OsCl_4$. В результате измерений XANES-спектров получены высокие значения отношения интенсивностей линий вблизи краев поглощения OsL_3/L_2 , что связано с сильным влиянием спин-орбитального взаимодействия на электронную структуру. Теоретический анализ XANES-спектров соединений Os с различным составом лигандов и внешнесферных катионов показывает, что электронная структура и магнитные свойства зависят от спин-орбитального взаимодействия, величины расщепления уровней в кристаллическом поле, энергии спаривания электронов и некубических искажений окружения Os.

Ключевые слова: спин-орбитальное взаимодействие, комплексные соединения осмия, спектроскопия рентгеновского поглощения, магнитные свойства, хлорид осмия, октаэдрические комплексы, электронная структура, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, квантовая химия, электронные корреляции.

DOI: 10.31857/S1028096023060043, EDN: DHQHYU

ВВЕДЕНИЕ

Соединения переходных $4d$ - и $5d$ -металлов, которые имеют большую энергию спин-орбитального взаимодействия, сравнимую с величиной внутриатомного спинового спаривания и электронного отталкивания или превосходящую ее, вызывают в настоящее время широкий научный интерес в связи с появлением новых электрических и магнитных свойств: индуцированного спин-орбитальным взаимодействием моттовского перехода металл—диэлектрик, топологических диэлектриков, сверхпроводимости, синглетного магнетизма, делокализации электронной плотности в небольших кластерах [1–3]. Так, в соединениях

иридия был обнаружен моттовский переход [4], в рутенатах — эффективное уменьшение размерности магнитного упорядочения, в смешанных оксидах родия наблюдаются необычные магнитные и электрические свойства. Ведется теоретический и экспериментальный поиск новых соединений и необычных свойств (китаевские магнитные материалы, сверхпроводимость и другие). Чрезвычайно интересной в этом отношении является исследование магнитного состояния в комплексах $4d$ - и $5d$ -металлов с электронной конфигурацией d^4 , находящихся в октаэдрическом окружении соседними атомами и, согласно классическим представлениям, в синглетном состоя-

нии. Сильное спин-орбитальное взаимодействие способно изменить момент и магнитные свойства системы. Несмотря на теоретические предсказания магнетизма в структурах типа “пчелиные соты” с конфигурацией $Os d^3$ и необычной природой магнитного момента в октаэдре осмия с электронной конфигурацией $Os d^4$, где полный момент должен равняться нулю [5, 6], соединения осмия до сих пор остаются мало исследованными. По сравнению с оксидами галогенидные соединения также мало изучены как материалы с сильным спин-орбитальным взаимодействием.

Для понимания и предсказания свойств таких материалов необходимо научиться определять факторы, связанные со спин-орбитальным взаимодействием, влияющие на электронную структуру, и понимать механизм их влияния, что возможно сделать лишь на тщательно подобранных модельных соединениях. Такими соединениями в настоящей работе стали соединения осмия с электронной конфигурацией $Os 5d^4$ в октаэдрическом окружении атомами галогенов. С одной стороны, в комплексных солях типа $(NH_4)_2[OsCl_6]$, $[Me(NH_3)_4][OsCl_6]$ (Me – Pd, Pt), где октаэдры $\{OsCl_6\}^{2-}$ не соединены между собой мостиковыми связями, можно изучить влияние состава катиона ($[Pd(NH_3)_4]$, $[Pt(NH_3)_4]$) (катионный эффект) на спин-орбитальное взаимодействие посредством некубического искажения потенциала окружения Os. Изменение состава лигандов в ряду $(NH_4)_2[OsHal_6]$ (Hal – F, Cl, Br) позволит исследовать влияние степени ковалентности связи осмий–лиганд на спин-орбитальное взаимодействие, электронную структуру и магнитные свойства. С другой стороны, исследовали соединение $OsCl_4$, содержащее в структуре полимерные цепочки, в котором существенное влияние на величину спин-орбитального взаимодействия может оказывать суперобменное взаимодействие между соседними атомами Os.

Основным методом исследования в работе является спектроскопия рентгеновского поглощения XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) вблизи $Os L_{2,3}$ -краев, который в настоящее время оказывается одним из наиболее эффективных методов изучения спин-орбитального взаимодействия. В октаэдрических комплексах энергия спин-орбитального взаимодействия (COB) $E_{COB} = -\zeta\langle LS \rangle / 2S$, где ζ – одноэлектронная константа спин-орбитального взаимодействия, S – спин системы, L – орбитальный момент системы. Для низкоспиновых комплексов Os в конфигурации $5d^4$ $S = 1$. Используя метод XANES, можно измерить среднее значение оператора скалярного произведения $\langle LS \rangle$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Гексахлороосмат (IV) аммония $(NH_4)_2[OsCl_6]$ и гексабromoосмат (IV) аммония $(NH_4)_2[OsBr_6]$ синтезированы по стандартным методикам, описанным в [7]. Синтез гексафтороосмат (IV) калия проводили по оригинальной методике. 300 мг сухой соли $K_2[OsBr_6]$ помещали в тефлоновый стакан емкостью 10 мл и осторожно, по каплям, добавляли трифторид брома до окончания реакции, сопровождающейся интенсивным выделением брома. Стакан накрывали неплотно тефлоновой крышкой и помещали в вакуум-эксикатор, наполненный КОН. Эксикатор осторожно вакуумировали, добиваясь остаточного давления около 10 мм рт. ст. и оставляли при комнатной температуре на одну неделю. После декомпрессии эксикатора в стакан с образовавшимся продуктом (преимущественно $K[OsF_6]$, KF и $K[BrF_4]$) добавляли 3 мл 0.1 М раствора КОН и оставляли полученный желтоватый раствор в холодильной камере ($5^\circ C$) для кристаллизации. Полученный кристаллический осадок $K_2[OsF_6]$ отделяли фильтрованием на пористом стеклянном фильтре (пористость 40), промывали в минимальном объеме ледяной водой и сушили в токе воздуха. Выход составил 150 мг.

Синтез двойных комплексных солей $[Pd(NH_3)_4][OsCl_6]$ и $[Pt(NH_3)_4][OsCl_6]$ проводили по методике [8, 9]. Синтез твердого раствора комплексной соли состава $(NH_4)_2[OsCl_6]_{0.5}[PtCl_6]_{0.5}$ осуществляли по методике [10] из водного раствора солей $K_2[OsCl_6]$ и $K_2[PtCl_6]$, взятых в равных отношениях, с добавлением насыщенного раствора NH_4Cl .

Синтез $OsCl_4$ проводили при высокотемпературном нагревании металлического осмия в токе сухого хлора по процедуре, описанной в [11]. В кварцевый трубчатый проточный реактор помещали лодочку, содержащую 1 г порошка осмия. Реактор закрывали и нагревали до температуры $600^\circ C$, поддерживая постоянный ток хлора около 10 мл/мин (газообразный хлор получали взаимодействием дихлоризоцианурата натрия с концентрированной соляной кислотой, сушили, барботируя через концентрированную серную кислоту, и перед напуском в реактор насыщали парами четыреххлористого углерода при комнатной температуре). Реактор выдерживали при этой температуре 2 ч, поддерживая ток хлора. В холодной зоне конденсировался продукт реакции ($OsCl_4$) в виде пленки с металлическим блеском. Реактор охлаждали, и продукт извлекали с помощью стеклянного шпателя. Выход продукта ~200 мг.

Полученные соединения охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФА образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ($Cu K_\alpha$ -излучение, ли-

нейный детектор LYNXEYE XE-T, область 2θ 5° – 70° , шаг сканирования 0.03° , время накопления 0.5 с). Образцы для исследования готовили следующим образом. Поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана. Полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~ 100 мкм). Индексирование дифрактограмм (качественный РФА) проводили по данным картотеки PDF [12].

РФЭ-спектры измеряли на спектрометре FleXPS (SPECS Surface Nano Analysis GmbH) с энергоанализатором PNOIBOS 150 с 1D детектором DLD. Спектры возбуждали с помощью монохроматического излучения AlK_α . Энергия пропускания энергоанализатора составляла 20 эВ. Вакуум в аналитической камере $\sim 10^{-10}$ мбар. Калибровку энергии связи проводили по линии C1s 285 эВ.

Измерения рентгеновских спектров Os вблизи $L_{2,3}$ -краев поглощения выполнены на станции EXAFS на канале 8 источника ВЭПП-3 (ЦСТИ ИЯФ СО РАН). Спектры поглощения получены при комнатной температуре в режиме “на пропускание”. В качестве контрольного и конечного детекторов использовали ионизационные камеры, заполненные газовой смесью Ar/He и Xe соответственно. Сканирование по энергии проводили с помощью монокристалла Si(111). Параметры накопительного кольца во время измерений: энергия пучка 2 ГэВ, ток 70–140 мА. Поток монохроматического излучения на образце составлял $\sim 2 \times 10^8$ фотон/с/мм². Для проведения измерений образцы прессовали в таблетки с использованием целлюлозы в качестве наполнителя.

В эксперименте измеряли отношение интенсивностей “белых линий” (пик сразу после края поглощения) вблизи OsL_3 - и L_2 -краев поглощения, известное как отношение ветвей распада (BR – branching ratio). Для сравнения соединений, изученных в работе и представленных в литературе, интенсивность белой линии вблизи L_2 -края поглощения Os делили на два; это связано с нормировкой линейного рентгеновского коэффициента поглощения $\mu(E)$ вблизи L_2 -края на единицу в используемой для обработки спектров программе IFFEIT. Интенсивность “белой линии” определяли по методике [13]. Основные формулы, применяемые при анализе интенсивностей “белой линии”: отношение ветвей распада $BR = I(L_3)/I(L_2) = (2 + r)/(1 - r)$. Среднее значение скалярного произведения спина и орбитального момента электрона определяли как $\langle LS \rangle = r n_h$, где $n_h = 6$ – число дырок в $5d$ -оболочке Os. Средняя ошибка измерения BR составляла 0.1.

Магнитные свойства поликристаллических образцов изучали на SQUID-магнетометре MPMS-XL (Quantum Design International) в интервале температур 1.77–300 К и магнитных полях $H = 1$ и 10 кЭ. Для определения парамагнитной составляющей молярной магнитной восприимчивости $\chi_p(T)$ из измеренных значений полной молярной восприимчивости $\chi = M/H$ (M – намагниченность) вычитали вклады ларморовского диамагнетизма χ_d и ферромагнетизма микропримесей χ_f : $\chi_p(T, H) = \chi(T, H) - \chi_d - \chi_f(T, H)$. Температурно-независимый вклад χ_d вычисляли согласно аддитивной схеме Паскаля, при этом учитывали структурные особенности соединения. Для определения эффективного магнитного момента ($\mu_{эфф}$) температурные зависимости $\chi_p(T)$ анализировали с использованием зависимости Кюри–Вейсса, $\chi_p(T) = N_A \mu_{эфф}^2 / 3k_B T$, где N_A и k_B – число Авогадро и постоянная Больцмана соответственно ($\mu_{эфф} = [(3k_B / N_A) \chi_p T]^{1/2}$).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Моделирование XANES-спектров $OsL_{2,3}$ проводили с помощью программы FDMNES [14]. Для всех исследуемых соединений при использовании функций Грина в расчете спектров радиус кластера был равен 10 Å, а при использовании самосогласованного расчета – 7 Å, радиус области самосогласования – 5 Å. Расчеты осуществляли с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия.

Квантово-химические расчеты проводили с помощью программного пакета ORCA 4.2.1 [15]. Для расчета электронной структуры и магнитных свойств применяли метод SA-CASSCF с активным пространством CAS(4,5), базис DKH-def2-TZVPP [16, 17] для хлора и Sapporo-DKH3-TZP для осмия [18]. Скалярные релятивистские эффекты учитывали в приближении DKH [19], динамические корреляции – методом NEVPT2 [20], спин-орбитальные взаимодействия – с помощью QDPT [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллические структуры гексахлороосмата(IV) и гексабromoосмата (IV) аммония $(NH_4)_2[OsCl_6]$ и $(NH_4)_2[OsBr_6]$ представляют собой гранецентрированные кубические плотноупакованные решетки типа $K_2[PtCl_6]$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$, $a = 9.89$ Å для $(NH_4)_2[OsCl_6]$ и 10.38 Å для $(NH_4)_2[OsBr_6]$ [22]). Атомы осмия в октаэдрическом окружении атомами галогенов занимают углы и центры граней куба ячейки, а восемь тетраэдрических катионов NH_4^+ расположены по углам

вписанного в октаэдр $\{\text{OsHal}_6\}^{2-}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) куба. Расстояние $\text{Os}-\text{Cl}$ равно 2.346 Å и $\text{Os}-\text{Br}$ – 2.476 Å. Расстояние $\text{Os}-\text{Os}$ составляет 6.99 и 7.34 Å, а ближайшее расстояние $\text{Hal}-\text{Hal}$ между соседними октаэдрами (угол $\text{Os}-\text{Hal}-\text{Hal} = 135^\circ$) равно 3.67 и 3.83 Å для Cl и Br соответственно. Таким образом, данные соединения можно рассматривать как изолированные кластеры с идеальным кубическим окружением, между которыми отсутствует обменное взаимодействие.

Кристаллическая структура гексафторосматта(IV) калия K_2OsF_6 принадлежит к тригональной системе [23]. В углах параллелепипеда с основанием в виде ромба с углом 60° находятся искаженные октаэдры $\{\text{OsF}_6\}^{2-}$ с углами $\text{F}-\text{Os}-\text{F}$ 86.2° и 93.8° , атомы фтора в лиганде попарно сближаются друг с другом. Третья координационная сфера атомов Os представляет собой антипризму из шести атомов K на расстояниях 3.59 Å. Ближайшее расстояние $\text{Os}-\text{Os}$ равно 4.544 Å (параметр c), расстояния $\text{Os}-\text{F}$ равны 1.936 Å. Расстояния $\text{Os}-\text{Hal}$ закономерно увеличиваются в ряду $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$. Это должно привести, как ожидается, к уменьшению величины спин-орбитального взаимодействия для $5d$ -оболочки Os . Соединение $\text{K}_2[\text{OsF}_6]$ представляет интерес для изучения связи между искажением октаэдрического окружения, составом лигандов и спин-орбитальным взаимодействием в атоме Os .

Характеризация структуры $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ и двойных комплексных солей $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ приведена в [24]. Кристаллические структуры двойных комплексных солей состава $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$, где $\text{Me} = \text{Pd}, \text{Pt}$, описаны в [9, 10]. Они содержат комплексные катионы $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и анионы $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и построены по типу “квадрат-октаэдр”. Кристаллическая структура описывается как ромбически искаженный тип NaCl (пр. гр. Cmca , $Z = 4$). Параметры ячейки $a = 11.625$, $b = 10.98$, $c = 10.3$ Å для $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ и $a = 11.62$, $b = 11.00$, $c = 10.38$ Å для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$. В центре ячейки и посередине ребер расположены слегка искаженные октаэдры $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$: расстояния $\text{Os}-\text{Cl}$ составляют 2.348 и 2.357 Å (четыре расстояния равны 2.35 Å и два 2.3485 Å в комплексе Pd и практически равны 2.3575 Å в комплексе Pt), отклонение углов $\text{Cl}-\text{Os}-\text{Cl}$ от 90° составляет 0.72° и 0.50° в комплексах Pd и Pt соответственно. Катионы $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ расположены в вершинах параллелепипеда и в центрах граней. Расстояния $\text{Os}-\text{Pd}$ равны 5.15, 5.49 и 5.81 Å, а $\text{Os}-\text{Pt}$ – 5.19, 5.50 и 5.81 Å. Расстояния от Os до 12 соседних атомов Os равны 7.53, 7.76 и 8.00 Å для $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ и 7.56, 7.79 и 8.00 Å для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$.

Структура твердого раствора комплексных солей состава $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0.5}[\text{PtCl}_6]_{0.5}$ подробно описана в [24, 25]. Параметры структур кубиче-

ских ячеек $(\text{NH}_4)[\text{OsCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)[\text{PtCl}_6]$ близки. Результаты РФА подтверждают однофазность полученного твердого раствора комплексных солей. В целом кластеры $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$ в двойной комплексной соли можно рассматривать как изолированные и использовать для исследования влияния катионного эффекта на спин-орбитальное взаимодействие [26].

По данным РФА структура свежеприготовленного образца OsCl_4 соответствует низкотемпературной кубической фазе (пр. гр. $P4_132$, $a = 9.95$ Å, PDF 000-22-1201) [27]. Основным структурным мотивом являются бесконечные цепочки октаэдров OsCl_6 , соединенных по ребрам мостиковыми атомами хлора, что можно описать структурной формулой $\text{OsCl}_2\text{Cl}_{4/2}$ [28]. Параметры локальной структуры определяли с помощью EXAFS-спектроскопии (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure) вблизи OsL_3 -края поглощения (табл. 1). Анализ EXAFS-спектра проводили традиционным образом, включающим выделение предкраевой функции, определение края поглощения (E_0), нормировку, вычитание гладкой функции после края и фурье-преобразование в интервале волновых чисел $k = 3.0-11.1$ Å⁻¹. Подгонку EXAFS-спектра осуществляли в R -пространстве в интервале 1.4–3.5 Å с помощью программы Arthemis. Высокотемпературная модификация OsCl_4 [28] была использована в качестве исходной модели, для которой локальную структуру осмия рассчитывали с помощью FEFF6.0. Результаты подгонки представлены в табл. 1. Качество подгонки можно оценить по рис. 1 из совпадения модулей фурье-преобразования экспериментальной (сплошная кривая) и подогнанной (штриховая линия) EXAFS-функций в указанном выше интервале R . Полученные межатомные расстояния $\text{Os}-\text{Cl}$ и $\text{Os}-\text{Os}$ для первой и второй координационных сфер, а также их координационные числа в пределах точности определения указывают на низкотемпературную кубическую модификацию OsCl_4 . В первой координационной сфере осмия находятся два атома хлора $\text{Cl}(1)$ и четыре мостиковых хлора $\text{Cl}(2)$ на расстояниях 2.316 и 2.334 Å. Расстояние между атомами осмия соседних октаэдров составляет 3.37 Å. Тогда расстояние $\text{Cl}(2)-\text{Cl}(2)$ (общее ребро октаэдров) равно 3.24 ± 0.06 Å, что означает искажение квадрата $\{\text{OsCl}(2)_4\}$ – он вытянут вдоль оси $\text{Os}-\text{Os}$. Расстояние $\text{Os}-\text{Os}$ на ~ 0.7 Å больше, чем в металле, но на ~ 0.19 Å короче, чем в высокотемпературной фазе, что, в принципе, не исключает прямое обменное взаимодействие металл–металл. Как отмечается в [28], искажение квадрата $\{\text{OsCl}(2)_4\}$, указывающее на отталкивание между атомами металла и отсутствие их спаривания в цепочке, может свидетельствовать об отсутствии прямого

Таблица 1. Параметры локальной атомной структуры OsCl₄

Параметр	$d, \text{\AA}$	$\sigma^2, \text{\AA}^2$	N	R -фактор
Os–Cl	2.316 ± 0.015	0.0086 ± 0.0007	2	0.019
Os–Cl	2.334 ± 0.008	0.0086 ± 0.0007	4	
Os–Os	3.37 ± 0.04	0.0042 ± 0.0010	2	

Примечание. d – межатомное расстояние, σ^2 – фактор Дебая–Уоллера, R -фактор – качество подгонки, получены при коэффициенте уменьшения амплитуды $S_0^2 = 0.8$ и фиксированных значениях координационных чисел N .

взаимодействия. Тогда основным механизмом спаривания электронов между атомами металла будет суперобменное взаимодействие Os–Cl–Os под углом $\sim 90^\circ$. При хранении OsCl₄ на воздухе появляются дополнительные низкосимметричные фазы, и в дальнейшем происходит окисление образца.

Состав и зарядовое состояние атомов характеризовали методом РФЭС. Значения энергии связи исследованных образцов приведены в табл. 2. Энергия связи металлов в хлоридных комплексах соответствует зарядовым состояниям Os(IV), Pt(II) и Pd(II) соответственно [24, 29]. Изменение состава лиганда приводит к увеличению заряда Os и энергии связи Os4 $f_{7/2}$ в ряду увеличения электроотрицательности Br, Cl, F. В твердом растворе (NH₄)₂[OsCl₆]_{0.5}[PtCl₆]_{0.5} зарядовое состояние атомов металлов Os(IV) и Pt(IV) [30]. Энергия связи N1s в тетраамминном комплексном катионе и аммонийном катионе NH₄⁺ практически не меняется при изменении состава. Энергия связи Cl2 $p_{3/2}$ лигандов Os также практически не изменяется (198.6 эВ). Следует отметить, что в спектре Cl2 p в OsCl₄ появляются два дублета равной интенсивности с энергией связи Cl2 $p_{3/2}$ 198.6 и 199.9 эВ. Этот экспериментальный факт связан с двумя типами атомов хлора в структуре OsCl₄ – концевых Cl(1) и мостиковых Cl(2). Энергия связи Cl2 p зависит от соотношения двух противоположных тенденций: с одной стороны, уменьшается энергия связи с увеличением расстояния металл–Cl (большая степень ионности связи); с другой стороны, мостиковые атомы хлора сильнее связаны с атомами металла, чем концевые [31]. Концевые атомы хлора в OsCl₄ аналогичны атомам хлора в анионах двойной комплексной соли, что позволяет приписать меньшую энергию связи атомам Cl(1), а мостиковым Cl(2) – большую.

На рис. 2 представлены XANES-спектры Os вблизи $L_{2,3}$ -краев поглощения (12386 и 10871 эВ). Интенсивность основной линии за краем поглощения, так называемой “белой линии”, связана с электронными переходами с внутренней Os2 p -оболочки в незанятые Os5 d -состояния. В соответствии с дипольными правилами отбор вклад в OsL₂-край поглощения дают переходы Os2 $p_{1/2}$ → Os5 $d_{3/2}$, в то время как в OsL₃-край, соответственно, переходы Os2 $p_{3/2}$ → Os5 $d_{3/2, 5/2}$. Наиболь-

шие интенсивности белой линии наблюдаются в случаях двойной комплексной соли и твердого раствора, содержащего Pt. В случаях гексахлоросмата аммония и двойной комплексной соли, содержащей Pd, интенсивности практически равны. При замещении лигандов в ряду F, Cl, Br интенсивность “белой линии” значительно уменьшается, что связано с увеличением заселенности Os5 d -состояний при уменьшении электроотрицательности атома лиганда. Наименьшая интенсивность “белой линии” OsL₃ наблюдается в OsCl₄.

Параметры электронной структуры, связанные со спин-орбитальным взаимодействием, приведены в табл. 3. Значения коэффициента BR в комплексах Os значительно больше “стандартного” значения 2 [13] в отсутствие спин-орбитального взаимодействия, а область значений параметра $\langle LS \rangle$ составляет 2.5–3.1 и совпадает с типичными величинами для наиболее известных спин-орбитальных материалов на основе иридов [13], что указывает на значительное влияние спин-орбитального взаимодействия в соединениях Os. При замене лиганда Cl на F или Br значение параметра BR несколько уменьшается, однако с учетом изменения константы спин-орбитального взаимодействия ζ , как показано ниже,

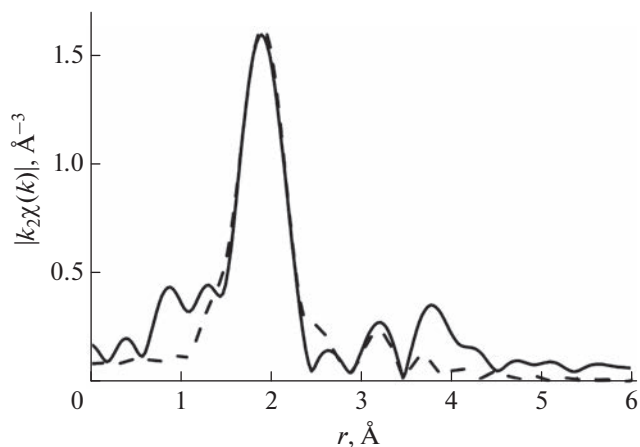


Рис. 1. Модули фурье-преобразований экспериментальной (сплошная линия) и модельной (пунктирная линия) XAFS-функций OsCl₄ в зависимости от межатомного расстояния без учета фазовой поправки.

Таблица 2. Энергия связи атомов (эВ) в комплексах осмия по данным РФЭС

Образец	Os4 $f_{7/2}$	Cl2 $p_{3/2}$	N1 s	Br3 $d_{5/2}$	K2 $p_{3/2}$ F1 s	Pd3 $d_{5/2}$	Pt4 $f_{7/2}$
(NH ₄) ₂ OsCl ₆	53.5	198.7	402.2	—	—	—	—
(NH ₄) ₂ OsBr ₆	52.6	—	402.1	68.6	—	—	—
K ₂ OsF ₆	55.5	—	—	—	293.3 685.3	—	—
(NH ₄) ₂ [OsCl ₆] _{0.5} [PtCl ₆] _{0.5}	53.2	198.6	402.1	—	—	—	75.0
OsCl ₄	53.6	199.9 198.6	—	—	—	—	—
Os	50.7	—	—	—	—	—	—
[Pd(NH ₃) ₄][OsCl ₆] [24]	53.4	198.6	400.0	—	—	338.6	—
[Pt(NH ₃) ₄][OsCl ₆] [29]	53.4	198.6	400.2	—	—	—	73.2
[Pd(NH ₃) ₄][PtCl ₆] [30]	—	198.6	400.0	—	—	338.5	75.1

энергия E_{COB} изменяется в ряду лигандов $F \rightarrow Cl \rightarrow Br$, а в случае хлоридов — $[Pt(NH_3)_4][OsCl_6] \rightarrow [Pd(NH_3)_4][OsCl_6] \rightarrow (NH_4)_2[OsCl_6] \rightarrow OsCl_4$, т.е. влияние спин-орбитального взаимодействия на спектры XANES Os $L_{2,3}$ при замене катиона носит сложный характер.

Наибольшие значения BR обнаружены в двойных комплексных солях осмия с Pd и Pt. Квадратные комплексные катионы $[Pt(NH_3)_4]^{2-}$ и $[Pd(NH_3)_4]^{2-}$ диамагнитны, поскольку ионы металлов Pt(II) и Pd(II) имеют электронную конфигурацию d^8 , при которой все электроны спарены. Поэтому основным механизмом, изменяющим электронное состояние Os в двойной комплексной соли и влияющим на величину спин-орбитального взаимодействия, является катионный эффект, который может проявляться как через образование кова-

лентной связи катиона с лигандами, так и путем деформации октаэдрического окружения Os [26]. В этом отношении большой интерес представляет величина спин-орбитального взаимодействия в OsCl₄, где может возникать суперобменное взаимодействие Os—Cl₂—Os. Как видно из данных табл. 3, в OsCl₄ параметр BR значительно уменьшается, а величина $\langle LS \rangle$ падает в два раза по сравнению с изолированным октаэдрическим комплексом (NH₄)₂[OsCl₆].

Комплексные соединения демонстрируют магнитные свойства, характерные для парамагнетизма Ван Флека (рис. 3) [32]. Парамагнетизм Ван Флека возможен для соединений с нулевым полным моментом ($J = 0$). В этом случае в первом приближении теории возмущений основное состояние атома не парамагнитное. Но при учете

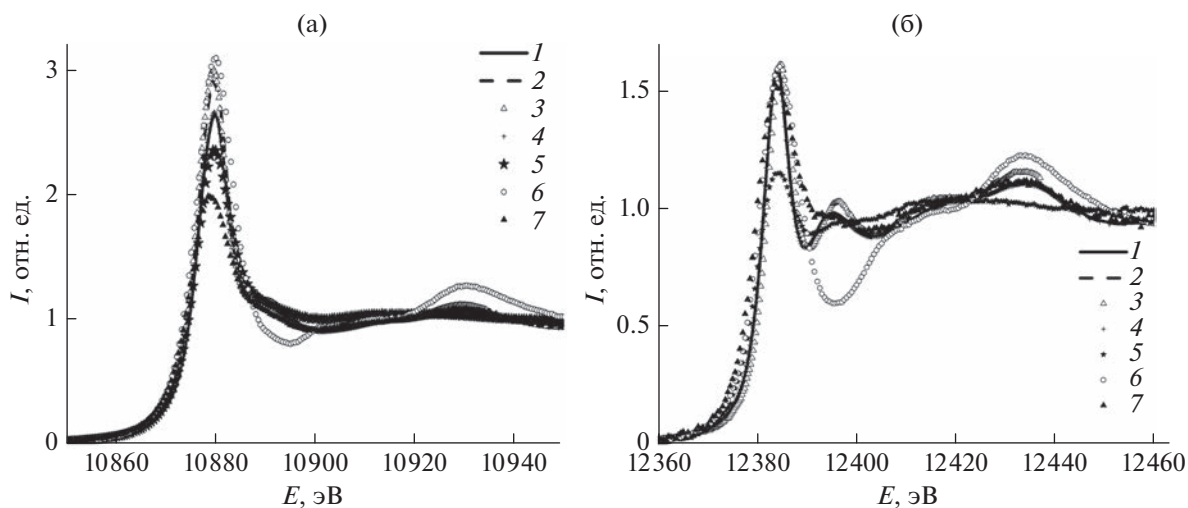


Рис. 2. XANES-спектры вблизи L_3 - (а) и L_2 -краев поглощения Os (б) для соединений: (NH₄)₂[OsCl₆] (1); (NH₄)₂[OsCl₆]_{0.5}[PtCl₆]_{0.5} (2); [Pt(NH₃)₄][OsCl₆] (3); [Pd(NH₃)₄][OsCl₆] (4); (NH₄)₂[OsBr₆] (5); K₂OsF₆ (6); OsCl₄ (7).

Таблица 3. Отношение интенсивностей (BR) OsL_3/L_2 , значение параметра $\langle LS \rangle$ по данным XANES-спектроскопии вблизи $L_{2,3}$ -краев поглощения Os, эффективный магнитный момент при $T = 300$ К в комплексах осмия

Соединение	BR	$\langle LS \rangle$	$\mu_{эф}, \mu_B$
$[Pt(NH_3)_2][OsCl_6]$ [24]	5.1	3.1	2.00
$[Pd(NH_3)_2][OsCl_6]$ [24]	4.6	2.8	1.83
$(NH_4)_2[OsCl_6]$ [24]	4.3	2.6	1.4
$(NH_4)_2[OsCl_6]_{0.5}[PtCl_6]_{0.5}$	4.2	2.5	1.05
$(NH_4)_2[OsBr_6]$	3.9	2.3	1.55
K_2OsF_6	3.9	2.3	1.32
$OsCl_4$	2.8	1.3	1.39

Примечание. Везде число $5d$ -дырок Os $n_h = 6$.

поправок второго порядка к энергии основного состояния магнитная восприимчивость таких атомов состоит из двух не зависящих от температуры вкладов: парамагнитного (положительный) и диамагнитного (отрицательный). Результирующая магнитная восприимчивость парамагнетиков Ван Флека мала и не зависит от температуры [33]. Относительно небольшой рост магнитной восприимчивости при низких температурах может быть связан с присутствием в образцах парамагнитных примесей. Оценка эффективного момента показывает, что появляется примерно один неспаренный электрон на формульную единицу при приближении к комнатной температуре ($\mu_{эфф}(\bar{e}) \approx 1.73 \mu_B$). Как видно из рис. 3, магнитная восприимчивость и магнитный момент при комнатной температуре уменьшаются при переходе от комплекса $(NH_4)_2[OsCl_6]$ к его твердому раствору с гексахлорплатинатом аммония. Это связано с тем, что для Pt(IV) в октаэдрическом окружении соседними атомами все $5d$ -электроны спарены. Однако при переходе от $(NH_4)_2[OsCl_6]$ к двойным комплексным солям магнитная восприимчивость и магнитный момент возрастают в случае Pd и достигают максимального значения в случае Pt. Таким образом, следует отметить, что в октаэдрических хлоридных комплексах Os наблюдается корреляция магнитных свойств и отношения интенсивностей XANES-спектров OsL_3/L_2 , характеризующих спин-орбитальное взаимодействие.

Наблюдается закономерное уменьшение магнитной восприимчивости и магнитного момента и в случае замены лиганда в ряду Br, Cl, F, т.е., как и в случае интенсивности “белой линии”, магнитные свойства коррелируют с заселенностью $Os5d$ -состояний. Наиболее интересные свойства появляются у $OsCl_4$. При низкой температуре возникает значительный эффективный магнитный момент Os (рис. 4б). Большой парамагнитный вклад может быть связан с присутствием ненулевого полного момента осмия ($J \neq 0$). Однако как в

схеме jj -связи (четыре электрона в квартете с $j_{эфф} = 3/2$), так и в схеме ls -связи (электронная конфигурация t_{2g}^4 , $L = 1$, $S = 1$, $J = 0$) полный момент Os должен быть равен нулю. Причины, вызывающие появление магнитного момента в d^4 -системах, представляют большой интерес в современной физике твердого тела [3].

Для исследования параметров электронной структуры были проведены расчеты заряда, магнитного момента и константы спин-орбитального взаимодействия в оптимизированных структурах кластеров $\{OsF_6\}^{2-}$, $\{OsCl_6\}^{2-}$, $\{OsBr_6\}^{2-}$. Результаты приведены в табл. 4. Как и ожидалось, в ряду лигандов Hal = F, Cl, Br происходит увеличение расстояния Os—Hal, что связано с увеличением ионного радиуса и уменьшением степени ионности связи Os—Hal в соответствии с уменьшением электроотрицательности лигандов. Соответственно, уменьшаются константа спин-орбитального взаимодействия и расщепление $5d$ -орбиталей в кристаллическом поле. Следует отметить уменьшение спиновой поляризации Os в этом ряду лигандов, что связано с увеличением заселенности $5d$ -орбиталей с противоположными спинами при переходе F $\rightarrow$ Cl $\rightarrow$ Br. Для учета влияния низколежащих состояний на вклад в магнетизм был проведен расчет температурной зависимости магнитной восприимчивости χ до 300°C в кластерах $\{OsHal_6\}^{2-}$ (Hal = F, Cl, Br) с использованием программы ORCA. Результаты показывают постоянное значение χ для каждого кластера, отвечающее парамагнитному состоянию, порядок следования величин соответствует экспериментальному в комплексах Os. Первым возбужденным состоянием для кластеров будет триплет $J = 1$. По данным расчета с помощью NEVPT2 значения энергии первого возбужденного состояния равны 0.159, 0.007 и 0.004 эВ для $\{OsF_6\}^{2-}$, $\{OsCl_6\}^{2-}$ и $\{OsBr_6\}^{2-}$ соответственно. Однако учет спин-орбитального взаимодействия приводит к сильному повышению энергии этих

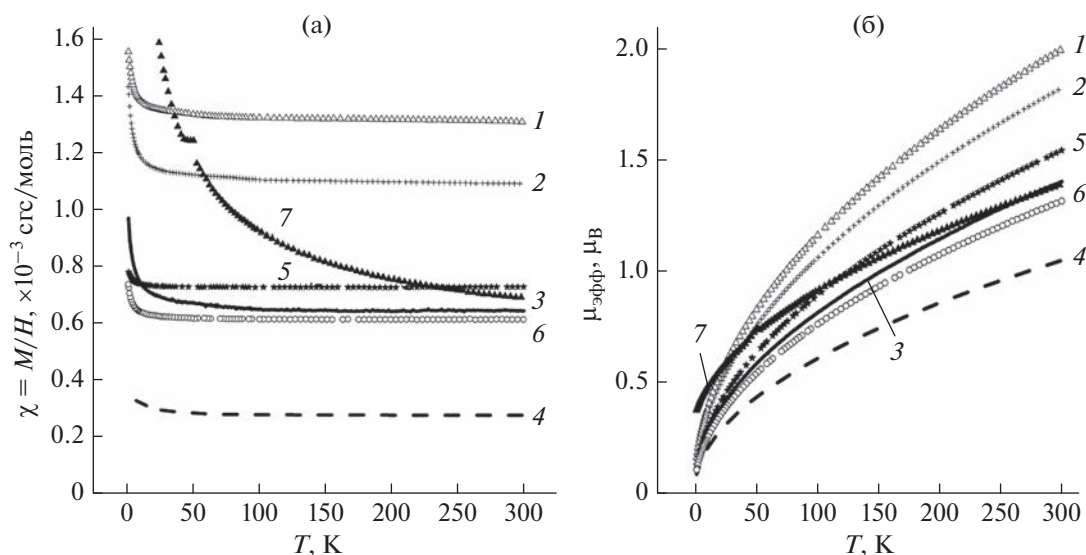


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ , измеренной в магнитном поле $H = 10$ кЭ, (а) и эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ (б) соединений: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ (1); $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ (2); $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ (3); $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0.5}[\text{PtCl}_6]_{0.5}$ (4); $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$ (5); K_2OsF_6 (6); OsCl_4 (7).

состояний до 0.424, 0.396 и 0.381 эВ для $\{\text{OsF}_6\}^{2-}$, $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$ и $\{\text{OsBr}_6\}^{2-}$ соответственно. Заселенность этих состояний при переходе от $\{\text{OsF}_6\}^{2-}$ к $\{\text{OsBr}_6\}^{2-}$ увеличивается в пять раз при 300 К и составляет 7.60×10^{-8} , 2.20×10^{-7} и 4.05×10^{-7} соответственно. Таким образом, спин-орбитальное взаимодействие непосредственно определяет положение высоколежащего магнитного состояния и, следовательно, его заселенность при комнатной температуре, что существенно меняет магнитные характеристики ванфлековского магнетизма кластеров. Другим фактором, влияющим на электронную структуру кластеров и их магнитные характеристики, может быть образование химической связи лиганд–катион, в результате которого изменяется заселенность $5d^4$ -орбиталей [34]. Такое взаимодействие можно заметить. Например, в результате расчета при переходе от изоли-

рованного кластера $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$ к кластеру с прямым учетом внешнесферных катионов $(\text{NH}_4)^+$ установлено, что величина расщепления уровней кристаллическим полем увеличивается на 0.25 эВ.

Ситуация значительно отличается в случае OsCl_4 . Становятся значительными эффекты спаривания соседних атомов Os. При суперобменном взаимодействии происходит расщепление возбужденного триплетного состояния, которое в результате может иметь более низкую энергию, что приводит к так называемому “экситонному магнетизму” [6].

Моделирование спектров Os вблизи $L_{2,3}$ -краев поглощения с помощью программы FDMNES [14] проводили для ряда выбранных структур с целью выяснить влияние спин-орбитального взаимодействия на форму XANES-спектров $\text{Os}_{L_{2,3}}$. Для соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ (октаэдрическое

Таблица 4. Оптимизированные межатомные расстояния Os–Hal (R), заряд Милликена атомов (q) и заселенность Os, константа спин-орбитального взаимодействия (ζ), расщепление уровней в кристаллическом поле (Δ), спиновая плотность Os ($\rho_\alpha - \rho_\beta$), магнитная восприимчивость (χ) в кластерах $\{\text{OsHal}_6\}^{2-}$ (Hal = F, Cl, Br)

Кластер	$R, \text{\AA}$	$q, \text{\AA}$					$\zeta, \text{эВ}$	$\Delta, \text{эВ}$	$\rho_\alpha - \rho_\beta$	$\chi, 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$
		Os				Hal				
		q	$6s$	$6p$	$5d$					
OsF_6^{2-}	1.94	2.47	0.26	0.39	4.88	0.74	0.438	4.18	1.77	6.64
OsCl_6^{2-}	2.38	1.79	0.40	0.53	5.28	0.63	0.373	3.43	1.56	7.71
OsBr_6^{2-}	2.54	0.48	0.45	1.08	5.99	0.41	0.336	3.25	1.49	8.28

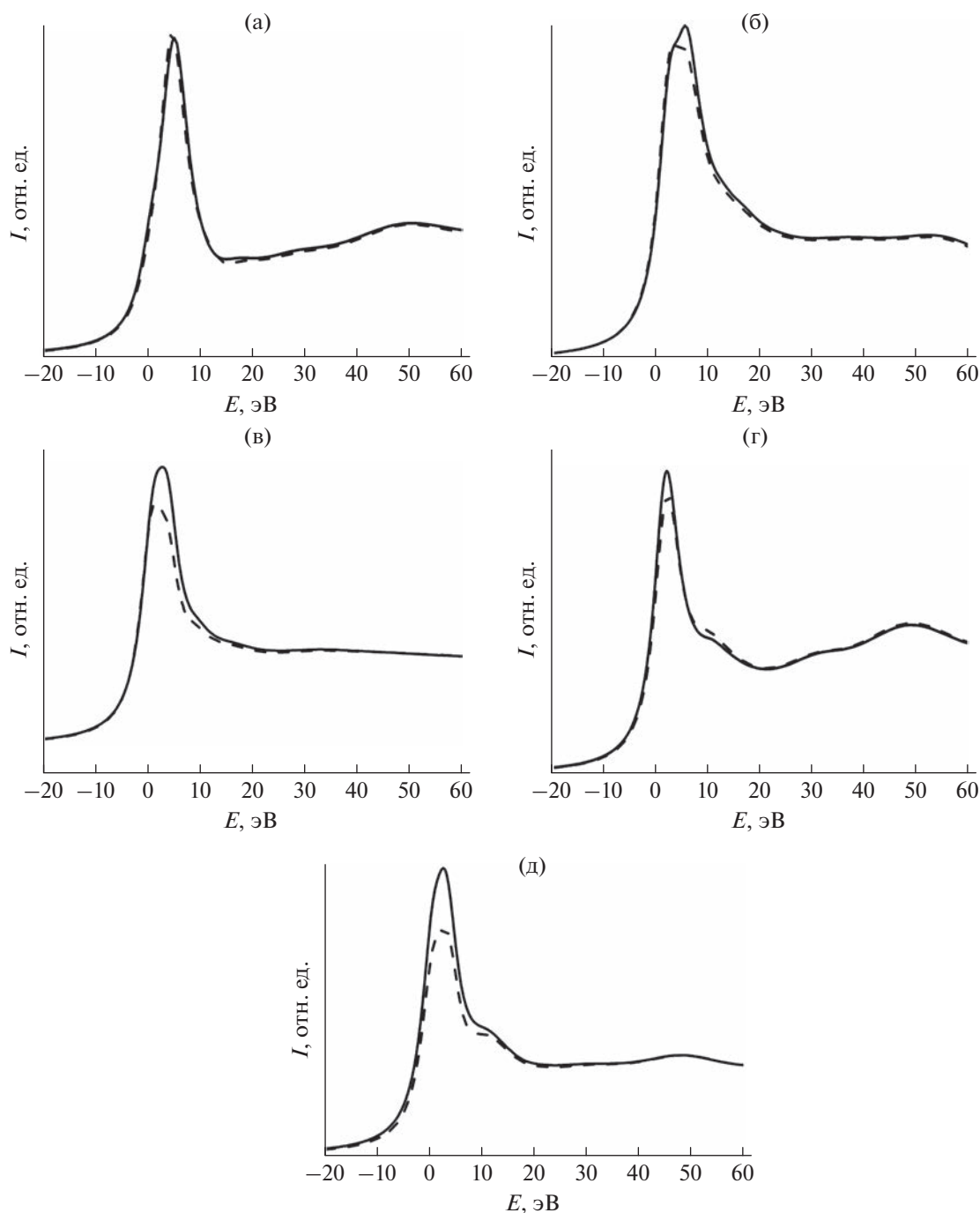


Рис. 4. Моделирование XANES-спектров Os вблизи L_3 -края поглощения с учетом (сплошная линия) и без учета (штриховая линия) спин-орбитального взаимодействия для соединений: а – $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$; б – $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$; в – $\text{K}_2[\text{OsF}_6]$; г – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$; д – OsCl_4 . Расчет энергии ведется относительно положения L_3 -края поглощения Os.

окружение Os соседними атомами) были протестированы различные параметры расчета: размер кластера, размер области самосогласования, влияние релятивистских поправок и энергии корреляции, учет квадрупольных эффектов и теории зависящего от времени функционала плотности (TDDFT). Установлено, что квадрупольные по-

правки и учет электронной корреляции с применением параметра U Хаббарда во всем диапазоне значений энергии 0.35–11 эВ, встречающихся в литературе (что соответствует неэкранированному кулоновскому интегралу для $\text{Os}5d$), не оказывает заметного влияния на форму спектров. Наиболее оптимальным для моделирования спектров

оказывается использование функции Грина, приближения TDDFT и релятивистских поправок с учетом спин-орбитального взаимодействия. Установлено, что наибольшее влияние на форму спектров оказывает учет спин-орбитального взаимодействия. Во всех случаях при его учете интенсивность “белой линии” вблизи L_3 -края поглощения возрастает и, наоборот, уменьшается вблизи L_2 -края. На рис. 4 приведены спектры Os вблизи L_3 -края с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия. Площадь под L_3 -линией при учете взаимодействия составляет относительно исходной (без учета взаимодействия) 1.02, 1.02, 1.02, 1.08, 1.14 в случае $K_2[OsF_6]$, $(NH_4)_2[OsCl_6]$, $[Pd(NH_3)_4][OsCl_6]$, $(NH_4)_2[OsBr_6]$, $OsCl_4$ соответственно. Сильное кристаллическое поле перепутывает различные LS -мультиплеты, а учет спин-орбитального взаимодействия приводит к перераспределению состояний t_{2g} и e_g и, соответственно, состояний $5d_{3/2}$ и $5d_{5/2}$. Увеличение интенсивности вблизи L_3 -края указывает на уменьшение заселенности $5d_{5/2}$ -состояний при включении спин-орбитального взаимодействия. Величину эффекта можно связать с энергией взаимодействия, описываемой отношением $E_{сов} = \zeta/2\langle LS \rangle$. Используя для оценки значения ζ для кластеров $\{OsHal_6\}^{2-}$ из табл. 3, получаем соответствующие значения $E_{сов}$ 0.50, 0.48, 0.52, 0.39 и 0.24 эВ. Таким образом, имеется качественная зависимость между энергией спин-орбитального взаимодействия и перераспределением интенсивности вблизи L_3 -края.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комплексы осмия относятся к системам с сильным кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием $\Delta > U \approx E_{сов}$, где $\Delta \approx 3$ эВ — расщепление уровней кристаллическим полем, $U \sim 0.3$ – 2 эВ — энергия межэлектронного отталкивания, $E_{сов} \sim 0.3$ – 0.5 эВ — энергия спин-орбитального взаимодействия; $\Delta > 3J_H$, где J_H — энергия спаривания электронов (интеграл Хунда), что означает низкоспиновое состояние комплексов. Однако величины параметров U , $E_{сов}$, J_H близки, что приводит к их совместному влиянию на электронную структуру комплексов Os.

В [24] для объяснения высоких экспериментальных значений BR были использованы результаты модельного расчета [35] электронной структуры $5d$ -систем в кристалле (октаэдрическое окружение) с учетом низкоспинового состояния и электронных корреляций. Было показано, что в кубическом кристаллическом поле под влиянием спин-орбитального взаимодействия наряду с расщеплением t_{2g} -орбиталей дополнительно происходит смешивание орбиталей e_g и t_{2g} ($j_{эфф} =$

$= 3/2$), что приводит к значительному перераспределению заселенностей и изменению спинового состояния системы. Важным следствием этого факта является изменение величины $\langle LS \rangle$ в зависимости от константы спин-орбитального взаимодействия ζ и величины расщепления уровней в кристаллическом поле Δ :

$$\langle LS \rangle = 2 + 4 \times 3\zeta / (\zeta/2 + \Delta), \quad (1)$$

где первое слагаемое $2 = 4 \times 0.5$ — вклад четырех электронов на t_{2g} -орбитали в одноэлектронном приближении, второе слагаемое — поправка на смешивание t_{2g} - и e_g -орбиталей. Подстановка значений ζ и Δ из табл. 4 дает несколько завышенные средние значения скалярного произведения $\langle LS \rangle \sim 3.3$. Коэффициент смешивания e_g - и t_{2g} -состояний, найденный по формуле $(3/2)^{1/2}\zeta/(\zeta/2 + \Delta)$ [35], составляет 13%. Величина $\langle LS \rangle$, оцененная по формуле (1), не учитывает электронные корреляции в Os. Учет отталкивания и спаривания электронов, проведенный в [34], показывает, что увеличение энергии спаривания от 0.1 до 0.7 эВ приводит к уменьшению значения $\langle LS \rangle$ на ~ 0.5 , что хорошо совпадает с экспериментальными данными. Следует отметить, что при дальнейшем увеличении энергии спаривания реализуется переход в высокоспиновое состояние и значительно изменяется энергия спин-орбитального взаимодействия. Такой эффект может наблюдаться в $OsCl_4$. Таким образом, уже с помощью модельных оценок удастся показать, что в комплексах галогенидов Os значительное влияние на электронную структуру оказывают эффекты спин-орбитального взаимодействия и электронной корреляции, которые можно исследовать с помощью XANES-спектров Os вблизи $L_{2,3}$ -краев поглощения. В случае $OsCl_4$ помимо влияния спин-орбитального взаимодействия и электронных корреляций необходимо проводить расчет, учитывающий суперобменное взаимодействие ионов Os через мостиковые атомы хлора и искажение октаэдрической структуры. Искажение кубического окружения кластеров, приводящее к расщеплению t_{2g} -орбиталей, и включение возбужденных состояний с ненулевым полным моментом в конечном итоге может быть причиной появления ненулевого магнитного момента Os.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом XANES-спектроскопии Os вблизи $L_{2,3}$ -края поглощения изучено влияние спин-орбитального взаимодействия на соединения осмия с электронной конфигурацией $5d^4$ в октаэдрическом окружении атомов галогенов. Изучены системы двух типов — изолированные октаэдрические кластеры и $OsCl_4$, содержащий полимерные цепочки с мостиковыми атомами хлора. Соединения первого типа представляют собой ком-

плексные соли осмия и двойные комплексные соли. Магнитная восприимчивость в изолированных кластерах соответствует ванфлековскому парамагнитному состоянию. Показано, что магнитный момент изменяется в зависимости от состава и коррелирует со средним значением скалярного произведения $\langle \mathbf{LS} \rangle$, определенным методом XANES-спектроскопии (табл. 3). При моделировании XANES-спектров наибольшее влияние на интенсивность $\text{Os}L_{2,3}$ -линий оказывает спин-орбитальное взаимодействие. Изменение величины параметра $\langle \mathbf{LS} \rangle$ определяется эффектом перемешивания t_{2g} - и e_g -орбиталей при включении спин-орбитального взаимодействия. Включение спин-орбитального взаимодействия, искажение кубической симметрии окружения Os при введении комплексных катионов и учет суперобменного взаимодействия атомов Os через мостиковые атомы Cl приводят к примешиванию возбужденных состояний с ненулевым полным моментом и, в конечном счете, к появлению магнитного момента в системе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в ИНХ СО РАН при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-22-00683) с использованием оборудования ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН и ресурсов ЦКП “Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН” при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 121031700314-5).

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martins C., Aichhorn M., Biermann S.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 263001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa648f>
2. *Gofryd D., Paerschke E.M., Chaloupka J., Oles A.M., Wohlfeld K.* // Phys. Rev. Res. 2020. V. 2. P. 013353. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.013353>
3. *Khomskii D.I., Streltsov S.V.* // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 2992. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00579>
4. *Kim B.J., Jin H., Moon S.J., Kim J.-Y., Park B.-G., Leem C.S., Yu J., Noh T.W., Kim C., Oh S.-J., Park J.-H., Durairaj V., Cao G., Rotenberg E.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 076402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.076402>
5. *Jackeli G., Khaliullin G.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 017205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.017205>
6. *Khaliullin G.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. P. 197201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.197201>
7. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник / Ред. Черняев И.И. М.: Наука, 1964. 340 с.
8. *Громилов С.А., Корнев С.В., Храненко С.П., Алексеев В.И.* // ЖСХ. 1997. Т. 38. № 1. С. 120. <https://doi.org/10.1007/BF02768813>
9. *Губанов А.И., Корнев С.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Венедиктов А.Б.* // ЖСХ. 2000. Т. 41. № 2. С. 417. <https://doi.org/10.1007/BF02741603>
10. *Корольков И.В., Губанов А.И., Юсенко К.В., Байдина И.А., Громилов С.А.* // ЖСХ. 2007. Т. 48. № 3. С. 530. <https://doi.org/10.1007/s10947-007-0073-1>
11. *Колбин Н.И., Семенов И.Н., Шутлов Ю.М.* // ЖНХ. 1963. Т. 8. № 11. С. 2422.
12. Powder Diffraction File (2022) International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.
13. *Clancy J.P., Chen N., Kim C.Y., Chen W.F., Plumb K.W., Jeon B.C., Noh T.W., Kim Y.-J.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 195131. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.195131>
14. *Bunau O., Joly Y.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 345501. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/34/345501>
15. *Neese F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. P. e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
16. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297. <https://doi.org/10.1039/B508541A>
17. *Stoychev G.L., Auer A.A., Neese F.* // J. Chem. Theory Comput. 2017. V. 13. P. 554. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b01041>
18. *Noro T., Sekiya M., Koga T.* // Theo. Chem. Acc. 2013. V. 132. P. 1363. <https://doi.org/10.1007/s00214-013-1363-7>
19. *Hess B.A.* // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. P. 3742. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.33.3742>
20. *Angeli C., Cimiraglia R., Malrieu J.-P.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 350. P. 297. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01303-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01303-3)
21. *Ganyushin D., Neese F.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. P. 104113. <https://doi.org/10.1063/1.4793736>
22. *Kohlmann H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2022. V. 648. P. e202100375. <https://doi.org/10.1002/zaac.202100375>
23. *Iyev S.I., Malin A.V., Karttunen A.J., Ostvald R.V., Kraus F.* // J. Fluorine Chem. 2019. V. 218. P. 11. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.11.010>
24. *Asanova T.I., Asanov I.P., Yussenko K.V., La Fontaine C., Gerasimov E.Yu., Zadesenets A.V., Korenev S.V.* // Mat. Res. Bull. 2021. V. 144. P. 111511. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111511>
25. *Громилов С.А., Шубин Ю.В., Губанов А.И., Максимовский Е.А., Корнев С.В.* // ЖСХ. 2009. Т. 50. № 6. С. 1174. <https://doi.org/10.1007/s10947-009-0164-2>
26. *Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А.* ЯМР в неорганических фторидах, структура и химическая связь. М.: Атомиздат, 1978. 208 с.
27. *Machmer P.* // Z. Naturforsch. B. 1969. V. 24. P. 200. <https://doi.org/10.1515/znbb-1969-0209>

28. Cotton F.A., Rice C.E. // *Inorg. Chem.* 1977. V. 16. P. 1865.
<https://doi.org/10.1021/ic50174a008>
29. Асанова Т.И., Асанов И.П., Ким М.-Г., Коренев С.В. // *ЖСХ.* 2017. Т. 58. № 5. С. 936.
<https://doi.org/10.1134/S0022476617050079>
30. Asanova T., Asanov I., Zadesenets A., Filatov E., Plyusnin P., Gerasimov E., Korenev S. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 123. P. 1183.
<https://doi.org/10.1007/s10973-015-5002-5>
31. Nefedov V.I. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phen.* 1977. V. 12. P. 459.
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(77\)85097-4](https://doi.org/10.1016/0368-2048(77)85097-4)
32. Falconer W.E., Disalvo F.J., Griffiths J.E., Stevie F.A., Sunder W.A., Vasile M.J. // *J. Fluor. Chem.* 1975. V. 6. № 6. P. 499.
<https://doi.org/10.1002/chin.197604027>
33. Blundell S. *Magnetism in Condensed Matter.* Oxford: Oxford University Press, 2001. 238 p.
34. Paramakanti A., Singh D.J., Yuan B., Casa D., Said A., Kim Y.-J., Christianson A.D. // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. P. 235119.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.235119>
35. Stamokostas G.L., Fiete G.A. // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. P. 085150.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.085150>

Spin-Orbit Interactions in Osmium Complexes

I. P. Asanov^{1, *}, A. D. Fedorenko¹, D. B. Vasilchenko¹, M. A. Grebenkina¹, A. N. Lavrov¹,
I. V. Korol'kov¹, V. V. Kriventsov², S. V. Trubina¹, T. I. Asanova¹

¹*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: asan@niic.nsc.ru

Osmium compounds with the $Os5d^4$ electron configuration and an octahedral environment of neighboring atoms attract much attention due to the influence of the spin-orbit interaction on the appearance of magnetic properties in materials. XANES spectroscopy makes it possible to obtain information about the magnitude of the spin-orbit interaction from measuring the intensity ratio of lines near the absorption edges. The influence of the spin-orbit interaction on the XANES $OsL_{2,3}$ spectra in osmium compounds having an octahedral halogen environment of osmium atoms has been studied. Two types of systems have been investigated: isolated osmium clusters in complex compounds and $OsCl_4$ compound containing polymeric chains of Os connected by bridging Cl atoms. Magnetic susceptibility measurements show a non-magnetic ground state and Van Vleck paramagnetism in the case of isolated clusters and a non-zero magnetic moment over the entire temperature range in $OsCl_4$. As a result of measurements of the XANES spectra, high values of the line intensity ratio near the OsL_3/L_2 absorption edges have been obtained, which is associated with a strong influence of the spin-orbit interaction on the electronic structure. Theoretical analysis of the XANES spectra of Os compounds with different ligands and outer-sphere cations shows that the electronic structure and magnetic properties depend on the spin-orbit interaction, the crystal field splitting, the electron pairing energy, and non-cubic distortions of the Os environment.

Keywords: spin-orbit interaction, osmium complex compounds, X-ray absorption spectroscopy, magnetic properties, osmium chloride, octahedral complexes, electronic structure, X-ray photoelectron spectroscopy, quantum chemistry, electron correlations.

УДК 538.971

РЕЗОНАНСНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ФОТОЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$

© 2023 г. Е. А. Пономарева^{а, *}, Ю. В. Корх^а, В. И. Гребенников^{а, б},
Е. Г. Герасимов^{а, с}, Н. В. Мушников^{а, с}, Т. В. Кузнецова^{а, с, **}

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

^бУральский государственный университет путей сообщения,
Екатеринбург, 620034 Россия

^сУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, 620002 Россия

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

**e-mail: kuznetsova@ifmlrs.uran.ru

Поступила в редакцию 17.09.2022 г.

После доработки 25.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Проведено исследование электронной структуры редкоземельного интерметаллида $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии с использованием синхротронного излучения, установлены закономерности ее формирования при частичном замещении атомов лантана тербием. Проанализирована зависимость формы спектров валентных полос от энергии фотонов вблизи краев поглощения внутренних уровней марганца, лантана и тербия. Изучены процессы прямого и двухступенчатого рождения фотоэлектронов, упругого и неупругого каналов распада этих состояний с испусканием высокоэнергетических электронов за счет внутриатомного кулоновского взаимодействия. По формам спектров определены преобладающие механизмы распада возбужденных состояний исследуемых компонентов. Для редкоземельных атомов наиболее вероятен упругий канал распада возбужденного состояния, а для марганца — неупругий, с образованием второй дырки в валентной полосе с последующим усилением фотоэмиссии. При возбуждении фотоэмиссии вблизи M_5 -края поглощения тербия вклад в валентную полосу вносят $4f$ -состояния тербия. При возбуждении фотоэмиссии вблизи L_3 -края поглощения марганца основной вклад в валентную полосу вносят $3d$ -состояния марганца, с ростом энергии фотонов в области после резонанса возникает оже-канал распада возбужденного состояния, проявляющегося в виде сдвига максимума интенсивности в сторону увеличения энергии связи. Особенности топографии и магнитной доменной структуры поверхности соединения $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ исследованы методами атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии при комнатной температуре.

Ключевые слова: резонансная фотоэмиссионная спектроскопия, слоистые редкоземельные интерметаллиды, электронная структура, валентная полоса, упругий канал распада, неупругий канал распада, магнитно-силовая микроскопия, магнитная доменная структура.

DOI: 10.31857/S1028096023060134, EDN: DKLCRD

ВВЕДЕНИЕ

Тройные редкоземельные интерметаллиды RT_2X_2 (где R — редкоземельный элемент, T — переходный металл и $X = \text{Si, Ge}$) представляют интерес для исследований из-за своих уникальных магнитных свойств и особенностей электронной структуры [1–5]. Большая магнитострикция и гигантский магнитокалорический эффект позволяют рассматривать такие соединения как перспективные функциональные материалы [6–9]. Такие

особенности возникают из-за стабильных пустых или частично заполненных $4f$ -оболочек редкоземельных элементов [10–12]. Ионы редкоземельных металлов способны иметь разное валентное состояние в зависимости от соединения, что приводит к изменению их свойств. Добавление третьего элемента к соединениям с марганцем (RMn_2) влияет на параметры кристаллической решетки и межатомные расстояния. Поэтому изучение семейства тройных интерметаллидов имеет большое значение. Среди интерметаллидов выделяет-

ся группа соединений RMn_2Si_2 , обладающих слоистой тетрагональной структурой типа $ThCr_2Si_2$ (пространственная группа $I4/mmm$). Магнитный момент и обменные взаимодействия марганца, входящего в состав таких соединений, сильно зависят от расстояния между его атомами, расположенными в атомных слоях, чередующихся вдоль оси c в определенной последовательности: $-Mn-Si-R-Si-Mn-$. Расстояния между слоями $Mn-Mn$, в зависимости от выбора редкоземельного элемента (R), уменьшаются, что приводит к увеличению обменных взаимодействий $R-Mn$ и $R-R$, тем самым влияя на магнитные свойства соединения. Следовательно, каждое соединение из этой группы обладает уникальной магнитной структурой [13, 14]. Соединение $LaMn_2Si_2$ с хорошо изученными магнитными свойствами [15, 16], обладает ферромагнитным ($T < T_c$) или антиферромагнитным ($T > T_c$) упорядочением в зависимости от температуры. Электронная структура $LaMn_2Si_2$ была исследована ранее методом рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии [17], в работе обсуждали степень локализации $3d$ -электронов Mn в валентной полосе, величину локального магнитного момента в кристаллографической позиции марганца, а также проводили сравнение теоретического расчета вклада состояний марганца в валентную полосу с экспериментом. Недавно в нашей работе [18] были исследованы соединения $LaMn_2Si_2$ и $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$ методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Установлены основные закономерности формирования электронной структуры $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$ при частичном замещении атомов лантана на самарий. Показано наличие сложной магнитной доменной структуры в соединении $LaMn_2Si_2$ и при частичном замещении лантана на самарий.

Наибольший интерес в тройных интерметаллидах с лантаном представляет исследование $4f$ -состояний La , а также их вклада в валентную полосу. При замещении лантана другим редкоземельным металлом происходит не только перераспределение вкладов и плотностей состояний в валентной полосе, но и изменение магнитных свойств, связанное с увеличением $R-R$ обменных взаимодействий.

Метод магнитно-силовой микроскопии (МСМ) [19, 20] позволяет бесконтактным способом визуализировать и изучить влияние замещения лантана атомами тербия в системе $LaMn_2Si_2$ на поверхностную магнитную доменную структуру исследуемых образцов.

Целью настоящей работы являлось исследование электронных состояний элементов, входящих в состав интерметаллида $La_{0.73}Tb_{0.27}Mn_2Si_2$, методом резонансной фотоэмиссионной спек-

троскопии с использованием синхротронного излучения, определение вкладов элементов в валентную полосу и проведение сравнительного анализа с результатами изучения аналогичных характеристик $LaMn_2Si_2$, ранее опубликованными в [18]. Выбранный метод позволяет исследовать локализацию $4f$ -состояний в валентной полосе, что в свою очередь определяет характер магнитных свойств редкоземельных интерметаллидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Редкоземельный интерметаллид $La_{0.73}Tb_{0.27}Mn_2Si_2$ был синтезирован методом индукционной плавки в атмосфере аргона с последующим отжигом в вакууме при $T = 900^\circ C$ в течение 1 недели. Чистые исходные компоненты использовали с избытком, не превышающим 3%, для минимизации испарений летучих соединений в процессе изготовления сплава. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 с монохроматизированным излучением CrK_α . По результатам рентгеновского фазового анализа, образец являлся однофазным и при кристаллизации образовал слоистую структуру типа $ThCr_2Si_2$, о чем подробно было изложено ранее в [7].

Измерение резонансных фотоэмиссионных спектров исследуемого соединения осуществлено в Российско-Германской лаборатории (RGLB) на синхротронном источнике BESSY II в Центре им. Гельмгольца (Берлин, Германия). Применение поверхностно-чувствительного метода требует тщательной подготовки поверхности перед измерениями, поэтому образец скалывали в подготовительной камере в условиях сверхвысокого вакуума. Чистота поверхности скола контролировали получением фотоэмиссионного спектра $O 1s$ и вклада углерода в обзорный спектр образца, снятый до и после резонансных спектров. Энергетическое разрешение в зависимости от выбора дифракционной решетки и желаемого диапазона энергий варьировалось и составляло ≈ 0.2 эВ. Давление в основной камере в ходе эксперимента было около 2×10^{-10} Торр, все измерения проводили при комнатной температуре.

Исследование поверхности и ее локальных магнитных свойств проводили методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и МСМ с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Next при температуре $20^\circ C$ и влажности 20–25%. Для визуализации магнитной структуры поверхности образцов использовали специальные кремниевые кантилеверы с хромокобальтовым покрытием, силовой константой 1–5 Н/м, радиус кривизны острия которых составлял менее 30 нм. Резонансная частота колебания кантилеверов составляла 75 кГц. МСМ-изображение распределения z -составляющей градиента магнитных сил по поверх-

ности образца формировали с помощью регистрации изменений фазы колебаний магнитного зонда высокочувствительным двухпроходным методом. На первом проходе с помощью полуконтактной методики определяли рельеф сканируемой “строки”. На втором проходе расстояние между зондовым датчиком и поверхностью в каждой точке поддерживалось постоянным, чтобы исключить влияние рельефа поверхности (в данном эксперименте $dz = 300$ нм). Неоднородность магнитных сил, действующих на зонд со стороны образца, приводит к притяжению и отталкиванию магнитного зонда от различных полюсов магнитных доменов на поверхности образца, что вызывает изменение резонансной частоты, а, следовательно, и сдвиг фазы колебаний кантилевера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование поверхности образца высокоразрешающими методами ACM и MCM позволило выявить особенности магнитной доменной структуры образца $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$. На рис. 1а приведено АСМ-изображение поверхности образца, демонстрирующее крупномасштабные особенности рельефа. На МСМ-изображении (рис. 1б) видна сложная неоднородная магнитная структура, не связанная с рельефом образца. Светлый цвет соответствует более высоким значениям сдвига фазы МСМ-сигнала и указывает на области с более высокой намагниченностью. Из рис. 1б видно, что для $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, являющегося ферромагнетиком при комнатной температуре, характерно наличие на поверхности полосовых доменов шириной около 8–10 мкм, что отличается от выраженной лабиринтной магнитной доменной структуры с шириной доменов около 5 мкм, визуализированной в соединении LaMn_2Si_2 [18]. Результаты применения метода МСМ показали, что замещение лантана атомами тербия в системе LaMn_2Si_2 приводит к изменению типа поверхностной магнитной доменной структуры, уменьшению плотности магнитных доменов в $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ по сравнению с LaMn_2Si_2 . Кроме того, размах значений сдвига фаз МСМ-сигнала для $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ составляет не более 1.5° – 2.0° что почти в два раза меньше, чем сдвиги фазы МСМ-сигнала около 4.0° – 5.0° , задетектированные на поверхности LaMn_2Si_2 [18]. Меньший сдвиг фаз характеризует снижение уровня магнитного контраста для соединения $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, что связано с изменением обменных взаимодействий Mn – Mn в пределах одного слоя при замещении лантана атомами тербия. Однако наличие сложной доменной структуры как в соединении $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, так и в соединении LaMn_2Si_2 , подтверждает существование сильной одноосной магнитной анизотропии в марганцевой подрешетке [18].

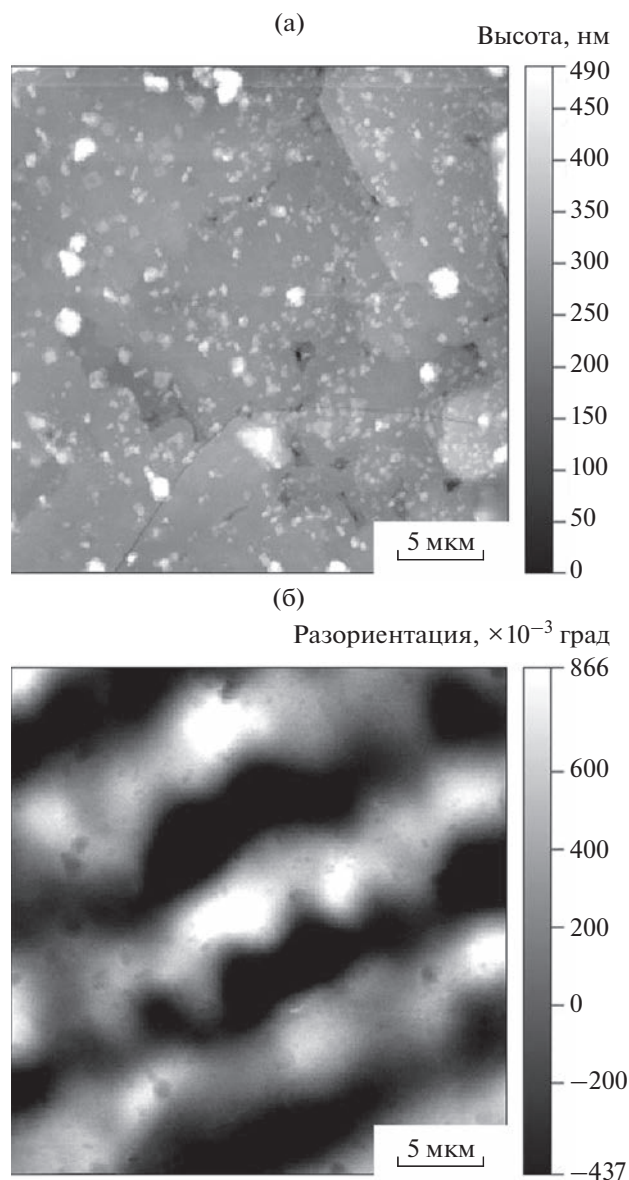


Рис. 1. Результат топографии (а) и МСМ-изображение поверхности $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ (б), полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа при комнатной температуре. Размер изображений 30×30 мкм.

На рис. 2 представлены результаты исследований электронных состояний $\text{La } 3d$ и $\text{Tb } 3d$ на поверхности соединения $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Полученные спектры регистрировали при энергиях фотонов, соответствующих резонансному режиму и за его пределами. При возбуждении $3d$ -уровня лантана резонанс наблюдается при энергии фотонов $h\nu = 836$ эВ (рис. 2а), что соответствует максимуму M_5 -края поглощения лантана. В валентной полосе присутствуют вклады от $5d$ -состояний лантана в виде максимумов с энергиями

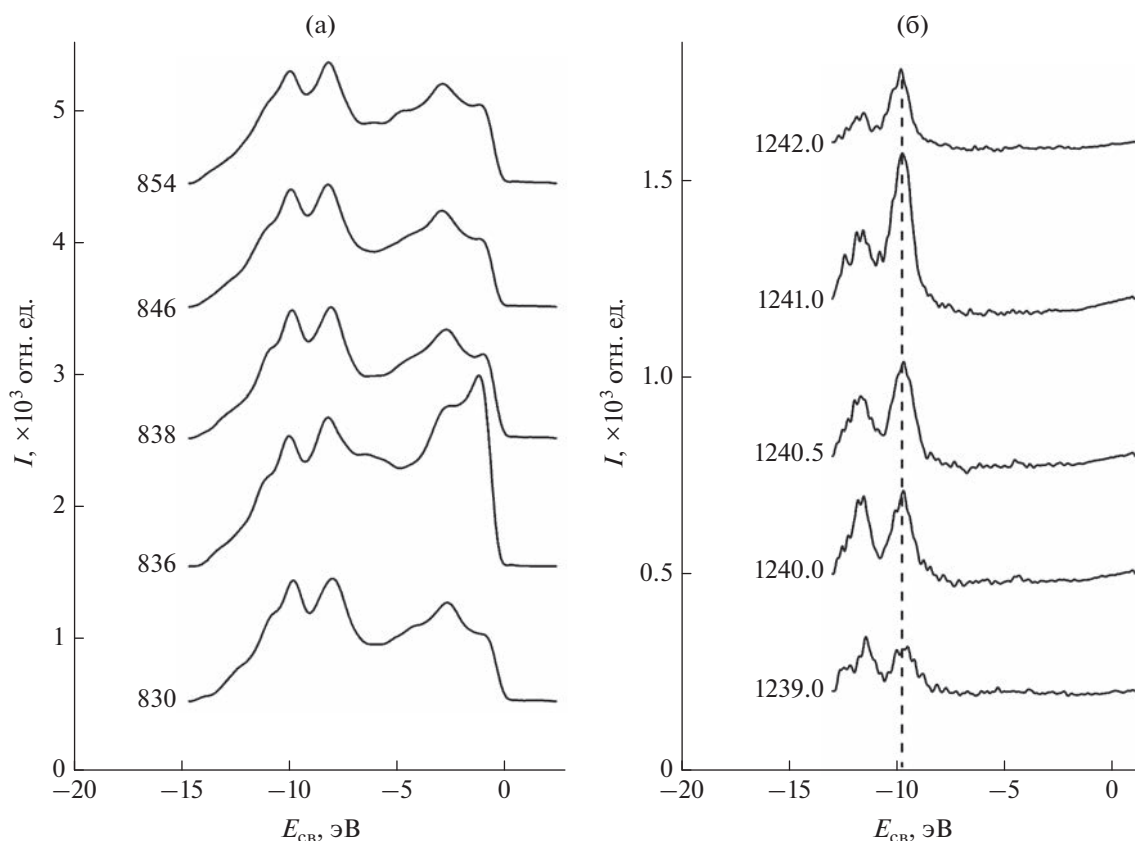


Рис. 2. Резонансные рентгеновские фотоэмиссионные спектры валентной полосы $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ вблизи M_5 -краев поглощения La ($3d \rightarrow 4f$) (а) и Tb ($3d \rightarrow 4f$) (б). Цифрами указана энергия возбуждающих фотонов.

связи 1 и 3 эВ. В этой же области энергий связи локализируются $4f$ -состояния, однако выделить их вклад затруднительно, поскольку вблизи уровня Ферми также наблюдаются пики, соответствующие $3d$ -состояниям марганца. Аналогичные спектры для LaMn_2Si_2 имеют схожую форму линий в области энергий связи 0–8 эВ [18]. Основное отличие спектров лантана для $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ заключается в присутствии дублета при энергиях связи 8 эВ и 10 эВ, обусловленного вкладом Tb $4f$ -состояний. Поскольку атом тербия в отличие от лантана имеет $9f$ -электронов на внешнем уровне.

На рис. 2б показаны спектры валентной полосы при возбуждении фотонами с энергией вблизи M_5 -края поглощения тербия. Резкий скачок интенсивности пика с энергией связи 10 эВ, наблюдается при $h\nu = 1241$ эВ, что свидетельствует о значительном вкладе $4f$ -состояний тербия. Резонанс на тербии возникает с большей интенсивностью ввиду разницы в числе валентных электронов в сравнении с лантаном. Тербий на внешнем уровне имеет $9f$ -электронов, поэтому высока вероятность, что при возбуждении фотонами $3d$ -электрон будет заполнять $4f$ -уровень, в отличие от лантана с одним валентным электроном и

пустой $4f$ -оболочкой. Анализируя форму и положение пиков резонансной фотоэмиссии редкоземельных металлов до и после резонанса в обоих соединениях, можно сделать вывод о преобладании упругого канала распада возбужденного состояния в процессе резонансной фотоэмиссии и локализованном характере исследуемых $4f$ -состояний.

Рассмотрим поведение фотоэмиссионных спектров вблизи L_3 -края поглощения марганца (переход $2p_{3/2} \rightarrow 3d$). На рис. 3 усиление фотоэмиссии из валентной полосы на резонансной частоте наблюдается при энергии возбуждения $h\nu = 639.5$ эВ. Интенсивность максимума, соответствующего электронам с энергией связи около 5 эВ, возрастает в несколько раз при изменении энергии фотонов от 640 эВ до 641 эВ. При возрастании энергии фотонов в области после резонанса возникает оже-канал распада возбужденного состояния в виде сдвига максимума интенсивности в сторону увеличения энергии связи, как показано на рис. 3 стрелкой. $3d$ -состояния марганца в LaMn_2Si_2 и $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ носят делокализованный характер и усиление фотоэмиссии при возбуждении внутреннего уровня происходит, главным обра-

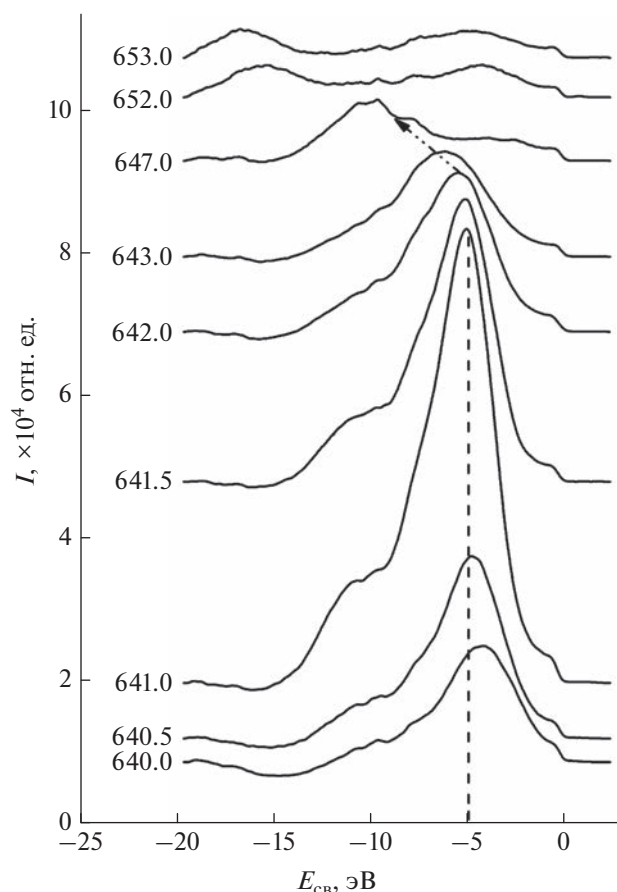


Рис. 3. Резонансные рентгеновские фотоэмиссионные спектры валентной полосы $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ вблизи L_3 -края поглощения Mn (стрелкой показан переход $2p \rightarrow 3d$). Цифрами указана энергия возбуждающих фотонов.

зом, за счет вклада от неупругого канала распада возбужденного состояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом МСМ при комнатной температуре в соединении $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ впервые визуализирована магнитная доменная структура.

Методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии с использованием синхротронного излучения впервые исследована электронная структура редкоземельного интерметаллида $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$. Определены вклады La $5d$ -, $4f$ -, Tb $4f$ - и Mn $3d$ -состояний в валентную полосу. Проведен сравнительный анализ электронной структуры $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ и LaMn_2Si_2 . При возбуждении вблизи M_5 -края поглощения основной вклад в валентную полосу вносят $4f$ -состояния тербия. В ходе изучения прямого и резонансного процессов фотоэмиссии, а также каналов распада возбужденного состояния были определены ос-

новные закономерности для соединений RMn_2Si_2 . Для редкоземельных металлов наиболее вероятен упругий канал распада возбужденного состояния, а для марганца — неупругий, с образованием второй дырки в валентной полосе с последующим усилением фотоэмиссии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственных заданий Минобрнауки России (темы “Спин” Г.р. № 122021000036-3, “Квант” Г.р. № 122021000038-7, “Магнит” Г.р. № 122021000034-9) и при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 20-02-00541. Исследования доменной структуры выполнены с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Авторы выражают благодарность руководству Российско-Германской лаборатории (RGL) на синхротронном источнике BESSY II за предоставление пучкового времени и О.Ю. Вилкова за помощь при проведении измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Szytula A., Leciejewicz J. Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths, V. 12 / Ed. Gschneidner K.A., Jr., Eyring L. Amsterdam: North Holland, 1989.
2. Ivanov V., Szytula A. // J. Alloys Compd. 1997. V. 262–263. P. 253.
[https://www.doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00392-7](https://www.doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00392-7)
3. Kolmakova N.P., Sidorenko A.A., Levitin R.Z. // Low Temp. Phys. 2002. V. 28. № 8. P. 653.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1511711>
4. Miloud Abid O., Yakoubi A., Tadjer A., Khenata R., Ahmed R., Murtaza G., Bin Omran S., Sikander Azam // J. Alloys Compd. 2014. V. 616. P. 475.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.146>
5. Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Goto T. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 064446.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.064446>
6. Gerasimov E.G., Dorofeev Yu.A., Gaviko V.S., Pirogov A.N., Teplykh A.E., Park J., Park J., Choi C.S., Kong U. // Phys. Met. Metallogr. 2002. V. 94. № 2. P. 161.
7. Gerasimov E.G., Gaviko V.S., Neverov V.N., Korolyov A.V. // J. Alloys Compd. 2002. V. 343. P. 14.
[https://www.doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00110-X](https://www.doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00110-X)
8. Bhowmik T.K. // Phys. Lett. A. 2021. V. 419. P. 127724.
<https://www.doi.org/10.1016/j.physleta.2021.127724>
9. Dos Reis D.C., França E.L.T., de Paula V.G., dos Santos A.O., Coelho A.A., Cardoso L.P., da Silva L.M. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 424. P. 84.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.019>
10. Engdahl G., Handbook of giant magnetostrictive materials / Ed. Mayergoyz I. N.Y.: Academic Press, 1999.
11. Gschneidner Jr. K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O. // Rep. Progr. Phys. 2005. V. 68. P. 1479.
<https://www.doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04>

12. Molodtsov S.L., Kucherenko Yu., Hinarejos J.J., Danzenbächer S., Servedio V.D.P., Richter M., Laubschat C. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 16435. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.60.16435>
13. Hofmann M., Campbell S.J., Kennedy S.J., Zhao X.L. // J. Phys.: Cond. Matter. 2001. V. 13. P. 9773. <https://www.doi.org/10.1088/0953-8984/13/43/308>
14. Di Napoli S., Llois A.M., Bihlmayer G., Blugel S., Alouani M., Dreyssé H. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 174418. <https://www.doi.org/10.1103/Phys.Rev.B.70.174418>
15. Gerasimov E.G., Kurkin M.I., Korolyov A.V., Gaviko V.S. // Physica B. 2002. V. 322. P. 297. [https://www.doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01196-1](https://www.doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01196-1)
16. Hofmann M., Campbell S.J., Knorr K., Hull S., Ksenofontov V. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 8126. <https://www.doi.org/10.1063/1.1456433>
17. Yablonskikh M.V., Yarmoshenko Yu.M., Gerasimov E.G., Gaviko V.S., Korotin M.A., Kurmaev E.Z., Bartkowski S., Neumann M. // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 256. P. 369. [https://www.doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00974-5](https://www.doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00974-5)
18. Kuznetsova T.V., Korkh Yu.V., Grebennikov V.I., Radziovichik D.I., Ponomareva E.A., Gerasimov E.G., Mushnikov N.V. // Phys. Met. Metallogr. 2022. V. 123. № 5. P. 451. <https://www.doi.org/10.1134/S0031918X22050064>
19. Kazakova O., Puttock R., Barton C., Corte-León H., Jaafar M., Neu V., Asenjo A. // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. P. 060901. <https://www.doi.org/10.1063/1.5050712>
20. Cheong S.-W., Fiebig M., Wu W., Chapon L., Kiryukhin V. // NPJ Quantum Mater. 2020. V. 5. № 3. P. 1. <https://www.doi.org/10.1038/s41535-019-0204-x>

Resonance Effects in Photoemission Spectroscopy of Rare-Earths in Intermetallic Compound $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$

E. A. Ponomareva^{1, *}, Yu. V. Korkh¹, V. I. Grebennikov^{1, 2}, E. G. Gerasimov^{1, 3},
N. V. Mushnikov^{1, 3}, T. V. Kuznetsova^{1, 3, **}

¹M.N. Miheev Institute of Metal Physics UB RAS, Ekaterinburg, 620108 Russia

²Ural State University of Railway Transport, Ekaterinburg, 620034 Russia

³Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

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

**e-mail: kuznetsovaups@mail.ru

The electronic structure of the rare-earth intermetallic compound $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ has been studied by resonant photoemission spectroscopy using synchrotron radiation, and its formation patterns have been established upon partial replacement of lanthanum atoms by terbium. The dependence of the valence band spectra shape on the photon energy near the absorption edges of the internal levels of manganese, lanthanum, and terbium is analysed. The processes of direct and two-stage production of photoelectrons, elastic and inelastic decay channels of these states with the emission of high-energy electrons due to intra-atomic Coulomb interaction have been studied. The dominant mechanisms of the decay of the excited states of the components under study were determined from the shapes of the spectra. For rare-earth metals elastic decay channel of the excited state is the most probable, while for manganese, it is inelastic, with the formation of a second hole in the valence band with subsequent enhancement of photoemission. Exciting photoemission near M_5 -absorption edges of rare-earth elements, the main contribution to the valence band comes from terbium 4f-states. Exciting photoemission near L_3 -absorption edge of manganese, the main contribution to the valence band is made by manganese 3d-states; with an increase in the photon energy in the region after resonance, an Auger channel for the decay of the excited state arises in the form of intensity maximum shift towards the binding energy growth. Features of the topography and magnetic domain structure of the $\text{La}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ surface were studied by atomic force and magnetic force microscopy at room temperature.

Keywords: resonant photoemission spectroscopy, layered rare-earth intermetallics, electronic structure, valence band, elastic decay channel, inelastic decay channel, magnetic domain structure, magnetic force microscope.

УДК 666.3-1:546.82:546.42:621.362

ПРИЛОЖЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТОДИК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ К ИЗУЧЕНИЮ ПЕРСПЕКТИВНОГО КОМПОЗИТНОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИКА $\text{SrTiO}_3\text{--TiO}_2$

© 2023 г. А. П. Завьялов^{a, b, *}, Г. А. Любас^{b, **}, М. Р. Шарафутдинов^{b, c, ***},
В. В. Кривенцов^{d, ****}, Д. Ю. Косьянов^{a, *****}

^aНОЦ “Передовые керамические материалы”, Дальневосточный федеральный университет,
Владивосток, 690922 Россия

^bИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, 630128 Россия

^cЦКП “СКИФ”, ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Кольцово, 630559 Россия

^dФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: Zav_Alexey@list.ru

**e-mail: sciencenano@yandex.ru

***e-mail: Marat@solid.nsc.ru

****e-mail: Kriven@mail.ru

*****e-mail: Kosianov.diu@dyfu.ru

Поступила в редакцию 05.10.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Представлены результаты исследования бифазной керамики $\text{SrTiO}_3\text{--TiO}_2$, предложенной ранее в качестве перспективного термоэлектрика n -типа, полученные с применением методик с использованием синхротронного излучения в Центре коллективного пользования “Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения”. В частности, методом рентгеновского “кино” продемонстрировано, что реакция между порошковыми компонентами SrCO_3 (стронтианитом) и TiO_2 (анатазом) с получением SrTiO_3 (таусонита) не является движущей силой при получении керамики методом искрового плазменного спекания реакционной смеси. Для двух спектральных методов — рентгеновской люминесценции и XANES-спектроскопии — проведено сравнение спектра бифазной керамики с модельным спектром, полученным на основе спектров монофазных керамик как образцов сравнения. Методом рентгеновской люминесценции выявлен сдвиг в высокоэнергетическую область и сужение спектра бифазной керамики, что может свидетельствовать о размерном квантовании (наличии двумерного электронного газа) в системе. В XANES-спектре бифазной керамики обнаружены изменения в области, в которой его форма может существенно зависеть от симметрии ближайшего окружения атомов Ti^{4+} . Однако интерпретировать эти данные без численного моделирования затруднительно.

Ключевые слова: $\text{SrTiO}_3\text{--TiO}_2$, композитная керамика, реакционное искровое плазменное спекание, синхротронное излучение, рентгеновская дифракция, дифракционное “кино”, рентгеновская люминесценция, околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения, XANES, двумерный электронный газ.

DOI: 10.31857/S1028096023060183, **EDN:** DJWROA

ВВЕДЕНИЕ

Решение проблемы рекуперации энергии в форме бросового тепла может стать частью комплексного ответа на энергетические и экологические вызовы, стоящие перед человечеством в XXI веке. Для прямой конвертации тепловой энергии в электрическую используют термоэлек-

трические материалы, эффективность которых оценивают по безразмерному составному показателю добротности ZT . Широко применяемые материалы имеют значение $ZT \sim 1$ [1, 2], а допирование тяжелыми металлами позволяет превзойти это значение [3–12]. Однако многие технологические процессы связаны с температурами выше

1000°C, где сохраняют устойчивость только оксидные материалы. Среди них широко известны титанат стронция SrTiO_3 и различные модификации TiO_2 . Однако величина ZT для них редко достигает даже 0.5.

Коллектив авторов ранее подготовил обзор [13], где была освещена эта проблема. В [14] показано спонтанное формирование двумерного электронного газа на границе фаз SrTiO_3 и TiO_2 . Оценка величины ZT для двумерного электронного газа дает величину 2.4. В [15] проведено моделирование системы на основе только SrTiO_3 и показано, что эффективное значение ZT при оптимальной концентрации двумерного электронного газа в системе может быть больше единицы. Поэтому в обзоре [13] в качестве перспективного термоэлектрика n -типа предложен бифазный материал с “шахматной” структурой, состоящий из SrTiO_3 и TiO_2 , для максимизации концентрации межфазных границ, где должен локализоваться двумерный электронный газ. Создать SrTiO_3 – TiO_2 можно, применяя относительно простые керамические технологии – в частности, похожая структура Y_2O_3 – MgO была получена методом искрового плазменного спекания (например, [16]). Было продемонстрировано “шахматное” перемежение фаз с характерными размерами областей ~200 нм. Некоторые предварительные результаты по созданию керамики SrTiO_3 – TiO_2 уже представлены в [17, 18]. Настоящая работа посвящена исследованиям методиками с применением синхротронного излучения (СИ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного сырья использовали коммерческие порошки карбоната стронция SrCO_3 (стронцианит, 99.9%, Sigma-Aldrich) и диоксида титана TiO_2 (анатаз, 99.8%, Sigma-Aldrich). Для получения бифазной керамики на их основе составляли реакционную порошковую смесь в соответствии с целевым объемным соотношением 1 : 1 для фаз титаната стронция SrTiO_3 (таусонита) и оксида титана TiO_2 (рутила). Для получения образца сравнения оксида титана TiO_2 (рутила) использовали порошок диоксида титана TiO_2 (анатаз), а для получения образца сравнения титаната стронция SrTiO_3 (таусонита) – порошки SrCO_3 (стронцианит) и TiO_2 (анатаз) с молярным соотношением компонентов 1 : 1. Порошковые смеси готовили на планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) в течение 10 ч со скоростью вращения 280 об./мин в изопропанол-е с корундовыми шарами. Полученную однородную массу высушивали при 70°C, просеивали через сито (200 меш) и прокаливали при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Искровое плазменное спекание порошковых смесей при навеске 2 г проводили на установке SPS-515S (Dr. Sinter LABTM, Япония) в графитовом тигле с внутренним диаметром 15 мм, проложенном графитовой бумагой изнутри. Давление при спекании задавали нагрузкой на тигель 3.8 кН (~21.5 МПа). Скорость нагрева до температуры выдерживания составляла 50°C/мин. Время изотермического выдерживания 5 мин, а температура выдерживания при спекании образцов зависела от состава: 1200°C для реакционного искрового плазменного спекания смеси при получении бифазной керамики (образец “Бифазная керамика STO–TO”), 1300°C при получении монофазной керамики (образец “Монофазная керамика STO”) и 1100°C для коммерческого порошка TiO_2 (анатаз) (образец “Монофазная керамика TO”). Указанные режимы выбраны на основании предварительного исследования фазового состава получаемых керамик [17] и позволяют синтезировать целевые материалы.

Для изучения динамики преобразования фаз и характеристики образцов применяли три методики с использованием СИ, реализованные в Центре коллективного пользования (ЦКП) “Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ)” на базе Уникальной научной установки (УНУ) “Комплекс ВЭПП-4–ВЭПП-2000” в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН [19, 20].

Фазовые превращения, происходящие по мере нагрева в реакционных смесях карбоната стронция и диоксида титана, использованных при получении образцов “Бифазная керамика STO–TO” и “Монофазная керамика STO”, изучали на экспериментальной станции “Дифракционное кино”¹ канала 5-Б накопительного кольца ВЭПП-3 в ЦКП СЦСТИ [21]. Съемки проводили на длине волны 1.51 Å в диапазоне $2\theta \sim 18^\circ$ – 50° с помощью линейного детектора OD-3 [22] с временем накопления 60 с. Нагрев осуществляли на воздухе со скоростью 15°C/мин до 400°C и 5°C/мин до 1000°C. После кратковременного выдерживания (менее 5 мин) съемка прекращалась.

Спектры рентгеновской люминесценции полученных керамических образцов снимали на экспериментальной станции “Люминесценция с временным разрешением” канала 6-Б накопительного кольца ВЭПП-3 в ЦКП СЦСТИ. Размер исследованной области (пятна СИ) составлял примерно 5×5 мм, энергетический диапазон съемки 3–60 кэВ, световой поток составил 6×10^{16} фотон/(см² · с), использовали монохроматор MDR-23 с энергетическим разрешением ~2 мэВ. Характеристики пиков определяли при аппроксимации функций Гаусса с помощью программного

¹ <https://ssrc.bioml.org/#!page/vepp3station5b>.

обеспечения для нелинейной аппроксимации кривых и анализа данных Fituk 1.3.1 [23].

Съемка околокраевой структуры рентгеновского края поглощения (XANES-спектры) проведена вблизи K -края поглощения титана Ti (4966 эВ) по методике выхода флуоресценции на экспериментальной станции “EXAFS-спектроскопия”² канала 8 накопительного кольца ВЭПП-3 в ЦКП СЦСТИ. В качестве монохроматора использовали разрезной моноблочный кристалл-монохроматор Si(111). Шаг при измерении составлял ~0.5 эВ. Обработку XANES-спектров проводили с помощью программного комплекса VIPER [24] и XANES dactyl score [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифракционное “кино” при нагреве до 1000°C реакционных смесей для получения образцов “Бифазная керамика STO–TO” и “Монофазная керамика STO”, с одной стороны, ожидаемо различно. Так, пики карбоната стронция SrCO_3 (стронцианита) имеют большую интенсивность в случае смеси для получения образца “Монофазная керамика STO” ввиду большей относительной доли этого компонента. По мере достижения 800–900°C пики этой фазы исчезают на дифрактограммах обеих смесей. Пики диоксида титана TiO_2 (анатаза) более интенсивные в случае смеси для получения образца “Бифазная керамика STO–TO”, в котором доля этого компонента выше. Пики этой фазы исчезают по достижении 1000°C в случае смеси для получения образца “Монофазная керамика STO”, а в случае образца “Бифазная керамика STO–TO” при выдерживании при 1000°C наблюдается постепенное уменьшение этих пиков с появлением пиков фазы TiO_2 (рутила). В целом эти отличия соответствуют представлениям о протекающих реакциях: $\text{SrCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SrTiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$, TiO_2 (анатаз) $\rightarrow \text{TiO}_2$ (рутил). Однако завершение формирования фазы титаната стронция SrTiO_3 (таусонита) до 1000°C в сравнении с динамикой уплотнения [17] говорит о том, что реакция между компонентами не является движущей силой спекания.

С другой стороны, доля фазы SrTiO_3 (таусонита) в образце “Монофазная керамика STO” больше, однако основной пик этой фазы появляется в данных дифракционного “кино” соответствующей смеси примерно на 100°C “позже”, из чего можно заключить, что избыток в реакционной смеси диоксида титана TiO_2 (анатаза) интенсифицирует реакцию образования SrTiO_3 (таусонита).

На рис. 1 представлены спектры рентгеновской люминесценции всех исследованных образцов. Кроме того, для сравнения приведен модель-

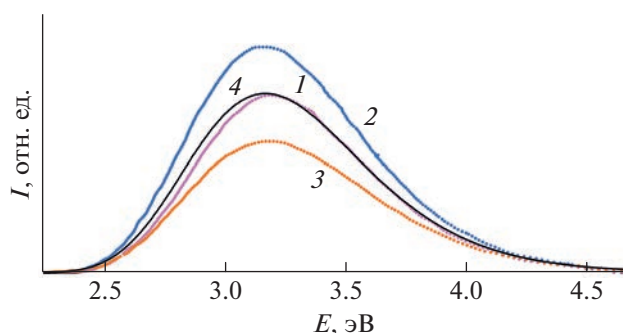


Рис. 1. Спектры рентгеновской люминесценции образцов: “Бифазная керамика STO–TO” (1); “Монофазная керамика TO” (2); “Монофазная керамика STO” (3); модельный спектр (4), рассчитанный на основе данных 2 и 3.

ный спектр, полученный как полусумма спектров образцов “Монофазная керамика STO” и “Монофазная керамика TO”. В простейшем представлении об отсутствии (или равенстве) взаимного влияния фаз на спектры люминесценции друг друга модельный спектр соответствует расчетному соотношению между компонентами образца “Бифазная керамика STO–TO”. Спектр образца “Бифазная керамика STO–TO” сдвинут в высокоэнергетическую область на 21 ± 9 эВ и сужен на $19.9 \pm 1.7\%$ в сравнении с модельным. Сужение и высокоэнергетический сдвиг являются характерными признаками размерного квантования [26], что можно считать проявлением двумерного электронного газа. Слабость сдвига обусловлена малой долей двумерного электронного газа, локализуемого на границах фаз, ввиду большого характерного размера областей, занимаемых фазами в объеме материала (~2–10 мкм) [17].

На рис. 2 представлены коэффициенты поглощения μ (нормированные XANES-спектры) вблизи K -края поглощения Ti (4966 эВ). Поскольку спектры поглощения аддитивные, также показан коэффициент поглощения для модельного спектра, полученного как полусумма спектров образцов “Монофазная керамика STO” и “Монофазная керамика TO” с весами концентраций [моль/см³] элемента Ti в фазах SrTiO_3 (таусонита) и TiO_2 (рутила) соответственно. Для более наглядного представления различий между модельными значениями и значениями для образца “Бифазная керамика STO–TO” построен график их отношения.

Для областей перед и за краем поглощения отношение близко к единице. Отличие средней величины в этих областях от единицы можно объяснить степенью произвола при выборе опорных кривых и амплитуды скачка при обработке первичных данных. Отклонения от тренда, которые носят более систематический характер в области

² <https://ssrc.biouml.org/#!page/vepp3station8>.

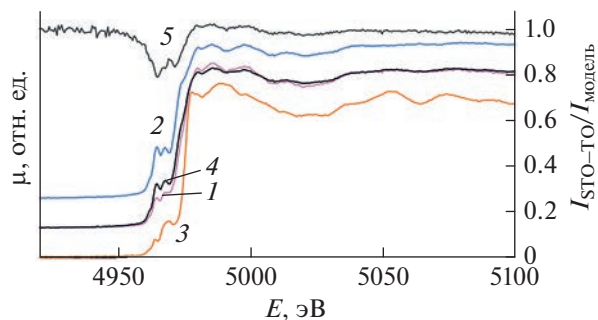


Рис. 2. Коэффициенты поглощения μ вблизи K -края поглощения Ti (4966 эВ), рассчитанные из XANES-спектров образцов: “Бифазная керамика STO–TO” (1); “Монофазная керамика TO” (2); “Монофазная керамика STO” (3); модельное значение (4), рассчитанное на основе данных 2 и 3; отношение 1 к 4 (5) (величина отложена по правой оси).

за краем поглощения, вполне соответствуют уровню шумов (перед краем поглощения) и воспроизводимости данных (за краем поглощения).

Видно, что в центральной области — непосредственно край поглощения — наблюдается существенное различие (до ~20%) между модельным спектром и спектром образца “Бифазная керамика STO–TO”. С одной стороны, XANES-спектроскопия чувствительна к локальной электронной плотности в целом, а потому ее повышенное значение в области локализации двумерного электронного газа может повлиять на величину сигнала. С другой стороны, форма спектра в рассматриваемой области существенно определяется локальной геометрией октаэдров $(\text{TiO}_6)^{8-}$, включая изменение симметрии ближайшего окружения атомов Ti^{4+} [27–31]. В частности, в бифазной керамике кристаллические решетки фаз могут быть деформированы в сравнении с их монофазными аналогами. Более того, моделирование структуры гетерограницы (таусонит) $\text{SrTiO}_3(111)$ – $\text{TiO}_2(100)$ (рутил) [18] показывает существование атомов Ti в положении с нарушенной координацией в приграничном слое. Поэтому даже если объемные фазы в бифазной керамике не отличаются от своих монофазных аналогов, то нельзя однозначно считать особенности ее XANES-спектра обусловленными локализацией двумерного электронного газа на границе фаз, потому что они могут выражать и деформацию кристаллической решетки в приграничной области. Для прояснения данного вопроса необходимо дополнительное моделирование.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением метода рентгеновской люминесценции обнаружены признаки присутствия двумерного электронного газа в системе, что вы-

ражается в небольшом, но измеримом сдвиге на 21 ± 9 эВ и сужении на $19.9 \pm 1.7\%$ спектра люминесценции образца “Бифазная керамика STO–TO” в сравнении с модельным спектром, рассчитанным на основе спектров люминесценции образцов “Монофазная керамика STO” и “Монофазная керамика TO”. Данная методика может быть успешно применена в дальнейшем.

С применением метода XANES-спектроскопии также выявлены различия в величине коэффициента поглощения образца “Бифазная керамика STO–TO” и модельной величине, рассчитанной на основе спектров флуоресценции образцов “Монофазная керамика STO” и “Монофазная керамика TO”. Однако полученные результаты невозможно однозначно интерпретировать без проведения дополнительного моделирования.

Дальнейшее развитие тематики определяется в значительной степени результатами изучения динамики фазовых превращений. Результаты исследования позволяют сделать вывод об интенсификации реакции $\text{SrCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SrTiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$ при избытке в системе компонента TiO_2 (анатаза). Но более существенным является то, что данная реакция в обоих случаях завершается полностью до начала этапа интенсивного уплотнения при искровом плазменном спекании, а потому химическое взаимодействие между компонентами нельзя считать движущей силой спекания. Более разумно перейти к иным способам формирования порошковой смеси, не предполагающим реакционного взаимодействия между компонентами. Это позволит избавиться от выделения газа CO_2 (наличие газовых компонентов при спекании, как правило, связывают с так называемым “эффектом распухания” структуры, что выражается в генерации нанопор, локальных микротрещин, дефектных границах зерен и прочем). Кроме того, некоторые подходы к синтезу бифазных порошковых смесей позволяют добиться “шахматной” структуры спекаемых оксидных керамик при значительно меньшем, чем в настоящей работе, характерном размере областей составных фаз, а потому при большей концентрации межфазных границ в материале, что увеличит вклад двумерного электронного газа в объемные свойства материала.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-11044). Завьялов А.П. выражает благодарность Минобрнауки РФ за финансовую поддержку в рамках госзадания Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект № FWUS-2021-0004), Кривенцов В.В. — Минобрнауки РФ за финансовую

поддержку в рамках госзадания Института катализа СО РАН, Косьянов Д.Ю. — Совету по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия № СП-3221.2022.1) за финансовую поддержку исследований по развитию методов получения передовых керамических материалов. В работе использовано оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 — ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Snyder G.J., Toberer E.S. // Nat. Mater. 2008. V. 7. P. 105.
<https://doi.org/10.1038/nmat2090>
2. Tritt T.M., Subramanian M.A. // MRS Bull. 2006. V. 31. P. 188.
<https://doi.org/10.1557/mrs2006.44>
3. Snyder G.J., Christensen M., Nishibori E., Caillat T., Iversen B.B. // Nat. Mater. 2004. V. 3. P. 458.
<https://doi.org/10.1038/nmat1154>
4. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O’Quinn B. // Nature. 2001. V. 413. P. 597.
<https://doi.org/10.1038/35098012>
5. Hsu K.F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck J.S., Uher C., Hogan T., Polychroniadis E.K., Kanatzidis M.G. // Science. 2004. V. 303. P. 818.
<https://doi.org/10.1126/science.1092963>
6. Zhao L.-D., Lo S.-H., Zhang Y., Sun H., Tan G., Uher C., Wolverton C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. // Nature. 2014. V. 508. P. 373.
<https://doi.org/10.1038/nature13184>
7. Zhao L.-D., Tan G., Hao S., He J., Pei Y., Chi H., Wang H., Gong S., Xu H., Dravid V.P., Uher C., Snyder G., Wolverton J.C., Kanatzidis M.G. // Science. 2016. V. 351. P. 141.
<https://doi.org/10.1126/science.aad3749>
8. Rhyee J.-S., Lee K.H., Lee S.M., Cho E., Kim S.I., Lee E., Kwon Y.S., Shim J.H., Kotliar G. // Nature. 2009. V. 459. P. 965.
<https://doi.org/10.1038/nature08088>
9. Chung D.-Y., Hogan T., Brazis P., Rocci-Lane M., Kannewurf C., Bastea M., Uher C., Kanatzidis M.G. // Science. 2000. V. 287. P. 1024.
<https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1024>
10. Raj B., van de Voorde M., Mahajan Y. Nanotechnology for Energy Sustainability. Weinheim: Wiley-VCH, 2017.
<https://doi.org/10.1002/9783527696109>
11. Kim S.I., Lee K.H., Mun H.A., Kim H.S., Hwang S.W., Roh J.W., Yang D.J., Shin W.H., Li X.S., Lee Y.H., Snyder G.J., Kim S.W. // Science. 2015. V. 348. P. 109.
<https://doi.org/10.1126/science.aaa4166>
12. Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid H.J. Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2001.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-04569-5>
13. Zavjalov A., Tikhonov S., Kosyanov D. // Materials. 2019. V. 12. P. 2895.
<https://doi.org/10.3390/ma12182895>
14. Ohta H., Kim S., Mune Y., Mizoguchi T., Nomura K., Ohta S., Nomura T., Nakanishi Y., Ikuhara Y., Hirano M., Hosono H., Koumoto K. // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 129.
<https://doi.org/10.1038/nmat1821>
15. Zhang R., Wang C., Li J., Koumoto K. // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 6. P. 1677. doi . 03619.x
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010>
16. Safronova N.A., Kryzhanovska O.S., Dobrotvorska M.V., Balabanov A.E., Tolmachev A.V., Yavetskiy R.P., Parkhomenko S.V., Brodskii R.Ye., Baumer V.N., Kosyanov D.Yu., Shichalin O.O., Papynov E.K., Li J. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 6537.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.137>
17. Zavjalov A.P., Shichalin O.O., Tikhonov S.A., Kosyanov D.Yu. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2021. V. 1093. P. 012034.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/1093/1/012034>
18. Tikhonov S.A., Zavjalov A.P., Kosyanov D.Yu. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2021. V. 1093. P. 012031.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/1093/1/012031>
19. Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V. et al. // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>
20. Ancharov A.I., Baryshev V.B., Chernov V.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2005. V. 543. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.01.021>
21. Evdokov O.V., Titov V.M., Tolochko B.P., Sharafutdinov M.R. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. № 1–2. P. 194.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.03.001>
22. Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Kutovenko V.D., Pirogov B.Ya., Sharafutdinov M.R., Titov V.M., Tolochko B.P., Vasiljev A.V., Zhogin I.A., Zhulanov V.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. № 1–2. P. 76.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.164>
23. Wojdyr M. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1126.
<https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
24. Klementiev K.V. VIPER. (Visual Processing in EXAFS Researches) for Windows. Users Manual and Tutorial with Comments on Analysis Methods in EXAFS. Version of manual 2.20. Version of program 11.00. Barcelona, Spain: 2012. 54 p. <https://intranet.cells.es/Beamlines/CLAESS/software/VIPERmanual220.pdf>.
25. Klementiev K.V. XANES Dactyl scope. A Program for Quick and Rigorous XANES Analysis for Windows. Users Manual and Tutorial. Version of manual 1.10. Version of program 6.00. Barcelona, Spain: 2012. 23 p. <https://intranet.cells.es/Beamlines/CLAESS/software/XDmanual110.pdf>.
26. Lyubas G.A., Ledentsov N.N., Litvinov D., Gerthsen D., Soshnikov I.P., Ustinov V.M. // J. Exp. Theor. Phys. 2002. V. 75. P. 179.
<https://doi.org/10.1134/1.1475718>
27. Tsodikov M.V., Slivinskii E.V., Yushchenko V.V., Kitaev L.E., Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Teleshev A.T. // Russ. Chem. Bull. 2000. V.49. № 12. P. 2003.
<https://doi.org/10.1023/A:1009567807897>
28. Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Tsodikov M.V., Navio J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2001. V. 470. № 1–2. P. 331.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01068-3](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01068-3)

29. Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Tsodikov M.V., Navio J.A., Restrepo G., Macias M. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2001. V. 470. № 1–2. P. 347.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01072-5](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01072-5)
30. Trukhan N.N., Romannikov V.N., Shmakov A.N., Vani-na M.P., Paukshtis E.A., Bukhtiyarov V.I., Kriventsov V.V., Danilov I.Y., Kholdeeva O.A. // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 59. № 2–3. P. 73.
[https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00287-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00287-7)
31. Kholdeeva O.A., Mel'gunov M.S., Shmakov A.N., Trukhan N.N., Kriventsov V.V., Zaikovskii V.I., Maly-shev M.E., Romannikov V.N. // Catal. Today. 2004. V. 91–92. P. 205.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.03.034>

Application of Some Techniques Using Synchrotron Radiation to the Study of a Promising Composite Thermoelectric Material $\text{SrTiO}_3\text{--TiO}_2$

A. P. Zavjalov^{1, 2, *}, G. A. Lyubas^{2, **}, M. R. Sharafutdinov^{2, 3, ***},
V. V. Kriventsov^{4, ****}, D. Yu. Kosyanov^{1, *****}

¹SEC “Advanced Ceramic Materials”, Far Eastern Federal University, Vladivostok, 690922 Russia

²Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, 630128 Russia

³Synchrotron Radiation Facility SKIF, Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Kol'tsovo, 630559 Russia

⁴Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: Zav_Alexey@list.ru

**e-mail: sciencenano@yandex.ru

***e-mail: Marat@solid.nsc.ru

****e-mail: Kriven@mail.ru

*****e-mail: Kosianov.diu@dyfu.ru

The results of a study of biphasic ceramics $\text{SrTiO}_3\text{--TiO}_2$, previously proposed as a promising *n*-type thermoelectric material, obtained using synchrotron radiation techniques at the shared research center “Siberian Synchrotron and Terahertz Radiation Center”, are presented. In particular, it has been demonstrated by *in-situ* heating X-ray diffraction that the reaction between the powder components SrCO_3 (strontianite) and TiO_2 (anatase) to obtain SrTiO_3 (tausonite) is not the driving force in the preparation of ceramics by spark plasma sintering of the reaction mixture. For two spectral methods – X-ray luminescence and XANES spectroscopy, the spectrum of biphasic ceramics was compared with a model spectrum obtained from the spectra of single-phase ceramics as reference samples. The X-ray luminescence method revealed a shift to the high-energy region and a narrowing of the spectrum of biphasic ceramics, which may indicate size quantization (the presence of a two-dimensional electron gas) in the system. Changes were found in the XANES spectrum of biphasic ceramics in the region in which its shape can significantly depend on the symmetry of the nearest environment of Ti^{4+} atoms. However, it is difficult to interpret these data without numerical simulation.

Keywords: $\text{SrTiO}_3\text{--TiO}_2$, composite ceramics, reactive spark plasma sintering, synchrotron radiation, X-ray diffraction, *in-situ* heating X-ray diffraction, X-ray luminescence, near-edge fine structure of X-ray absorption spectrum, XANES, two-dimensional electron gas.

УДК 544.23.022

ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ С МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ 10^7 г/моль ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЛИТОГРАФИИ

© 2023 г. В. П. Назьмов^{a, b, *}, А. В. Варанд^a, М. А. Михайленко^{b, **},
Б. Г. Гольденберг^{a, c}, И. Ю. Просанов^b, К. Б. Герасимов^b

^aИнститут ядерной физики им Г.И. Будкера СО РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

^bИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

^cЦентр коллективного пользования “СКИФ”, Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630559 Россия

*e-mail: V.P.Nazmov@inp.nsk.su

***e-mail: mikhailenkoma79@gmail.com

Поступила в редакцию 16.10.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Представлены результаты исследования синдиотактического полиметилметакрилата с молекулярной массой 10^7 г/моль, синтезированного методом ионной полимеризации с радиационным иницированием. Изменение химической структуры полимерного материала анализировали методом ИК-спектроскопии, дифференциального термического анализа, гель-проникающей хроматографии. При термическом разложении исходного полимера процесс потери массы можно разделить на три этапа: низкотемпературный, среднетемпературный и высокотемпературный. Исчезает ярко выраженный тепловой эффект плавления полимера даже после воздействия минимальных доз ионизирующего излучения. Обнаружено сравнительно быстрое снижение молекулярной массы под действием рентгеновского излучения в диапазоне доз до 100 Дж/см^3 и разброс размеров молекул. Полидисперсность при малых дозах приблизительно в 3.5 раза выше, чем при дозах порядка 10 кДж/см^3 . Достигнута скорость проявления изображения, примерно в пять раз большая, чем в случае полимера с молекулярной массой 10^6 г/моль в стандартных условиях. Контраст составил величину 3.4. С помощью синхротронного излучения рентгеновского диапазона на источнике ВЭПП-3 осуществлено микроструктурирование методом рентгеновской литографии. Получены микроструктуры высотой до 5 мкм и диаметром около 2 мкм.

Ключевые слова: полиметилметакрилат, ИК-спектроскопия, гельпроникающая хроматография, дифференциально-термический анализ, контраст, рентгеновское излучение, чувствительность, микроструктуры, рентгеновская литография.

DOI: 10.31857/S1028096023060110, **EDN:** DKCOQS

ВВЕДЕНИЕ

В рентгеновской литографии рентгеновские лучи проходят через маску и экспонируют чувствительный слой, формируя на нем изображение. В качестве такого слоя (резиста) используется ранее изученный в электронно-литографическом процессе [1] полиметилметакрилат (ПММА) [2] благодаря высоким показателям пространственного разрешения, температуре стеклования и стойкости в кислотно-содержащих растворах, используемых в поточном производстве изделий микроэлектроники [3]. Детально литографические свойства ПММА были изучены в [4]. Под действием рентгеновского излучения молекулы

ПММА претерпевают деструкцию [5, 6], следствием которой является уменьшение молекулярной массы полимера, что способствует увеличению скорости его растворения в органических растворителях. Контраст ПММА сравнительно невысок [7, 8], но его величина может быть увеличена до 5 путем оптимизации проявителя [9]. Этот факт обеспечивает при правильном выборе дозы поглощенного рентгеновского излучения формирование микроструктур с почти вертикальными боковыми стенками и шероховатостью боковой стенки менее 50 нм [7].

В ходе ранее проведенных исследований показано, что с увеличением молекулярной массы по-

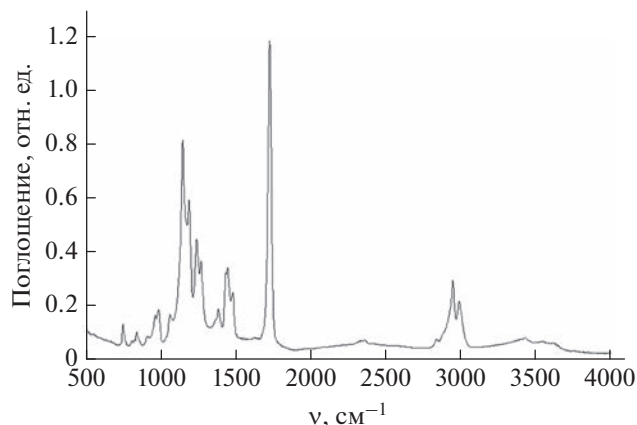


Рис. 1. ИК-спектр пленки ПММА толщиной 3 мкм.

лимера растет отношение скорости растворения облученного материала к скорости растворения необлученного материала при одинаковых дозах поглощенного излучения [10, 11]. В то же время в экспериментах с ПММА с молекулярной массой до 0.95×10^6 г/моль обнаружена тенденция к увеличению пространственного разрешения с ростом молекулярной массы [12], а поскольку процесс синтеза полимера со сверхвысокой молекулярной массой еще недостаточно изучен, это не позволяет получить воспроизводимые результаты, и все ранее проведенные исследования ограничиваются молекулярной массой полимера 2×10^6 г/моль.

В настоящей работе был синтезирован (условия синтеза будут описаны позднее в других публикациях) и исследован ПММА, отличающийся от широко распространенного аналога GS 233 (Evonik Industries) десятикратным увеличением молекулярной массы (до 10^7 г/моль). На основе полученных спектров поглощения в ИК-диапазоне, данных дифференциального термического анализа и гельпроникающей хроматографии исследованы изменения в материале, вызванные поглощением ионизирующего излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилметакрилат перед использованием подвергался очистке путем перегонки при пониженном давлении с использованием роторного испарителя ИР-1М (КНР). Полимерный материал получен методом радиационного инициирования полимеризации метилметакрилата и последующей термической обработкой реакционной смеси.

ИК-спектры измерены с использованием фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08 (“Люмекс”, Россия). Для исследования были взяты пленки толщиной ~ 3 – 3.5 мкм, полученные методом по-

лива и последующей сушки в вакуумной печи при температуре 64°C в течение 1 ч. Исследование проводили в режиме “на просвет” в интервале частот от 4000 до 550 cm^{-1} . Спектральное разрешение 4 cm^{-1} . Анализ спектра показал, что синтезированный полимер является синдиотактическим [13, 14] (рис. 1).

Термоаналитические исследования осуществляли с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F/1/1 JUPITER с масс-спектрометром QMS403 CF AEOLUS (Netzsch, Германия) в потоке аргона. Скорость нагрева 10 град/мин.

Исследование молекулярно-массового распределения проводили методом гельпроникающей хроматографии с помощью хроматографа с рефрактометрическим детектором Knauer (Германия), колонка Agilent PLgel MIXED-A, 7.5×300 мм, 20 мкм. Температура 50°C . Подвижная фаза — тетрагидрофуран. Скорость потока 1.5 мл/мин.

Скорость растворения необлученного ПММА определяли двумя методами: посредством измерения светопропускания в видимом диапазоне спектра раствора с навеской в процессе ее растворения в GG (состав растворителя описан в [15]); после высушивания, растворенного в GG полимера и последующего растворения высушенного осадка в тетрагидрофуране молекулярную массу первого, определяли методом гельпроникающей хроматографии. Полученный результат в обоих случаях составил приблизительно 15 нм/мин.

Облучение слоев исследуемого полимера как для характеристики свойств, так и при изготовлении микроструктур проводили с помощью синхротронного излучения (СИ) рентгеновского диапазона на станции LIGA [16] источника ВЭПП-3 [17] в режиме, оптимизированном [18] для рентгеновской литографии, которому соответствует энергия электронов в кольце накопителя 1.2 ГэВ. Для характеристики материала использовали однородные по толщине ~ 900 мкм слои, перепад дозы поглощенного рентгеновского излучения по толщине слоя составлял около 20% .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифференциальный термический анализ

При термическом разложении исходного полимера кривую потери массы можно разделить на три участка: низкотемпературный — с максимальной скоростью разложения при 260.5 – 261°C и точкой начала процесса 207 – 209°C , среднетемпературный — около 295°C и высокотемпературный — с максимальной скоростью разложения при 379 – 379°C и точками начала процесса 346 – 348°C и

окончания процесса 398–400°C. По мере увеличения дозы поглощенного излучения происходит ожидаемое снижение температуры начала разложения полимера от 207(209) до 152°C. Наблюдается снижение максимума низкотемпературного разложения и его размытие, а также смещение температуры окончания процесса разложения в область более высоких температур 398(400)–427(428)°C. Положение основного пика разложения находится в пределах 376–384°C. На кривых дифференциально-термического анализа исчезает ярко выраженный тепловой эффект плавления полимера даже после воздействия минимальных доз ионизирующего излучения.

Гельпроникающая хроматография

Аналогично полимеру с молекулярной массой приблизительно 10^6 г/моль, исследованному в [19], в ПММА с молекулярной массой 10^7 г/моль с ростом дозы поглощенного рентгеновского излучения монотонно уменьшается средняя молекулярная масса от 10^7 до $\sim 7 \times 10^4$ г/моль. В то же время наблюдается уменьшение приблизительно в 10 раз молекулярной массы при более низких, чем в случае с GS 233, дозах (~ 75 Дж/см³), что может отразиться на увеличении чувствительности материала к рентгеновскому излучению по сравнению с GS 233.

Также следует отметить, что величина полидисперсности облученного ПММА при малых дозах достигает 8, что указывает на больший разброс молекул по массе, чем в случае GS 233. Однако с увеличением дозы поглощенного излучения до ~ 1 кДж/см³ величина полидисперсности снижается до значения, характерного для его низкомолекулярного аналога (приблизительно 2.3), что говорит о том, что при больших дозах поглощенного излучения процессы деструкции в обоих полимерах идут одинаково.

Контраст

В ходе исследования материала выяснилось, что полимер слабо растворяется при комнатной температуре в растворе GG, что проявляется в присутствии нерастворенной пленки на поверхности подложки спустя сутки. Растворение ПММА в GG сопровождается химической реакцией гидролиза и образованием свободных карбоксильных групп. Это отражается в частности на картине элюирования при исследовании методом гельпроникающей хроматографии (рис. 2).

С увеличением температуры растворения возрастает длительность удерживания элюата вследствие взаимодействия карбоксильных групп с

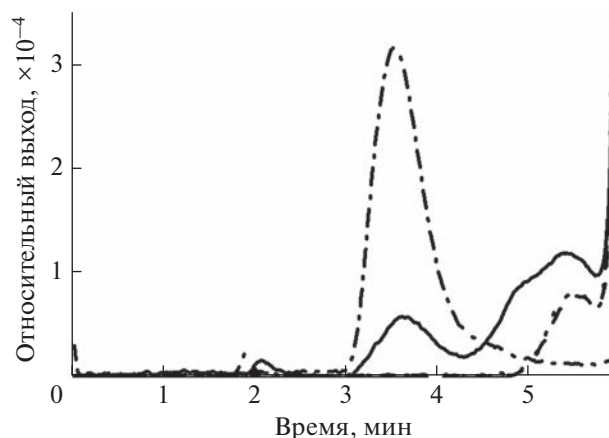


Рис. 2. Гель-хроматограммы исходного ПММА (штрихпунктирная линия) и образцов, полученных после растворения при 22 (сплошная линия), 32 (штриховая линия) и 60°C (пунктирная линия).

сорбентом. Характеристическую кривую поэтому изучали при проявлении, происходящем при температуре 32°C, методом, описанным в [20]. Для этого ПММА наносили на керамические подложки с шероховатостью планарной поверхности ~ 1 мкм, так как адгезия материала к подложкам с меньшей степенью шероховатости была крайне низкой. Экспериментально полученная зависимость толщины оставшегося слоя резиста от дозы поглощенного излучения может быть преобразована в скорость растворения и представлена в виде, аналогичном [4]:

$$V(D) = V_0 + \beta D^\alpha, \quad (1)$$

где доза поглощенного рентгеновского излучения измеряется в кДж/см³, $V_0 = 15$ нм/мин, $\beta = 12$, а контраст α составил величину 3.4. Результирующая характеристическая кривая представлена на рис. 3. Отличная от нуля толщина резиста при дозах более 800 Дж/см³ объясняется ошибками измерений профилометра поверхности подложки с относительно высокой степенью шероховатости.

Как следует из функции, представленной на рис. 3, заметная скорость растворения наблюдается при дозе поглощенного излучения ~ 300 Дж/см³, а верхний порог лежит при дозе ~ 600 Дж/см³. Обе дозы приблизительно в пять раз меньше, чем в экспериментах с ПММА с молекулярной массой 10^6 г/моль, что указывает на более высокую скорость растворения. Аналогичный результат увеличения скорости растворения за счет повышения температуры проявителя для ПММА с молекулярной массой 0.95×10^6 г/моль достигнут в [21].

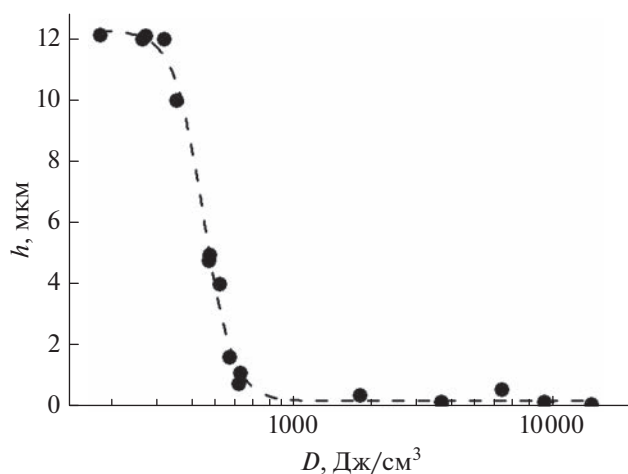


Рис. 3. Измеренная характеристическая кривая резиста ПММА с молекулярной массой 10^7 г/моль.

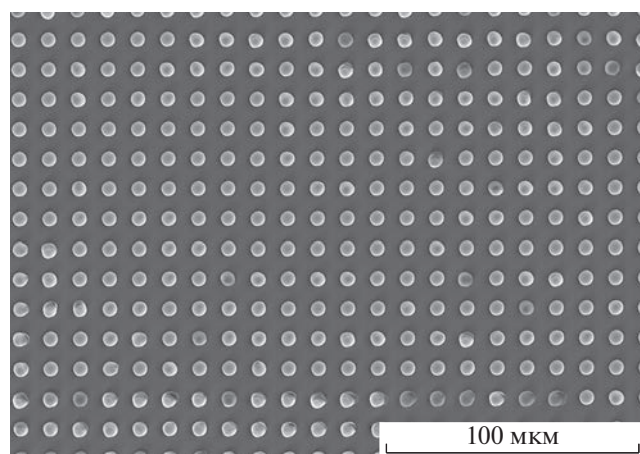


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение массива микроструктур, полученных в синтезированном ПММА с молекулярной массой 10^7 г/моль. Высота микроструктур 4 мкм.

Микроструктурирование

Определение дозовой зависимости и величины контраста синтезированного высокомолекулярного материала ПММА позволило изготовить посредством облучения через тестовую рентгеновскую маску микроструктуры на поверхности кремниевой подложки (рис. 4). Диаметр микроструктур был задан топологией поглотителя из золота на рентгеновской маске и находился в диапазоне от 2 до 200 мкм.

ВЫВОДЫ

Разработанный высокомолекулярный ПММА с синдиотактической структурой может быть ис-

пользован для микроструктурирования. Его характерной особенностью является более высокая температура проявления изображения вследствие большего размера клубка, состоящего из фрагментов разрушенной макромолекулы, препятствующих проникновению проявителя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "СЦСТИ" на базе УНУ "Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000" в ИЯФ СО РАН при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект FWUS-2022-0001) в части исследования свойств полимерной пленки и в рамках Соглашения № 075-15-2021-1359 в части изучения литографических свойств материала и исследования процесса микроструктурирования.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haller I., Hatzakis M., Srinivasan R. // IBM J. Res. Devel. 1968. V. 12. P. 251.
<https://doi.org/10.1147/rd.123.0251>
2. Spears D.L., Smith H.I. // Electron. Lett. 1972. V. 8. P. 102.
<https://doi.org/10.1049/el:19720074>
3. Vladimirovsky Y., Vladimirovsky O., Morris K.J., M. Klopff J., Calderon G.M., Saile V. // Microelectron. Eng. 1996. V. 30. № 1–4. P. 543.
[https://doi.org/10.1016/0167-9317\(95\)00305-3](https://doi.org/10.1016/0167-9317(95)00305-3)
4. Greeneich J.S. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 970.
5. Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers. N.Y.: Pergamon, 1960. 556 p.
6. Hiraoka H. // IBM J. Res. Devel. 1977. V. 21. P. 121.
<https://doi.org/10.1147/rd.212.0121>
7. De Carlo F., Mancini D.C., Lai B., Song J.J. // Microsyst. Technol. 1998. V. 4. P. 86.
<https://doi.org/10.1007/s005420050102>
8. Nazmov V.P., Mezentsseva L.A., Pindyurin V.F., Petrov V.V., Yakovleva E.N. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2000. V. 448. P. 493.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)00238-2](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)00238-2)
9. Pantenburg F.J., Achenbach S., Mohr J. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1998. V. 16. № 6. P. 3547.
<https://doi.org/10.1116/1.590494>
10. Moreau W.M. Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials. N.Y.: Plenum Press, 1988. 986 p.
11. Yan M., Choi S., Subramanian K.R.V., Adesida I. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2008. V. 26. № 6. P. 2306.
<https://doi.org/10.1116/1.3002562>
12. Khoury M., Ferry D.K. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. V. 14. № 1. P. 75.
<https://doi.org/10.1116/1.588437>
13. Nagai H. // J. Appl. Pol. Sci. 1963. V. 7. № 5. P. 1697
<https://doi.org/10.1002/app.1963.070070512>

14. Willis H.A., Zichy V.J.I., Hendra P.J. // Polymer. 1969. V. 10. P. 737.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(69\)90101-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(69)90101-3)
15. Patent No. 3039110 (DE). Verfahren für die Spannungsfreie Entwicklung von Bestrahlten Polymethylmethacrylatschichten / Siemens AG, Munich. Glashauser W., Ghica G.-V. 16.10.1980.
16. Goldenberg B.G., Lemzyakov A.G., Nazmov V.P., Pindyurin V.F. // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 205.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.036>
17. Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V., Berkkaev D.E., Borin V.M., Dorokhov V.L., Karnaev S.E., Kiselev V.A., Levichev E.B., Meshkov O.I., Mishnev S.I., Nikitin S.A., Nikolaev I.B., Sinyatkin S.V., Vobly P.D., Zolotarev K.V., Zhuravlev A.N. // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>
18. Nazmov V., Goldenberg B., Vasiliev A., Asadchikov V. // J. Micromech. Microeng. 2021. V. 31. P. 055011.
<https://doi.org/10.1088/1361-6439/abf331>
19. El-Kholi A., Mohr J., Nazmov V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2000. V. 448. № 1–2. P. 497.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)00239-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)00239-4)
20. Kunka D., Mohr J., Nazmov V., Meiser J., Meyer P., Amberger M., Koch F., Schulz J., Walter M., Duttonhofer T., Voigt A., Ahrens G., Grützner G. // Microsyst. Technol. 2014. V. 20. № 10–11. P. 2023.
<https://doi.org/10.1007/s00542-013-2055-x>
21. McNamara S. // J. Micromech. Microeng. 2011. V. 21. P. 015002.
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/21/1/015002>

Polymethyl Methacrylate with a Molecular Weight of 10^7 g/mol for X-Ray Lithography

V. P. Nazmov^{1, 2, *}, A. V. Varand¹, M. A. Mikhailenko^{2, **}, B. G. Goldenberg^{1, 3},
I. Yu. Prosanov², K. B. Gerasimov²

¹Budker Institute of Nuclear Physics of SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

³Shared-Use Center "SKIF", Boreskov Institute of Catalysis of SB RAS, Novosibirsk, 630559 Russia

*e-mail: V.P.Nazmov@inp.nsk.su

**e-mail: mikhailenkoma79@gmail.com

The results of a study of syndiotactic polymethyl methacrylate with a molecular weight of 10^7 g/mol, synthesized via ionic polymerization with radiation initiation, are presented. Changes in the chemical structure of the polymer material have been analyzed by IR spectroscopy, differential thermal analysis, and gel permeation chromatography. During thermal decomposition of the initial polymer, the mass loss process can be divided into three stages: low-temperature, medium-temperature, and high-temperature. The pronounced thermal effect of polymer melting disappears even after exposure to minimal doses of ionizing radiation. A relatively rapid decrease in the molecular weight under the influence of X-ray radiation in the dose range up to 100 J/cm^3 and a scatter in molecular sizes have been found. Polydispersity at low doses is approximately 3.5 times higher than that at doses of the order of 10 kJ/cm^3 . A latent image development rate of approximately five times higher than that of a polymer with a molecular weight of 10^6 g/mol under standard conditions was achieved. The contrast value was 3.4. Using X-ray synchrotron radiation at the VEPP-3 source, microstructuring was carried out by X-ray lithography. Microstructures up to $5 \mu\text{m}$ high and about $2 \mu\text{m}$ in diameter were obtained.

Keywords: polymethyl methacrylate, IR spectroscopy, gel permeation chromatography, differential thermal analysis, contrast, X-ray radiation, sensitivity, microstructures, X-ray lithography.

УДК 538.911:538.915

МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СЛОЕВ ГРАФЕНА НА β -SiC(001) МОЛЕКУЛАМИ ФЕНАЗИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ НЕЙТРАЛЬНЫЙ КРАСНЫЙ

© 2023 г. А. Н. Чайка^а, *, И. М. Аристова^а

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: chaika@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 22.10.2022 г.

После доработки 25.12.2022 г.

Принята к публикации 25.12.2022 г.

Слои графена на полупроводниковых подложках, модифицированные с помощью ковалентной или нековалентной химической функционализации, могут быть использованы для создания гибридных структур, сочетающих физические свойства графена и органических соединений. В статье представлены результаты исследований атомной и электронной структуры ультратонких пленок графена на пластинах β -SiC/Si(001), модифицированных молекулами феназинового красителя Нейтральный красный. Сплошное покрытие графена толщиной несколько атомных слоев синтезировали на пластинах β -SiC/Si(001) в сверхвысоком вакууме при высоких температурах. Химическая модификация графена осуществлена в растворе диазониевой соли красителя Нейтральный красный под воздействием белого света. Данные сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии демонстрируют формирование композитной феназино-графеновой структуры с большой запрещенной зоной на всей поверхности образца. Молекулы могут быть ориентированы параллельно и перпендикулярно слоям графена, формируя на небольших участках поверхности локально-упорядоченные структуры с прямоугольной и косоугольной ячейкой. Электронный спектр и величина запрещенной зоны на различных участках поверхности зависят от локальной атомной структуры и ориентации молекул красителя относительно слоев графена. Согласно теоретическим расчетам, выполненным с использованием теории функционала плотности, локальные изменения электронной структуры молекул феназинового красителя и величины запрещенной зоны могут быть связаны с деформацией (сжатием или растяжением) молекул, обусловленной их взаимодействием с верхним слоем графенового покрытия.

Ключевые слова: графен, сканирующая туннельная микроскопия, сканирующая туннельная спектроскопия, теория функционала плотности.

DOI: 10.31857/S1028096023060080, EDN: DKHRIN

ВВЕДЕНИЕ

Графен — двумерный материал с уникальными физическими свойствами [1, 2], состоящий из одного слоя атомов углерода, связанных между собой sp^2 -орбиталями и образующих двумерную решетку типа пчелиных сот. Ультратонкие пленки, состоящие из одного или нескольких атомных слоев графена, выращенные на полупроводниковых подложках, представляют особый интерес для фундаментальных исследований и технологических применений. Синтез графена на поверхности тонких пленок кубической модификации карбида кремния (β -SiC), выращенных эпитакциально на пластинах Si(001) [3–17], может обеспечить метод производства графена на полупроводниковых подложках, совместимых с суще-

ствующими технологиями микроэлектроники на основе кремния.

Одним из препятствий для создания элементов на базе графена в приборах электроники [18, 19] является отсутствие запрещенной зоны в электронном спектре графена. Использование вицинальных подложек β -SiC/Si с небольшим (менее 4°) отклонением от плоскости (001) позволяет выращивать системы нанополос графена с одним предпочтительным направлением междоменных границ, что приводит к открытию транспортной щели в структурах графен/ β -SiC/Si [7]. Перспективным способом управления электронной структурой графена является химическая модификация с использованием молекулярных соединений [20–22], благодаря которой можно получить ги-

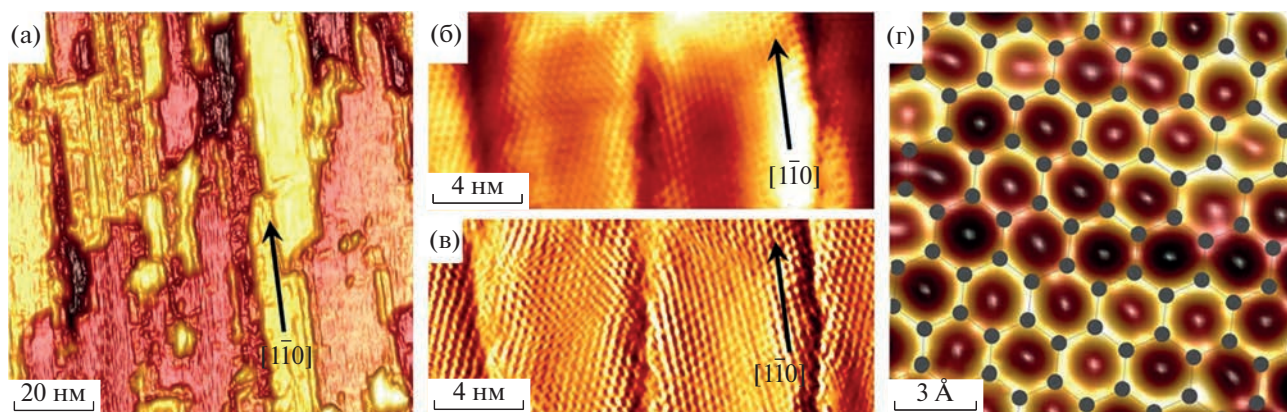


Рис. 1. СТМ-изображения структуры графен/SiC(001), демонстрирующие формирование системы нанополос (а–в), ориентированных в $\{110\}$, и решетку типа пчелиных сот в середине нанодоменов (г). Изображение нанополос с атомным разрешением (в) получено дифференцированием (dZ/dX) топографического изображения (б). Изображения были измерены при 300 К, $U = -0.8$ В и $I = 60$ пА (а), $U = -20$ мВ и $I = 60$ пА (б, в), $U = 10$ мВ и $I = 150$ пА (г). Идеальная решетка графена показана на панели (г) вместе с экспериментальным изображением.

бридные молекулярно-графеновые структуры с измененным электронным спектром, сочетающие уникальные свойства графена и органических соединений. В настоящей статье приведены результаты исследований гибридных феназино-графеновых структур, полученных с помощью функционализации ультратонких (несколько атомных слоев) пленок графена на пластинах β -SiC/Si(001), молекулами феназинового красителя Нейтральный красный [23–25]. Молекулы этого красителя находят применение при разработке химических сенсоров, биологических маркеров, внутриклеточных индикаторов кислотности, оптических и химических сенсоров, фотоэлементов [26–35]. Использование метода химической функционализации при воздействии интенсивного светового излучения [23] позволяет достигать однородной модификации графена молекулами феназинового красителя *ex situ*, без использования сверхвысокого вакуума (СВВ), за короткий промежуток времени.

Особенности атомной и электронной структуры гибридных феназино-графеновых структур изучены с использованием сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и спектроскопии (СТС). Для объяснения особенностей электронной структуры гибридных систем выполнены расчеты с использованием теории функционала плотности (ТФП).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ультратонкие (несколько атомных слоев) покрытия графена на пластинах β -SiC/Si(001) выращивали с помощью серии высокотемпературных

отжигов в СВВ камере электронного спектрометра RIBER LAS-3000, оснащенного дифрактометром медленных электронов и сканирующим туннельным микроскопом для контроля атомной структуры поверхности в процессе синтеза. После предварительной очистки образца с держателем в СВВ, напыления нескольких монослоев атомов кремния на поверхность и серии последовательных отжигов различной длительности при температурах в диапазоне 900–1550 К на всей поверхности пластин β -SiC/Si(001) формируется сплошное покрытие наноструктурированного графена толщиной несколько атомных слоев [3–9]. Согласно данным СТМ, слои графена состоят из полос шириной 5–20 нм (рис. 1а–1в), соединенных между собой междоменными границами, ориентированными вдоль кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$. СТМ-изображения атомного разрешения вдали от границ нанодоменов демонстрируют типичную для графена атомную структуру типа пчелиных сот (рис. 1г).

Для химической модификации графена, синтезированного на пластинах β -SiC/Si(001), образцы помещали в раствор диазониевой соли красителя Нейтральный красный под воздействием белого света на несколько минут [23–25]. Воздействие светового излучения приводило к фотовозбуждению валентных электронов графена и восстановлению катионов красителя, что вызывало формирование активных радикалов, способных образовывать химические связи с атомами углерода в слое графена, как схематически показано на рис. 2. После химической функционализации образцы очищали от загрязнений и непрореагировавшего раствора соли в ультразвуковой ванне с использо-

ванием этанола, а затем просушивали на воздухе. Перед исследованием атомной и электронной структуры модифицированных молекулами феназинового красителя слоев графена на β -SiC/Si(001) образцы очищали от адсорбатов отжигом в СВВ камере при температуре не более 200°C. Особенности локальной атомной и электронной структуры функционализированного графена на пластинах β -SiC/Si(001) изучали с использованием СТМ и СТС при температуре 77 К. ТФП-расчеты электронной структуры гибридных феназино-графеновых систем проводили с использованием пакета PWscf из программного обеспечения Quantum ESPRESSO [36] в приближении локальной плотности состояний с параметризацией Пердю—Цангера [37]. Детальная информация о ТФП-расчетах и экспериментах, выполненных на чистых и модифицированных молекулами феназинового красителя образцах графен/ β -SiC/Si(001) с помощью СТМ и СТС, может быть найдена в работах [24, 25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты СТМ-исследований, функционализация графена молекулами феназинового красителя приводит к формированию сплошной гибридной структуры на всей поверхности образца. Связь молекул с верхним слоем графена прочная и не может быть разорвана как во время ультразвуковой чистки образцов в этаноле, так и при умеренном отжиге в СВВ.

СТМ-исследования различных участков поверхности функционализированного образца показали, что, несмотря на увеличение шероховатости поверхности, рельеф гибридной феназино-графеновой структуры, воспроизводит рельеф системы графен/SiC(001) [24]. После функционализации в СТМ-изображениях (рис. 3а–3в) не обнаружена типичная для слоев графена на β -SiC/Si(001) система нанополос и атомная структура типа пчелиных сот, что согласуется с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и фотоэмиссионной электронной микроскопии [25], демонстрирующими сплошное покрытие графена молекулами красителя. Данные СТМ высокого разрешения демонстрируют отсутствие дальнего порядка в феназино-графеновых структурах на β -SiC/Si(001). Вместе с тем, на СТМ-изображениях присутствуют участки поверхности, на которых молекулы красителя формируют локально-упорядоченные структуры. Молекулы в них могут быть ориентированы как параллельно, так и перпендикулярно поверхности. В качестве примера на рис. 3г, 3д показаны участки по-

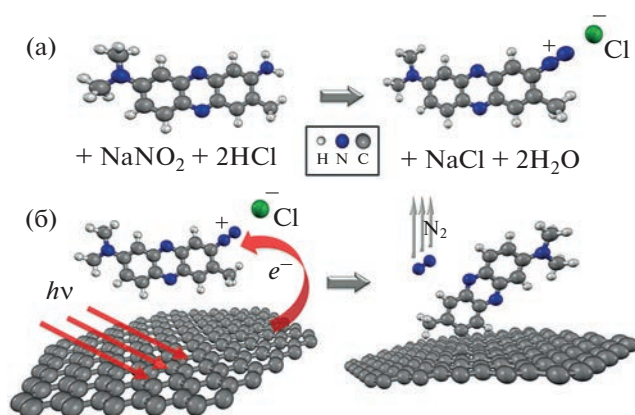


Рис. 2 Схема химической реакции (а) и процесса функционализации графена (б) молекулами феназинового красителя. Нейтральный красный при воздействии светового излучения.

верхности, на которых молекулы, ориентированные почти перпендикулярно слоям графена, формируют локально-упорядоченные структуры с прямоугольной [24] и косоугольной [25] решетками соответственно. Расположение молекул на поверхности графена в структуре с косоугольной решеткой схематически показано на рис. 3ж. На рис. 3е показан участок поверхности, на котором наблюдаются молекулы, ориентированные перпендикулярно (верхний левый угол) и параллельно поверхности (нижняя часть изображения). Ориентация большинства молекул на этом участке поверхности параллельно поверхности образца согласуется с поляризационной зависимостью тонкой структуры спектров вблизи края поглощения рентгеновского излучения [25]. На основании СТМ-измерений можно предположить, что лежащие в плоскости поверхности молекулы преимущественно образуют димерные структуры, как схематически показано на рис. 3з. Молекулы феназинового красителя в этих структурах не идеально параллельны поверхности графена, что согласуется с увеличением шероховатости поверхности в СТМ-изображениях после функционализации графена на β -SiC/Si(001).

СТС-эксперименты, проведенные на различных участках поверхности, показали существенное различие плотности электронных состояний в гибридных феназино-графеновых структурах с различной ориентацией молекул. Согласно данным СТС, структура со “стоящими” молекулами феназинового красителя, показанная на рис. 3г, демонстрирует энергетическую щель равную ~ 0.8 эВ [24]. Локальные СТС-эксперименты, проведенные на участках поверхности с молекулами феназинового красителя, ориентированными

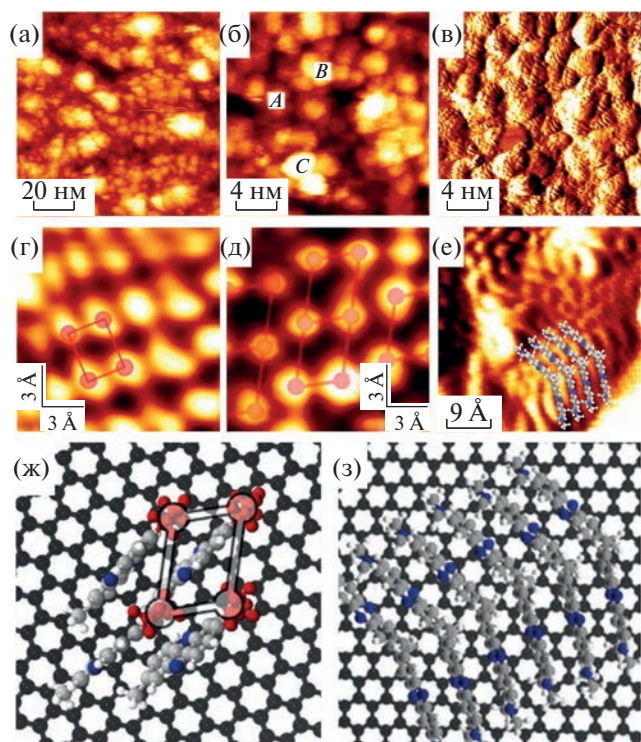


Рис. 3. СТМ-изображения поверхности графена на пластинах β -SiC/Si(001), модифицированного молекулами феназинового красителя (а–е). Изображение на панели (в) получено дифференцированием (dZ/dX) изображения (б). Изображения (г–е) демонстрируют формирование локально-упорядоченных структур со “стоящими” молекулами (г, д) и “лежащими” димерами (е). Модели иллюстрируют расположение “стоящих” молекул, формирующих косую решетку (ж), и “лежащих” димеров (з), что соответствует структурам, наблюдающимся на СТМ-изображениях (д, е соответственно). СТМ-изображения получены при 77 К, $U = -2.5$ В и $I = 60$ пА (а), $U = -2.0$ В и $I = 50$ пА (б, в), $U = -2.5$ В и $I = 50$ пА (г, е), $U = -2.1$ В и $I = 50$ пА (д).

ми преимущественно параллельно поверхности, выявили увеличение энергетической щели, которая могла в отдельных случаях превышать 2 эВ. В качестве примера на рис. 4а показаны СТС-спектры, измеренные на трех участках поверхности, содержащих молекулы, ориентированные параллельно слоям графена (обозначены как области А, В и С на рис. 3б). Ширина запрещенной зоны зависит от локальной атомной структуры и превышает 1 эВ на всех участках поверхности с “лежащими” молекулами. Положение максимума валентной зоны примерно одинаково во всех экспериментальных СТС-спектрах (рис. 4а), несмотря на различия в их детальной структуре. Положение минимума зоны проводимости смещается на несколько сотен мэВ, что указывает на ло-

кальные модификации электронной структуры композита феназиновый краситель/графен.

Для объяснения экспериментальных данных и понимания атомной и электронной структуры модифицированных слоев графена на пластинах β -SiC/Si(001) были выполнены ТФП-расчеты с учетом релаксаций взаимодействующих атомов графена и молекул красителя. Нейтральный краситель [25]. Расчетная плотность электронных состояний (ПЭС) для молекул, лежащих на поверхности графена, показана на рис. 4б (кривая 1). Модель атомной структуры, использованной в расчетах, показана на рис. 4в, 4г (вид сбоку и сверху). Согласно расчетам, в плотности электронных состояний релаксированной молекулы, лежащей на поверхности графена, наблюдается запрещенная зона шириной ~ 0.74 эВ, что расходится с экспериментальными данными, демонстрирующими большую энергетическую щель (рис. 4а). В расчетах молекулы красителя прикрепляли к идеально плоской поверхности графена, не учитывая сложность окружения и реальный рельеф слоя графена (рис. 1). На основании данных СТМ можно ожидать возникновения локальных деформаций молекул из-за неровностей на поверхности наноструктурированного графена и образования связей между молекулами. Известно, что механические напряжения в молекулярных и слоистых структурах могут приводить к изменению электронного спектра и увеличению или уменьшению ширины запрещенной зоны при изменении длин межатомных связей [38].

Для учета сложного окружения, которое может приводить к локальным деформациям молекул, были проведены дополнительные ТФП-расчеты. Релаксированные молекулы были сжаты в двух ортогональных направлениях в плоскости подложки на 5, 10 и 15% [25]. Расчетная плотность электронных состояний сжатых молекул представлена на рис. 4б. Согласно расчетам, ширина запрещенной зоны димера феназинового красителя увеличивается при сжатии молекул на 5, 10 и 15% и составляет 0.95, 1.17 и 1.36 соответственно [25]. Результаты расчетов, показанные на рис. 4б, также демонстрируют практически неизменное положение максимума валентной зоны и постепенное смещение минимума зоны проводимости при сжатии молекул, что качественно согласуется с результатами СТС-экспериментов (рис. 4а). Результаты ТФП-расчетов позволяют предположить, что сжатые молекулы ведут себя как полупроводник p -типа [25], а наблюдаемое в СТС-экспериментах изменение ширины запрещенной зоны в композитной феназино-графеновой струк-

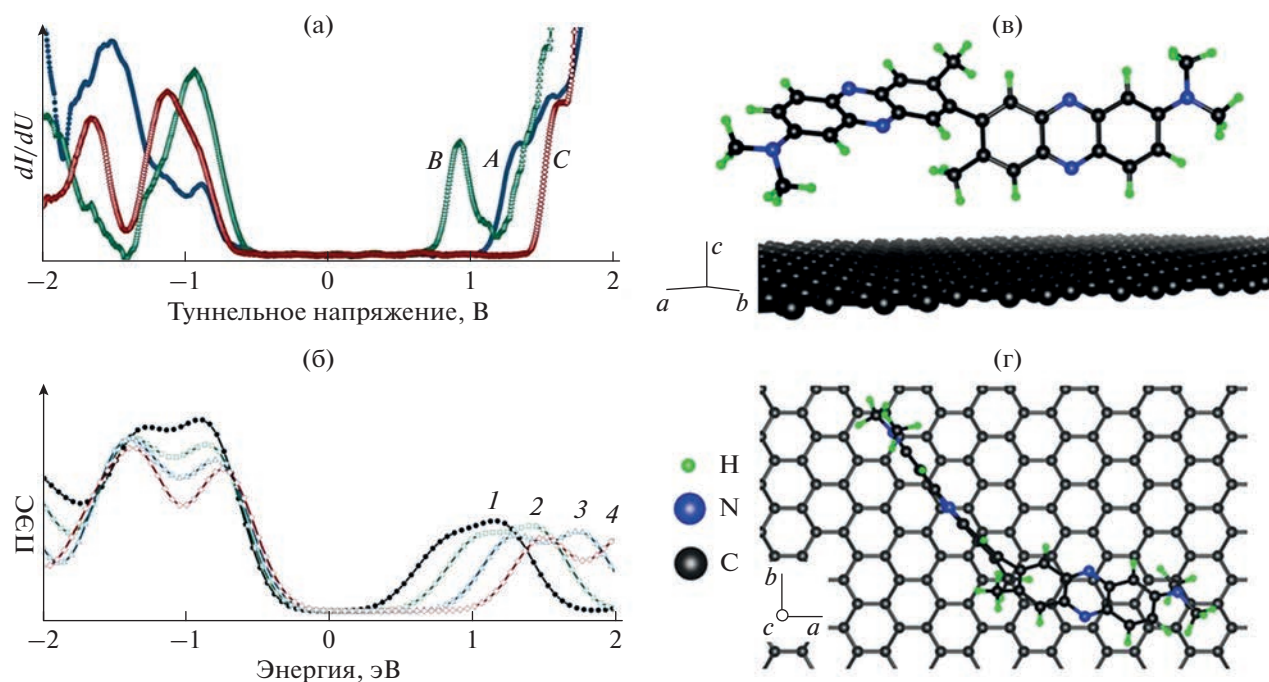


Рис. 4. (а) СТС-спектры, измеренные на участках *A*, *B*, *C* (рис. 3) поверхности образцов графен/SiC(001), модифицированных молекулами красителя Нейтральный красный. (б) Расчетная плотность электронных состояний (ПЭС) молекул, лежащих на поверхности графена в зависимости от степени сжатия молекул в двух направлениях. Расчеты демонстрируют сдвиг края зоны проводимости и увеличение запрещенной зоны в спектре молекул по сравнению с недеформированными образцами (1) при их сжатии на 5 (2), 10 (3) и 15% (4). (в, г) Модель феназино-графеновой структуры, состоящей из атомов водорода (H), азота (N) и углерода (C), которая была использована для ТФП-расчетов, вид сбоку (в) и сверху (г) [25].

туре связано с локальными неоднородностями на поверхности образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье обсуждены результаты применения метода функционализации графена, синтезированного на пластинах β -SiC/Si(001), с помощью молекул феназинового красителя Нейтральный красный. СТМ-эксперименты показали, что при отсутствии дальнего порядка молекулы красителя формируют различные локально-упорядоченные структуры, в которых они могут быть ориентированы почти параллельно или перпендикулярно поверхности. В первом случае молекулы образуют димерные структуры, связанные со слоем графена. Во втором случае молекулы могут формировать на небольших участках поверхности локально-упорядоченные структуры с прямоугольной или косоугольной элементарной ячейкой. СТС-эксперименты демонстрируют, что модификация верхнего слоя графена приводит к появлению запрещенной зоны, превышающей 1 эВ, что позволяет рассматривать синтезированный слоистый композит как низкоразмерную гетероструктуру типа металл/полупроводник. Согласно расчетам,

локальные изменения ширины запрещенной зоны в функционализированном графене могут быть связаны с деформациями молекул в композитной структуре.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН при поддержке РФФИ (проект № 20-02-00489). СТМ-изображения представлены с помощью программы WSXM [39].

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wallace P.R. // Phys. Rev. 1947. V. 71. P. 622. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>
2. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // Science. 2004. V. 306. P. 666. <https://www.doi.org/10.1126/science.1102896>
3. Aristov V.Yu., Urbanik G., Kummer K., Vyalikh D.V., Molodtsova O.V., Preobrajenski A.B., Hess C., Büchner B., Vobornik I., Fujii J., Panaccione G., Ossipyan Yu.A., Knupfer M. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 992. <https://www.doi.org/10.1021/nl904115h>

4. Chaika A.N., Molodtsova O.V., Zakharov A.A., Marchenko D., Sánchez-Barriga J., Varykhalov A., Shvets I.V., Aristov V.Y. // *Nano Res.* 2013. V. 6. P. 562.
<https://www.doi.org/10.1007/s12274-013-0331-9>
5. Chaika A.N., Molodtsova O.V., Zakharov A.A., Marchenko D., Sánchez-Barriga J., Varykhalov A., Babenkov S.V., Portail M., Zielinski M., Murphy B.E., Krasnikov S.A., Lübben O., Shvets I.V., Aristov V.Y. // *Nanotechnology.* 2014. V. 25. P. 135605.
<https://www.doi.org/10.1088/0957-4484/25/13/135605>
6. Chaika A.N., Aristov V.Y., Molodtsova O.V. // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 89. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.010>
7. Wu H.-C., Chaika A.N., Huang T.-W., Syrlybekov A., Abid M., Aristov V.Y., Molodtsova O.V., Babenkov S.V., Marchenko D., Sánchez-Barriga J., Mandal P.S., Varykhalov A.Y., Niu Y., Murphy B.E., Krasnikov S.A., Lübben O., Wang J.J., Liu H., Yang L., Zhang H., Abid M., Janabi Y.T., Molotov S.N., Chang C.-R., Shvets I. // *ACS Nano.* 2015. V. 9. P. 8967.
<https://www.doi.org/10.1021/acsnano.5b02877>
8. Wu H.-C., Chaika A.N., Hsu M.-C., Huang T.-W., Abid M., Abid M., Aristov V.Y., Molodtsova O.V., Babenkov S.V., Niu Y., Murphy B.E., Krasnikov S.A., Lübben O., Liu H., Chun B.S., Janabi Y.T., Molotov S.N., Shvets I.V., Lichtenstein A.I., Katsnelson M.I., Chang C.-R. // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 14453.
<https://www.doi.org/10.1038/ncomms14453>
9. Aristov V.Yu., Chaika A.N., Molodtsova O.V., Babenkov S.V., Locatelli A., Montes T.O., Sala A., Potorochin D., Marchenko D., Murphy B., Walls B., Zhussupbekov K., Shvets I.V. // *ACS Nano.* 2019. V. 13. P. 526.
<https://www.doi.org/10.1021/acsnano.8b07237>
10. Ouerghi A., Ridene M., Balan A., Belkhou R., Barbier A., Gogneau N., Portail M., Michon A., Latil S., Jegou P., Shukla A. // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. P. 205429.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.205429>
11. Gogneau N., Balan A., Ridene M., Shukla A., Ouerghi A. // *Surf. Sci.* 2012. V. 606. P. 217.
<https://www.doi.org/10.1016/j.susc.2011.09.021>
12. Ouerghi A., Balan A., Castelli C., Picher M., Belkhou R., Eddrief M., Silly M.G., Marangolo M., Shukla A., Sirotti F. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 021603.
<https://www.doi.org/10.1063/1.4734396>
13. Abe S., Handa H., Takahashi R., Imaizumi K., Fukidome H., Suemitsu M. // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 50. P. 070102.
<https://www.doi.org/10.1143/JJAP.50.070102>
14. Velez-Fort E., Silly M.G., Belkhou R., Shukla A., Sirotti F., Ouerghi A. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. P. 083101.
<https://www.doi.org/10.1063/1.4818547>
15. Gogneau N., Ben Gouider Trabelsi A., G. Silly M., Ridene M., Portail M., Michon A., Oueslati M., Belkhou R., Sirotti F., Ouerghi A. // *Nanotechnol. Sci. Appl.* 2014. V. 7. P. 85.
<https://www.doi.org/10.2147/NSA.S60324>
16. Hens P., Zakharov A.A., Iakimov T., Syväjärvi M., Yakimova R. // *Carbon.* 2014. V. 80. P. 823.
<https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.041>
17. Suemitsu M., Jiao S., Fukidome H., Tateno Y., Makabe I., Nakabayashi T. // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 2014. V. 47. P. 094016.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/47/9/094016>
18. Zhou S.Y., Gweon G.-H., Fedorov A., First d. P.N., De Heer W., Lee D.-H., Guinea F., Neto A.C., Lanzara A. // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 770.
<https://www.doi.org/10.1038/nmat2003>
19. Xia F., Farmer D.B., Lin Y.-m., Avouris P. // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 715.
<https://www.doi.org/10.1021/nl9039636>
20. Choi J., Kim K.J., Kim B., Lee H., Kim S. // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 9433.
<https://www.doi.org/10.1021/jp9010444>
21. Niyogi S., Bekyarova E., Itkis M.E., Zhang H., Shepperd K., Hicks J., Sprinkle M., Berger C., Lau C.N., de Heer W.A., Conrad E.H., Haddon R.C. // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 4061.
<https://www.doi.org/10.1021/nl1021128>
22. Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B., Chandra V., Kim N., Kemp K.C., Hobza P., Zboril R., Kim K.S. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 6156.
<https://www.doi.org/10.1021/cr3000412>
23. Martin D.P., Tariq A., Richards B.D.O., Jose G., Krasnikov S.A., Kulak A., Sergeeva N.N. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 10715.
<https://www.doi.org/10.1039/C7CC05158A>
24. Sergeeva N.N., Chaika A.N., Walls B., Murphy B.E., Walshe K., Martin D.P., Richards B.D.O., Jose G., Fleischer K., Aristov V.Y., Molodtsova O.V., Shvets I.V., Krasnikov S.A. // *Nanotechnology.* 2018. V. 29. P. 275705.
<https://www.doi.org/10.1088/1361-6528/aabf11>
25. Potorochin D.V., Chaika A.N., Molodtsova O.V., Aristov V.Yu., Marchenko D.E., Smirnov D.A., Makarova A.A., Walls B., Zhussupbekov K., Walshe K., Shvets I.V., Cioabanu A.S., Rabchinskii M.K., Ulin N.V., Baidakova M.V., Brunkov P.N., Molotov S.L. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 585. P. 152542.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152542>
26. Cardona P.-J., Soto C., Martin C., Giquel B., Agusti G., Guirado E., Sirakova T., Kolattukudy P., Julian E., Luquin M. // *Microbes Infect.* 2006. V. 8. P. 183.
<https://www.doi.org/10.1016/j.micinf.2005.06.011>
27. Wang Y.T., Zhao F.L., Li K.A., Tong S.Y. // *Analytica Chimica Acta.* 1999. V. 396 P. 75.
[https://www.doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00365-7](https://www.doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00365-7)
28. LaManna J.C., McCracken K.A. // *Anal. Biochem.* 1984. V. 142. P. 117.
[https://www.doi.org/10.1016/0003-2697\(84\)90525-6](https://www.doi.org/10.1016/0003-2697(84)90525-6)
29. Fautz R., Husein B., Hechenberger C. // *Mutat. Res.* 1991. V. 253. P. 173.
[https://www.doi.org/10.1016/0165-1161\(91\)90130-Z](https://www.doi.org/10.1016/0165-1161(91)90130-Z)
30. Fischer B.B., Krieger-Liszkay A., Eggen R.I. // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38. P. 6307.
<https://www.doi.org/10.1021/es049673y>
31. Fischer B.B., Krieger-Liszkay A., Eggen R.I. // *Plant Sci.* 2005. V. 168. P. 747.
<https://www.doi.org/10.1016/j.plantsci.2004.10.008>
32. Goicoechea J., Zamarreño C.R., Matias I., Arregui F. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2008. V. 132. P. 305.
<https://www.doi.org/10.1016/j.snb.2008.01.056>

33. Bauldreay J., Archer M. // *Electrochimica Acta*. 1983. V. 28. P. 1515.
[https://www.doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85210-4](https://www.doi.org/10.1016/0013-4686(83)85210-4)
34. Jana A.K., Bhowmik B.B. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1999. V. 122. P. 53.
[https://www.doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00467-5](https://www.doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00467-5)
35. Jana A.K. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2000. V. 132. P. 1.
[https://www.doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00251-8](https://www.doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00251-8)
36. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio R.A., Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.-Y., Kokalj A., Küçükbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Poncé S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2017. V. 29. P. 465901.
<https://www.doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
37. Perdew J.P., Zunger A. // *Phys. Rev. B*. 1981. V. 23. P. 5048.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
38. Liu G., Gan Y., Quhe R., Lu P. // *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 709. P. 65.
<https://www.doi.org/10.1016/j.cplett.2018.08.029>
39. Horcas I., Fernández R., Gómez-Rodríguez J.M., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baró A.M. // *Rev. Sci. Instrum.* 2007. V. 78. P. 013705.
<https://www.doi.org/10.1063/1.2432410>

Modification of the Electronic Structure of Few-Layer Graphene Grown on β -SiC(001) by Neutral Red Dye

A. N. Chaika^{1, *}, I. M. Aristova¹

¹*Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: chaika@issp.ac.ru*

Graphene layers on semiconducting substrates, modified using covalent and non-covalent chemical functionalization, can be utilized for fabrication of hybrid structures combining physical properties of graphene and organic molecules. In this paper the results of investigations of the atomic and electronic structure of ultrathin graphene layers on β -SiC/Si(001) wafers modified using phenazine dye Neutral Red are presented. Continuous graphene films consisting on several atomic layers were synthesized on β -SiC/Si(001) wafers using high-temperature annealing in ultrahigh vacuum. The synthesized graphene layers were chemically modified in a solution of diazonium salt of the Neutral Red dye under white light illumination. The results of the scanning tunneling microscopy and spectroscopy experiments demonstrate the formation of a composite phenazine/graphene structure with a large energy gap in all surface regions. The molecules can be oriented preferentially parallel and perpendicular to the graphene layers and form locally ordered structures with rectangular and oblique unit cells. The electronic energy spectrum and band energy gap in different surface areas depend on the local atomic structure and the molecule's orientation relative to the surface. According to the density functional theory calculations, local modifications of the electronic structure and band energy gap can be related to deformations (compression or extension) of the phenazine dye molecules because of their interaction with the topmost graphene layer.

Keywords: graphene, scanning tunneling microscopy, scanning tunneling spectroscopy, density functional theory.

УДК 621.039.546

ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРЫ МОЛИБДЕНА НА СТОЙКОСТЬ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ СПЛАВА Zr–1Nb С ПОКРЫТИЕМ Cr/Mo

© 2023 г. А. В. Абдульменова^а, *, М. С. Сыртанов^а, **,
Е. Б. Кашкаров^а, Д. В. Сиделев^а

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, 634050 Россия

*e-mail: ava75@tpu.ru

**e-mail: maxim-syrtanov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Исследовано влияние кристаллической структуры подслоя Мо на стойкость циркониевого сплава Zr–1Nb с покрытием Cr/Mo к высокотемпературному окислению на воздухе. Методом магнетронного распыления были нанесены покрытия трех видов: однослойное Cr покрытие толщиной 8 мкм, двухслойные покрытия с подслоем из Мо (3 мкм) различной текстуры и внешним защитным слоем из Cr (8 мкм). Различную текстуру пленок молибдена формировали путем изменения конфигурации системы магнетронного распыления. Образцы с покрытиями окисляли в атмосферной печи при 1100°C в течение 15, 30, 45 и 60 мин. Результаты рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии показали, что применение подслоя Мо ограничивает взаимную диффузию системы Cr–Zr. Диффузия Мо приводит к образованию междиффузионных слоев Cr–Мо и Мо–Zr. Более быстрая диффузия наблюдается на границе раздела Cr–Мо. Толщина остаточного слоя Cr в двухслойных покрытиях больше, чем в однослойном при аналогичных условиях окисления.

Ключевые слова: циркониевый сплав, магнетронное распыление, защитное покрытие, барьерный подслой, высокотемпературное окисление, хром, молибден, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.31857/S102809602306002X, EDN: DHMMDZ

ВВЕДЕНИЕ

Разработка циркониевых оболочек тепловыделяющих элементов, обеспечивающих безопасность при авариях с потерей теплоносителя, является крайне важной задачей на сегодняшний день [1–3]. Предлагается множество материалов в качестве защитных покрытий, которые будут способны предотвращать окисление циркониевых сплавов и впоследствии предотвращать или замедлять разрушение оболочек с ядерным топливом [4–7]. Большинство научных коллективов рассматривают хром в качестве основного защитного покрытия, поскольку образующийся во время высокотемпературного окисления оксидный слой (Cr₂O₃) препятствует проникновению кислорода в циркониевый сплав [8–11]. Тем не менее при высоких температурах значительно возрастает взаимная диффузия Cr и Zr с последующим образованием эвтектики с температурой плавления 1332°C [12]. Перспективным решением для предотвращения взаимной диффузии хрома и циркония является нанесение промежуточного

слоя между защитным хромовым покрытием и циркониевым сплавом [13, 14]. Одним из материалов барьерного слоя можно считать молибден, который может образовывать эвтектику с хромом при температуре значительно выше, чем в системе Cr–Zr (1550°C) [15]. Кроме этого, он обладает высокой теплопроводностью (139 Вт/(м · К)) и температурой плавления (2623°C), а также приемлемым сечением захвата тепловых нейтронов [16]. В предыдущей работе коллектива и в работах других авторов была показана эффективность применения двухслойного покрытия из Cr/Mo для подавления диффузии хрома в циркониевый сплав и повышения стойкости к высокотемпературному окислению [16–18]. Однако нет данных о том, как кристаллографическая ориентация слоя молибдена может влиять на кинетику окисления циркониевого сплава с покрытием из Cr/Mo.

Таким образом, целью настоящей работы было исследование барьерных свойств и коррозионной стойкости покрытий из Cr/Mo с различной текстурой молибдена, полученных с помощью

Таблица 1. Параметры осаждения Cr и Mo пленок

Покрытие	Q , Вт/см ²	$U_{\text{см}}$, В	j_n , мА/см ²	t , ч	$T_{\text{макс}}$, °С	h , мкм
Cr	39	–50	65	2.5	320	8
Mo–1	39	–50	18	2.8	190	3
Mo–2	39	–50	55	1.6	320	3

Примечание: Q – плотность мощности разряда, $U_{\text{см}}$ – потенциал смещения, j_n – плотность тока на подложке, t – время осаждения, $T_{\text{макс}}$ – максимальная температура при осаждении, h – толщина покрытия.

магнетронного распыления на циркониевом сплаве Zr–1Nb.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы циркониевого сплава Zr–1Nb (15 × 15 × 2 мм) использовали в качестве подложек. Двухслойные Cr(8 мкм)/Mo(3 мкм) и однослойное Cr (8 мкм) покрытия были нанесены методом магнетронного распыления с использованием ионно-плазменной установки, разработанной в Томском политехническом университете [19]. Следует отметить, что вследствие крепления образцов в держателе при нанесении на них покрытий часть поверхности образцов циркониевого сплава не имела защитного покрытия (площадь непокрытой области составляла ~5–10 мм²). Для измерения температуры образцов в процессе осаждения покрытий использовали инфракрасный пирометр Optris CTlaser 3MH1CF4.

Покрытия из Cr осаждали с помощью мультикатодного магнетронного распыления с источником питания постоянного тока. Для формирования пленок молибдена с различной кристаллической структурой использовали одиночное и дуальное магнетронное распыление с источником постоянного тока. В работе образец с молибденовым подслоем, полученным в процессе одиночного распыления, и защитным покрытием из хрома обозначен как Cr/Mo–1, а образец с молибденовым подслоем, полученным с помощью дуального магнетронного распыления, и защитным покрытием из хрома – Cr/Mo–2. Режимы осаждения покрытий представлены в табл. 1.

Высокотемпературные испытания на воздухе проводили в атмосферной печи (ATS 3210, Applied Test Systems Inc.) при нагреве от 500 до 1100°C со скоростью нагрева ~20°C/мин и с последующим изотермическим выдерживанием в течение 15, 30, 45 и 60 мин. После окисления образцы охлаждались до комнатной температуры естественным образом.

Прирост массы образцов измеряли на аналитических весах Sartorius CP 124S с точностью 10^{–4} г с учетом непокрытой части (без защитного покрытия в месте крепления). Таким образом, расчет происходил следующим образом:

$$W = \Delta m / S, \quad (1)$$

$$\Delta m = m - S_{\text{неп}} W_{\text{Zr}}, \quad (2)$$

где S – площадь части образца с покрытием [см²], Δm – прирост массы части образца с покрытием [мг], m – прирост массы всего образца [мг], $S_{\text{неп}}$ – площадь непокрытой части образца [см²], W_{Zr} – прирост массы непокрытого циркониевого сплава [мг].

Микроструктуру образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Tescan MIRA3. Текстуру и фазовый состав образцов изучали методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000S в конфигурации Брэгга–Брентано ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) при 40 кВ и 30 мА. Для идентификации фаз использовали базу данных PDF4⁺ 2021 и программу SLeve. Расчет коэффициентов текстуры проводили по дифрактограммам образцов с молибденовыми слоями, нанесенными на циркониевый сплав Zr–1Nb по следующей формуле [20]:

$$T_c(hkl) = \frac{N \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\sum_N \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}, \quad (3)$$

где N – количество отражений, I – интенсивность рентгеновского излучения, нанесенного покрытия, I_0 – интенсивность излучения эталонного материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе был проведен расчет текстурных коэффициентов, сформированных молибденовых подслоев, дифрактограммы которых представлены на рис. 1. По данным рентгенофазового анализа видно, что оба образца содержат фазу β -Mo с объемно-центрированной кубической решеткой. Параметры решеток образцов Mo–1 и Mo–2 значительно отличаются и составляют 0.3179 и 0.3158 нм соответственно. Различие в параметрах пленок обусловлено разными условиями осаждения покрытий. Анализ дифрактограмм показал, что в образце Mo–2 наблюдаются отражения 110, 200, 211 и 220, в то время как в образце

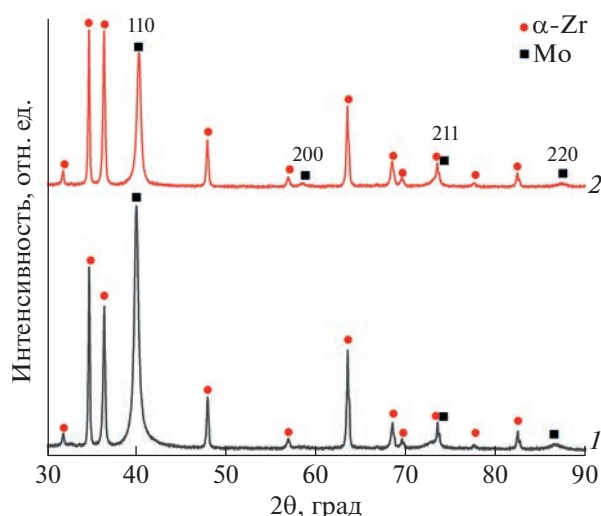


Рис. 1. Дифрактограммы тонких (1 мкм) пленок молибдена Мо–1 (1) и Мо–2 (2) с различной текстурой, нанесенных на циркониевый сплав Zr–1Nb.

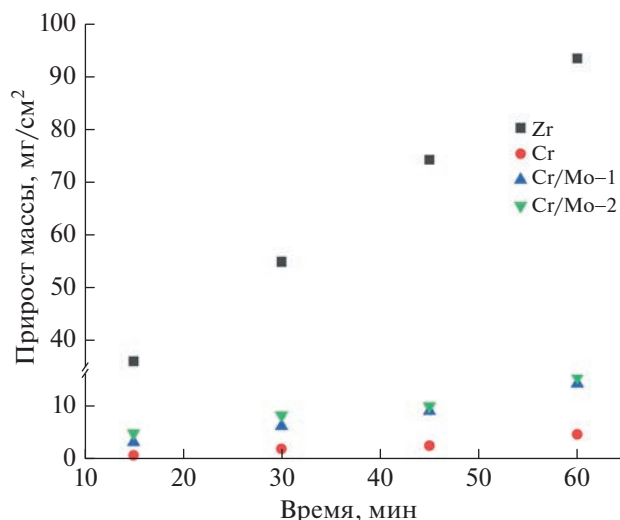


Рис. 2. График прироста массы окисленных образцов циркониевого сплава без покрытия и с покрытиями при температуре 1100°C.

Мо–1 отражение 200 не наблюдается. Необходимо отметить, что сформированные слои имеют преимущественную ориентацию кристаллитов в направлении [110]. Однако расчет, представленный в табл. 2, показал, что в покрытии Мо–1 коэффициент текстуры в направлении [110] превышает коэффициент в покрытии Мо–2. Текстуры коэффициенты в направлениях [211] и [220] сопоставимы.

На следующем этапе оценивали прирост массы образцов на воздухе при температуре 1100°C без покрытия, с однослойным хромовым покрытием и покрытиями из Cr/Mo различной текстуры (рис. 2). Образцы с покрытиями характеризуются значительно меньшим приростом массы в отличие от непокрытого циркониевого сплава, который имеет наибольший прирост. Прирост массы образца Cr/Mo–1 составляет ~3 (15 мин) и 14 мг/см² (60 мин), а образца Cr/Mo–2 ~5 (15 мин) и 15 мг/см² (60 мин). Результаты испытаний показывают, что независимо от текстуры молибденового подслоя в образцах наблюдается практически неизмеримый прирост массы на протяжении всего времени окисления. Осаждение хромового покрытия приводит к снижению прироста массы в ~три–четыре раза в сравнении с покрытиями из Cr/Mo и более чем на один порядок в сравнении с непокрытым сплавом Zr–1Nb. Разница в приросте массы образцов с покрытиями из Cr и Cr/Mo вызвана интенсивным окислением на границе, покрытой и непокрытой частей циркониевого сплава [16].

Анализ РЭМ-изображений поперечного сечения образцов после окисления (рис. 3) показал, что сплав Zr–1Nb с однослойным хромовым по-

крытием имеет микроструктуру, состоящую из четырех основных слоев: внешнего оксидного слоя Cr₂O₃, остаточного слоя α-Cr, междиффузионного слоя Cr–Zr, слоя циркониевого сплава с выпадениями Cr-обогащенной фазы β-Zr. Увеличение времени окисления от 15 до 45 мин приводит к росту толщины внешнего оксидного слоя от 4.5 до 5 мкм, а также увеличению толщины междиффузионного слоя от 0.5 до 1 мкм (рис. 3а, 3б). Поэтому толщина остаточного слоя хрома уменьшается за счет окисления хрома и его диффузии вглубь сплава. В случае покрытий Cr/Mo–1 и Cr/Mo–2 толщина внешнего оксидного слоя Cr₂O₃ после 15 мин окисления составляет 2.5 и 4 мкм соответственно. После 45 мин окисления толщины оксидных слоев примерно соответствуют толщине образца с покрытием из Cr без барьерного слоя (5 мкм), что указывает на активный процесс окисления внешнего защитного слоя при длительном окислении. Важно отметить, что толщина остаточного слоя хрома в случае двухслойных покрытий значительно больше в сравнении с однослойным покрытием. Это обусловлено более быстрой диффузией в системе Cr–Zr, чем в системе Cr–Mo. Тенденция роста внешнего оксидного слоя и, соответственно, уменьшение толщины остаточного слоя хрома с увеличением длитель-

Таблица 2. Коэффициенты текстуры тонких (1 мкм) пленок молибдена

Покрытие	$T_c(110)$	$T_c(200)$	$T_c(211)$	$T_c(220)$
Мо–1	2.5	0	0.7	0.8
Мо–2	2	0.3	0.9	0.8

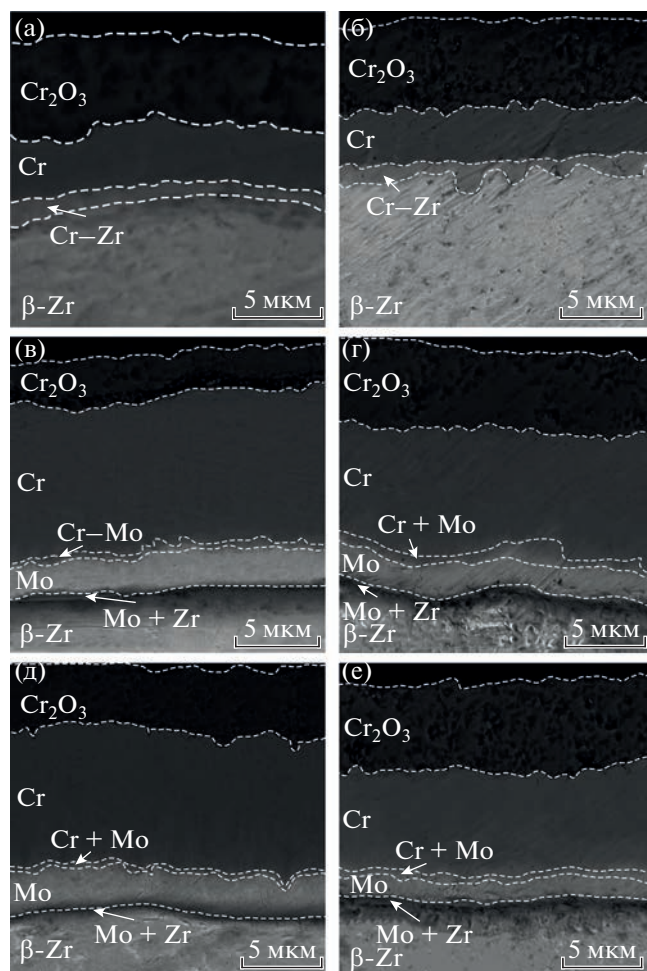


Рис. 3. РЭМ-изображения образцов Cr (а, б), Cr/Mo–1 (в, г), Cr/Mo–2 (д, е) после окисления в течение 15 (а, в, д) и 45 мин (б, г, е).

ности окисления сохраняется, как и в случае однослойных покрытий. В обоих образцах после окисления наблюдается взаимная диффузия между хромом и молибденом, а также молибденом и цирконием (рис. 3в–3е). Междиффузионный слой Cr–Mo после 45 мин окисления в покрытии Cr/Mo–2 больше, чем в Cr/Mo–1, что указывает на более активную диффузию при данной текстуре молибдена. Диффузия молибдена в цирконий протекает по схожему механизму, что и в случае с хромовым покрытием: происходит формирование и рост междиффузионного слоя Mo–Zr.

Анализ дифрактограмм показал, что окисление однослойного хромового покрытия приводит к формированию фазы Cr_2O_3 наряду с $\alpha\text{-Cr}$ (рис. 4). Увеличение времени окисления сопровождается перераспределением интенсивности рефлексов, которое указывает на увеличение содержания оксидной фазы. Фазовый состав образцов с покры-

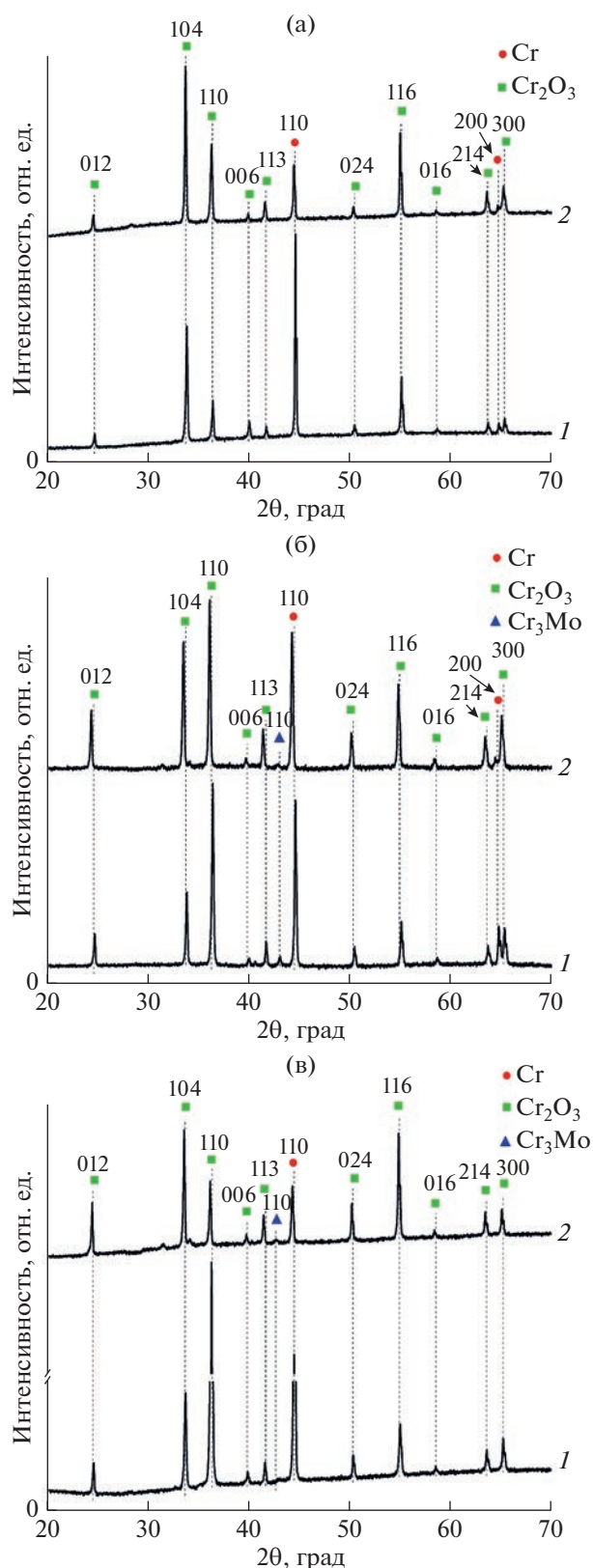


Рис. 4. Дифрактограммы образцов Cr (а), Cr/Mo–1 (б), Cr/Mo–2 (в) после окисления на воздухе при 1100°C в течение 15 (1) и 45 мин (2).

тиями из Cr/Mo аналогичен покрытию из Cr, за исключением того, что помимо фаз Cr_2O_3 и $\alpha\text{-Cr}$ была идентифицирована фаза Cr_3Mo (рис. 4б, 4в). Появление этой интерметаллической фазы связано с активным процессом диффузии молибдена в хром при высокой температуре. Увеличение длительности окисления до 45 мин приводит к перераспределению интенсивностей отражений фаз $\alpha\text{-Cr}$ и Cr_2O_3 , что указывает на увеличение содержания оксидной фазы по аналогии с однослойным покрытием из Cr.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были исследованы барьерные свойства и стойкость к окислению защитного покрытия из Cr/Mo с различной текстурой молибдена. Покрытия состояли из барьерного молибденового слоя толщиной 3 мкм и защитного хромового покрытия толщиной 8 мкм, полученных методом магнетронного распыления. В результате комплексного анализа структурно-фазового состояния циркониевого сплава с покрытиями из Cr/Mo при высокотемпературном окислении можно сделать следующие выводы.

Молибден ограничивает взаимную диффузию хрома и циркония при высокотемпературном окислении, обеспечивая большую толщину остаточного слоя хрома в отличие от однослойного хромового покрытия. Диффузия молибдена при высоких температурах приводит к формированию междиффузионных слоев Cr–Mo и Mo–Zr на границах их раздела. Толщина диффузионного слоя Cr–Mo больше в случае покрытия из Cr/Mo–2, что указывает на более активную взаимную диффузию Cr и Mo. Толщины оксидных слоев Cr_2O_3 при окислении однослойного Cr покрытия и покрытий из Cr/Mo с различной текстурой схожи, что указывает на незначительное влияние подслоя Mo и его текстуры на стойкость к окислению циркониевого сплава.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-00175).

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terrani K.A. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 501. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.12.043>
2. Bragg-Sitton S. // Nucl. News. 2014. V. 57. № 3. P. 83.
3. Bischoff J., Delafay C., Vauglin C., Barberis P., Roubeyrie C., Perche D., Duthoo D., Schuster F., Brachet J.C., Schweitzer E.W., Nimishakavi K. // Nucl. Engin. Technol. 2018. V. 50. P. 223. <https://doi.org/10.1016/j.net.2017.12.004>
4. Khatkhatay F., Jiao L., Jian J., Zhang W., Jiao Z., Gan J., Zhang H., Zhang X., Wang H. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 451. Iss. 1–3. P. 346. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.04.010>
5. Li W., Wang Z., Shuai J., Xu B., Wang A., Ke P. // Ceram. Intern. 2019. V. 45. Iss. 11. P. 13912. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.089>
6. Tang C., Stueber M., Seifert H.J., Steinbrueck M. // Corrosion Rev. 2017. V. 35. Iss. 3. P. 141. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0010>
7. Tallman D., Anasori B., Barsoum M.A. // Mater. Res. Lett. 2013. V. 1. Iss. 3. P. 115. <https://doi.org/10.1080/21663831.2013.806364>
8. Park D.J., Kim H.G., Jung Y., Park J.H., Yang J.H., Koo Y.H. // J. Nucl. Mater. 2016. V. 482. P. 75. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.10.021>
9. Brachet J.C., Le Saux M., Le Flem M., Urvoy S., Rouesne E., Guilbert T., Cobac C., Lahogue F., Rousselot J., Tupin M., Billaud P., Hossepied C., Schuster F., Lomello F., Billard A., Velisa G., Monsifrot E., Bischoff J., Ambard A. // Proc. TopFuel. 2015. P. 1.
10. Yang J., Steinbrück M., Tang C., Große M., Liu J., Zhang J., Yun D., Wang S. // J. Alloys Compd. 2022. V. 895. P. 162450. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162450>
11. Chen H., Wang X., Zhang R. // Coatings. 2020. V. 10. P. 808. <https://doi.org/10.3390/coatings10090808>
12. Jiang J., Du M., Pan Z., Yuan M., Ma X., Wang B. // Mater. Design. 2021. V. 212. № 110168. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110168>
13. Wang X., Liao Y., Xu C., Guan H., Zhu M., Gao C., Jin X., Pang P., Du J., Liao B., Xue W. // J. Alloys Compd. 2021. V. 883. № 160798. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160798>
14. Krejčí J., Ševeček M., Kabátová J., Manoch F., Kočí J., Cvrček L., Málek J., Krum S., Šutta P., Bubílková P., Halodová P., Namburi H.K. // Proc. TopFuel. 2018. P. 1.
15. Kashkarov E., Aforu B., Sidelev D., Krinitcyn M., Gouws V., Lider A. // Coatings. 2021. V. 11. № 5. P. 1. <https://doi.org/10.3390/coatings11050557>
16. Wei T., Zhang R., Yang H., Liu H., Qiu S., Wang Y., Du P., He K., Hu X., Dong C. // Corros. Sci. 2019. V. 158. № 108077. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.06.029>
17. Syrtanov M.S., Kashkarov E.B., Abdulmenova A.V., Sidelev D.V. // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 439. № 128459. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128459>
18. Yeom H., Maier B., Johnson G., Dabney T., Walters J., Sridharan K. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 507. P. 306. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.014>
19. Sidelev D.V., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Krivobokov V.P. // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 369. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.057>
20. Stylianou R., Stylianou R., Tkadletz M., Schalka N., Penoyb M., Czettl C., Mitterera C. // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 359. P. 314. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.095>

Molybdenum Texture Effect on High Temperature Oxidation Resistance of Cr/Mo-Coated Zr–1Nb Alloy

A. V. Abdulmenova^{1, *}, M. S. Syrtanov^{1, **}, E. B. Kashkarov¹, D. V. Sidelev¹

¹*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: ava75@tpu.ru*

***e-mail: maxim-syrtanov@mail.ru*

The effect of the crystal structure of the Mo sublayer on the resistance of the Zr–1Nb zirconium alloy with a Cr/Mo coating to high-temperature oxidation in air were studied. Three types of coating were deposited by magnetron sputtering: a single-layer Cr coating with a thickness of 8 μm , bilayer coatings with a Mo sublayer (3 μm) of various textures and an outer protective Cr layer (8 μm). Different textures of molybdenum layers were formed by changing the configuration of the magnetron sputtering system. Coated samples were oxidized in an atmospheric furnace at 1100°C for 15, 30, 45 and 60 min. The results of X-ray diffraction and scanning electron microscopy showed that applying Mo sublayer limited the Cr–Zr interdiffusion. Diffusion of Mo leads to the formation of interdiffusion layers Cr–Mo and Mo–Zr. Faster diffusion is observed at the Cr–Mo interface. The thickness of the residual Cr layer in bilayer coatings is greater than in a single-layer one under similar oxidation conditions.

Keywords: zirconium alloy, magnetron sputtering, protective coating, barrier sublayer, high-temperature oxidation, chromium, molybdenum, X-ray diffraction.

УДК 620.197:621.794.61

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ

© 2023 г. К. А. Аникин^а, *, А. А. Жуков^б, В. Н. Страполова^с, А. В. Эпельфельд^б

^аГосударственный научно-исследовательский институт приборостроения,
Москва, 129226 Россия

^бНациональный исследовательский университет “Московский авиационный институт”,
Москва, 125993 Россия

^сАкционерное общество “Композит”, Королев, 141070 Россия

*e-mail: airgear12@mail.ru

Поступила в редакцию 19.09.2022 г.

После доработки 14.12.2022 г.

Принята к публикации 14.12.2022 г.

Экспериментально изучено влияние продолжительности процесса микродугового оксидирования на толщину, шероховатость и оптические характеристики (коэффициент поглощения солнечного излучения α_s и коэффициент теплового излучения ϵ) терморегулирующих белых и черных покрытий, сформированных на алюминиевом сплаве АМг6, предназначенных для использования в космической отрасли. Найдено, что α_s уменьшается с ростом толщины покрытий при увеличении продолжительности МДО-обработки. Снижение шероховатости белых покрытий сопровождается ростом ϵ . Для черных покрытий главную роль играет степень черноты покрытия (коэффициент излучения), которая зависит от содержания в нем оксида ванадия. Сравнительный анализ оптических характеристик терморегулирующих МДО-покрытий на различных алюминиевых сплавах показал, что белые покрытия класса “солнечный отражатель” лучше формировать на алюминиевом сплаве АМг3, а черные покрытия класса “истинный поглотитель” — на сплаве АМг6 методом микродугового оксидирования в течение 25 мин. Полученные экспериментальные данные могут служить основой для разработки базовой технологии формирования терморегулирующих покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов, предназначенных для использования в космической отрасли.

Ключевые слова: алюминиевый сплав АМг6, микродуговое оксидирование, терморегулирующие покрытия космического назначения, толщина, шероховатость, коэффициент поглощения солнечного излучения, коэффициент теплового излучения, “солнечный отражатель”, “истинный поглотитель”.

DOI: 10.31857/S1028096023060031, EDN: DHMTRL

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных методов формирования защитных керамикоподобных покрытий на изделиях из вентильных металлов и их сплавов является плазменно-электролитическая обработка или, иначе, микродуговое оксидирование (МДО). В монографиях [1–3] подробно рассмотрены вопросы теории, технологии и оборудования для плазменно-электролитического модифицирования поверхности металлов и сплавов методом микродугового оксидирования. МДО позволяет формировать на поверхности алюминия и его сплавов не только износостойкие, коррозионно-защитные, но и терморегулирующие покрытия (ТРП) для космических аппаратов. Такие ТРП применяют для термостабилизации рабочих

режимов блоков бортовой аппаратуры и узлов космических и летательных аппаратов, на поверхность которых воздействует электромагнитное излучение Солнца. Данные покрытия также позволяют перераспределять тепло внутри приборов, отводя и переизлучая его от наиболее теплонагруженных участков. Коэффициенты поглощения солнечного излучения и теплового излучения терморегулирующих материалов покрытий являются основными терморadiационными характеристиками для расчета теплового режима космических аппаратов [4].

Для космического приборостроения в большинстве своем используют терморегулирующие покрытия на полимерной основе из полиамида или политетрафторэтилена [5, 6]. Однако в настоящее время в основном стали применять специальные

лакокрасочные ТРП (эмали) серии ЭКОМ [7]. Но покрытия эти имеют ряд недостатков, таких как невысокая адгезия и значительное ухудшение термооптических характеристик при длительной эксплуатации в открытом космическом пространстве из-за радиационного облучения и воздействия химически активного атомарного кислорода на низких околоземных орбитах [8–10].

В последние годы появилось значительное количество научных публикаций, посвященных получению, исследованию характеристик и применению ТРП, формируемых плазменно-электролитическим методом МДО [11–17]. Так, в работе [17] были исследованы структура, состав, оптические характеристики и стойкость к воздействию потока атомарного кислорода белых и черных терморегулирующих покрытий, сформированных на алюминиевом сплаве АМг3. Было установлено, что воздействие потока атомарного кислорода на исследуемые покрытия приводит к незначительной, по сравнению с другими материалами, эрозии их поверхности. Рассчитанные после измерений коэффициента отражения коэффициенты поглощения солнечного излучения α_s и теплового излучения ϵ составили: $\alpha_s = 0.28$ и $\epsilon = 0.93$ — для белых ТРП; $\alpha_s = 0.95$ и $\epsilon = 0.88$ — для черных ТРП. Также были запатентованы способы получения терморегулирующих МДО-покрытий на изделиях из алюминия и алюминиевых сплавов, предназначенных для применения в космической отрасли [18, 19].

Характеристики МДО-покрытий зависят от природы обрабатываемого субстрата — подложки, состава и температуры электролита, типа и электрических параметров (плотность тока и др.) режима, а также продолжительности процесса МДО [1–3].

В настоящей работе экспериментально изучено влияние продолжительности процесса МДО на толщину, шероховатость поверхности и оптические характеристики (коэффициенты поглощения солнечного излучения α_s и теплового излучения ϵ) терморегулирующих белых и черных покрытий, сформированных на алюминиевом сплаве АМг6 и проведен сравнительный анализ с оптическими характеристиками ТРП на алюминиевом сплаве АМг3.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Объектами исследования служили прямоугольные пластинки размером 40×40 мм, толщиной 2 мм из алюминиевого сплава АМг6 (5.8–6.8% Mg; 0.5–0.8% Mn, остальное Al) с белыми и черными терморегулирующими покрытиями, сформированными методом МДО.

МДО-обработку проводили в анодно-катодном режиме (50 Гц) при равенстве анодного и ка-

тодного токов и их суммарной плотности 10 А/дм^2 на экспериментальном оборудовании МАИ [3]. МДО-покрытия класса “солнечный отражатель” белого цвета формировали при комнатной температуре в силикатно-щелочном электролите, содержащем 2 г/л гидроксида калия и 6 мл/л жидкого стекла натриевого. При формировании покрытий класса “истинный поглотитель” черного цвета использовали электролит, содержащий 5 г/л гидроксида натрия, 20 мл/л жидкого стекла натриевого и 5 г/л ванадата аммония. Диапазон варьирования продолжительности МДО-обработки при формировании белых ТРП составлял 60–135 мин, а при формировании черных покрытий 15–45 мин.

Морфологию поверхности МДО-покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL серии JSM-6010. Толщину МДО-покрытий измеряли вихретоковым толщиномером ВТ-201, а шероховатость — с помощью профилометра Taylor Hobson.

Коэффициенты поглощения солнечного излучения α_s и теплового излучения ϵ были рассчитаны, согласно [4], после измерений коэффициента отражения на рефлектометрах солнечном “РС-К” [20] и инфракрасном “РИ-К” [21], соответственно. Согласно рекомендациям [4], измерения проводили при температуре $25 \pm 5^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поверхности белых покрытий, сформированных при различной продолжительности МДО-обработки. При относительно монотонном росте толщины покрытий со средней скоростью $\sim 0.6 \text{ мкм/мин}$ (рис. 2а) на зависимости их шероховатости от продолжительности процесса МДО имеется явный минимум (рис. 2б), который коррелирует с морфологией поверхности покрытия, сформированного в течение 90 мин (рис. 1б). По-видимому, сначала в процессе оксидирования растущее покрытие в какой-то степени нивелирует исходную шероховатость металлической подложки, а затем при формировании пористого наружного технологического слоя МДО-покрытия [1] шероховатость вновь возрастает (рис. 1в).

Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s относительно монотонно уменьшается при увеличении продолжительности обработки (рис. 3а) с ростом толщины белых МДО-покрытий (рис. 2а). Это может объясняться тем, что в наружном технологическом слое покрытия, который начинает формироваться и растет в силикатно-щелочных электролитах на поздних стадиях процесса МДО-обработки, содержится значительное количество диоксида кремния SiO_2 в виде

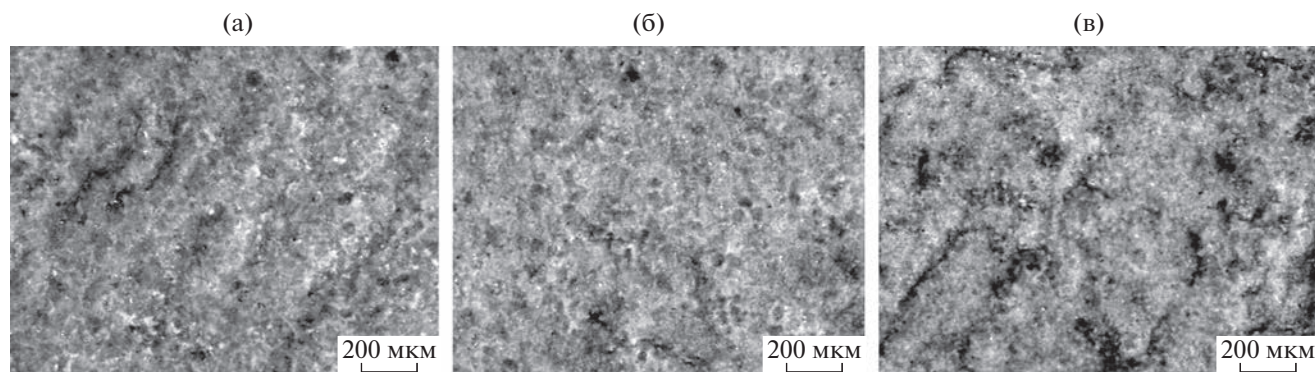


Рис. 1. Морфология поверхности белых покрытий, сформированных при продолжительности МДО-обработки 60 (а), 90 (б), и 120 мин (в).

кристаллических фаз α -кварца и α -кristобалита [2], которые эффективно отражают солнечные лучи.

На зависимости коэффициента теплового излучения ϵ от продолжительности МДО-обработки имеется явный максимум (рис. 3б), который коррелирует с минимумом шероховатости на аналогичной зависимости (рис. 2б). Видно, что они имеют фактически противоположный характер. Таким образом, можно констатировать, что для белых ТРП снижение шероховатости покрытия сопровождается ростом коэффициента теплового излучения.

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения поверхности черных ТРП, сформированных при различной продолжительности МДО-обработки. При монотонном росте толщины покрытий со средней скоростью ~ 1.5 мкм/мин (рис. 5а) шероховатость при продолжительности процесса МДО до 25 мин растет с последующим выходом на плато при увеличении времени МДО (рис. 5б). Это в целом коррелирует с морфологией поверхности МДО-покрытий, представленных на рис. 4.

Как и для белых МДО-покрытий, для черных ТРП коэффициент поглощения солнечного излучения α_s уменьшается при увеличении продолжительности обработки (рис. 6а) с ростом толщины покрытий (рис. 5а).

В отличие от белых ТРП шероховатость черных МДО-покрытий никак не коррелирует с коэффициентом теплового излучения ϵ (рис. 5б, 6б). По-видимому, здесь главную роль играет степень черноты покрытия, которая зависит от содержания в нем оксида ванадия V_2O_5 , образующегося при термолизе в микродуговых разрядах ванадата аммония, содержащегося в электролите. Присутствие ванадия в черном ТРП было подтверждено методом рентгеноспектрального локального анализа ранее [17].

В табл. 1 представлены сравнительные оптические характеристики белых и черных ТРП, сфор-

мированных методом МДО, и лакокрасочных терморегулирующих покрытий (эмалей) серии ЭКОМ [7]. Видно, что белые МДО-покрытия,

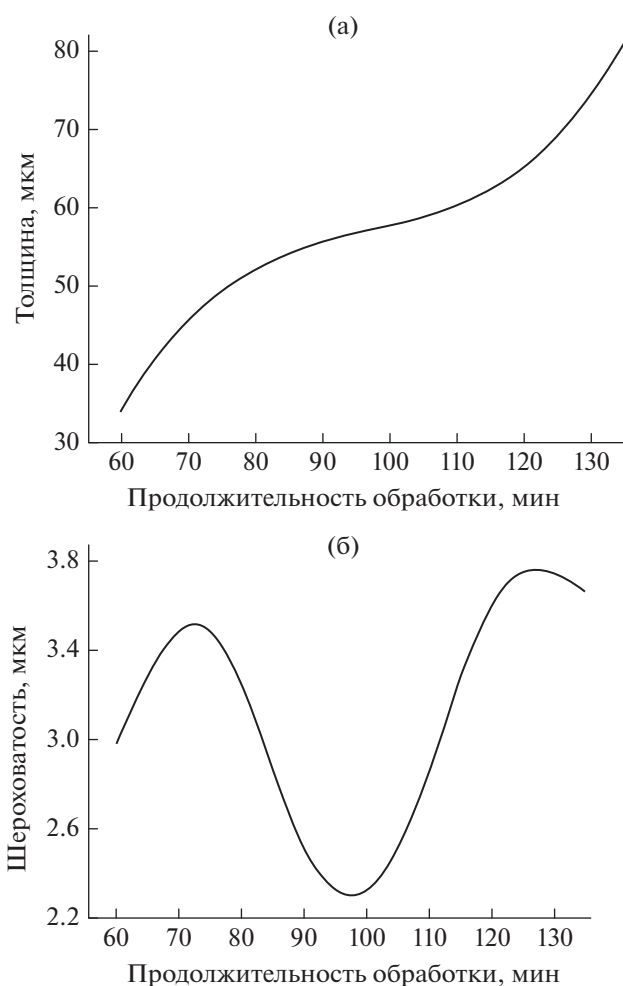


Рис. 2. Зависимости толщины (а) и шероховатости (б) белых покрытий от продолжительности МДО-обработки.

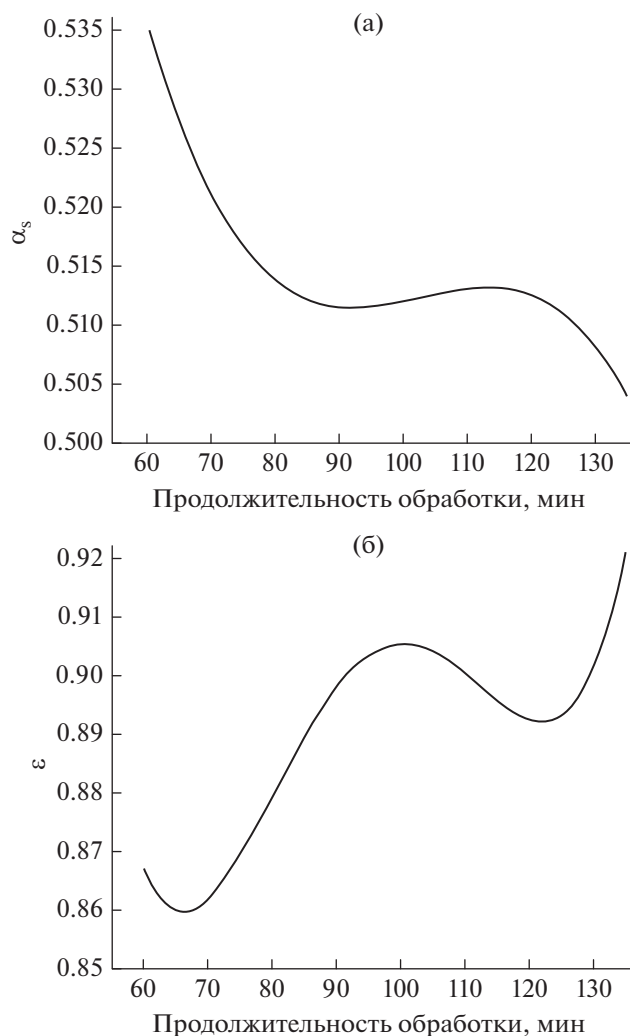


Рис. 3. Зависимости коэффициентов поглощения солнечного излучения α_s (а) и теплового излучения ϵ (б) белых покрытий от продолжительности МДО-обработки.

сформированные на алюминиевом сплаве АМг6 при продолжительности процесса МДО от 60 до 135 мин, не удовлетворяют требованиям к опти-

ческим характеристикам ТРП, применимым в космической отрасли, по значениям коэффициента поглощения солнечного излучения α_s : 0.51–0.54 (рис. 3) при требованиях $\alpha_s \leq 0.30$ [7]. В то же время белые ТРП, сформированные на алюминиевом сплаве АМг3, согласно [17], имеют $\alpha_s = 0.28$.

Различие в толщинах белых МДО-покрытий на сплавах АМг6 (35–85 мкм) и АМг3 (150 мкм при $\alpha_s = 0.28$ [17]) не позволяет объяснить данный феномен. При увеличении толщины белого МДО-покрытия на сплаве АМг6 с 35 до 85 мкм коэффициент поглощения солнечного излучения α_s уменьшается с 0.53 до 0.5 (рис. 2а, 3а). Аппроксимация показывает, что дальнейшее увеличение толщины до 150 мкм приведет к уменьшению α_s только до 0.45–0.46, что также не удовлетворяет требованиям [7].

Полученные результаты могут быть связаны с тем, что в алюминиевых сплавах системы Al–Mg, содержащих более 1–2% Mg, присутствуют эвтектические включения интерметаллидной β -фазы Al_3Mg_2 в α -твердом растворе магния в алюминии [22]. Следует отметить, что в сплаве АМг6 включений примерно в три раза больше, чем в сплаве АМг3 (~15% против ~5%). После МДО этих сплавов в силикатно-щелочном электролите интерметаллидные включения должны присутствовать в МДО-покрытиях примерно в тех же пропорциях в виде оксидных соединений типа шпинели $MgAl_2O_4$, форстерита Mg_2SiO_4 и энстатита $MgSiO_3$ [3], которые будут придавать серый оттенок белым покрытиям, увеличивая их коэффициенты поглощения солнечного излучения α_s и теплового излучения ϵ .

Черные МДО-покрытия, сформированные на алюминиевом сплаве АМг6 при продолжительности оксидирования 25 мин, удовлетворяют требованиям как по $\alpha_s = 0.95$, так и по коэффициенту теплового излучения $\epsilon = 0.93$ (рис. 6) при требованиях $\alpha_s \geq 0.95$ и $\epsilon \geq 0.92$ [7], в то время как ТРП, сформированные на алюминиевом сплаве АМг3,

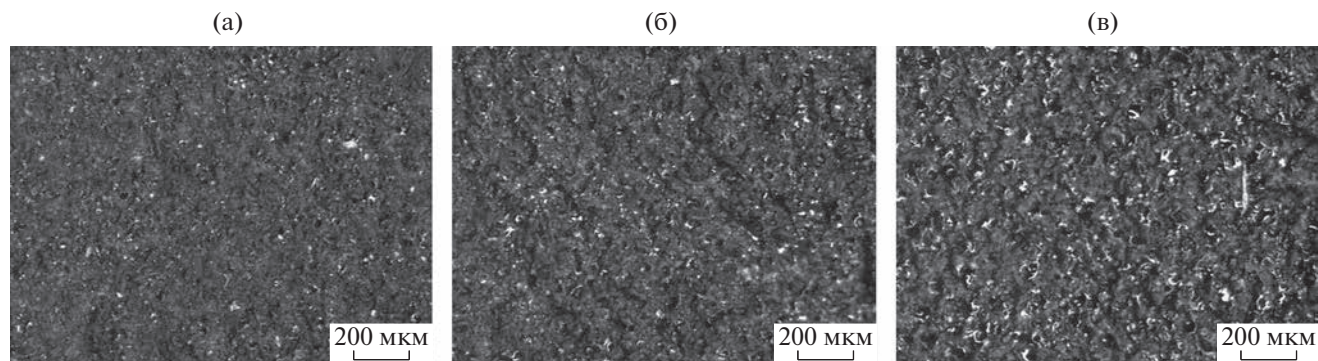
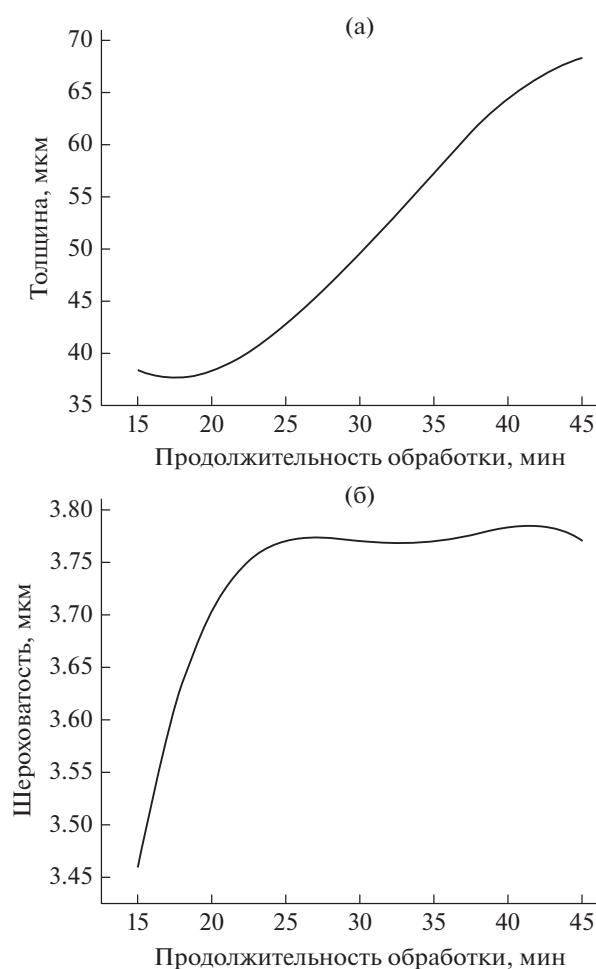
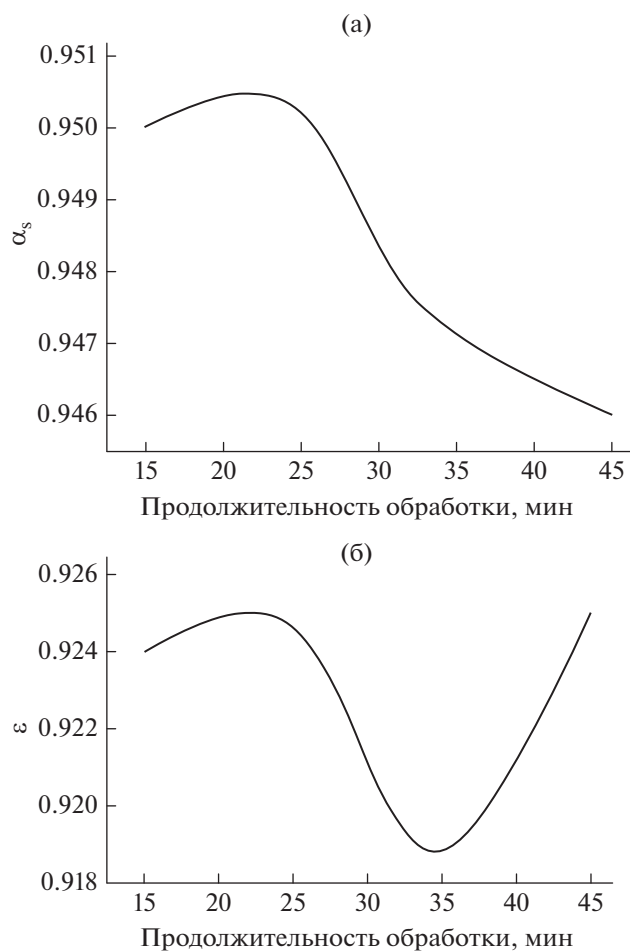


Рис. 4. Морфология поверхности черных покрытий, сформированных при продолжительности МДО-обработки 15 (а), 30 (б), и 45 мин (в).

Таблица 1. Оптические характеристики ТРП, сформированных методом МДО, и лакокрасочных ТРП (эмалей) серии ЭКОМ

Тип покрытия, подложка	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s	Коэффициент теплового излучения ϵ
Белое МДО-покрытие, сплав АМг6	$(0.51-0.54) \pm 0.03$	$(0.86-0.92) \pm 0.07$
Белое МДО-покрытие, сплав АМг3 [17]	0.28 ± 0.03	0.93 ± 0.07
Белая эмаль ЭКОМ-1, сплав АМг6 [7]	≤ 0.30	≥ 0.90
Черное МДО-покрытие, сплав АМг6	0.95 ± 0.03	$(0.92-0.93) \pm 0.07$
Черное МДО-покрытие, сплав АМг3 [17]	0.95 ± 0.03	0.88 ± 0.07
Черная эмаль ЭКОМ-2, сплав АМг6 [7]	≥ 0.95	≥ 0.92

**Рис. 5.** Зависимости толщины (а) и шероховатости (б) черных покрытий от продолжительности МДО-обработки.**Рис. 6.** Зависимости коэффициентов поглощения солнечного излучения α_s (а) и теплового излучения ϵ (б) черных покрытий от продолжительности МДО-обработки.

согласно [17], имеют неудовлетворительный $\varepsilon = 0.88$.

Таким образом, исходя из требований к оптическим характеристикам ТРП, предназначенных для использования в космических аппаратах, белые МДО-покрытия класса “солнечный отражатель” лучше формировать на алюминиевом сплаве АМг3 [17], а черные класса “истинный поглотитель” — на алюминиевом сплаве АМг6 при продолжительности оксидирования 25 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучено влияние продолжительности процесса МДО на толщину, шероховатость и оптические характеристики (коэффициенты поглощения солнечного излучения α_s и теплового излучения ε) терморегулирующих белых и черных покрытий, предназначенных для использования в космической отрасли, сформированных на алюминиевом сплаве АМг6.

Найдено, что коэффициент поглощения солнечного излучения α_s уменьшается с ростом толщины покрытий при увеличении продолжительности МДО-обработки. Это связано с тем, что в наружном технологическом слое покрытия содержится значительное количество диоксида кремния SiO_2 в виде кристаллических фаз α -кварца и α -кристобалита, которые эффективно отражают солнечные лучи.

Для белых МДО-покрытий снижение их шероховатости сопровождается ростом коэффициента теплового излучения ε . Для черных ТРП главную роль играет степень черноты покрытия, которая зависит от содержания в нем оксида ванадия V_2O_5 , образующегося при термоллизе в микродуговых разрядах ванадата аммония, содержащегося в электролите.

Сравнительный анализ МДО-покрытий на различных алюминиевых сплавах показал, что, исходя из требований к оптическим характеристикам ТРП, белые покрытия класса “солнечный отражатель” лучше формировать на алюминиевом сплаве АМг3, а черные покрытия класса “истинный поглотитель” — на сплаве АМг6 при продолжительности оксидирования 25 мин. Полученные экспериментальные данные могут служить основой для разработки базовой технологии формирования терморегулирующих покрытий космического назначения на изделиях из алюминиевых сплавов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность И.О. Кондрацкову за помощь в МДО-обработке образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: Экомет, 2005. 368 с.
2. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Т. II. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
3. Эпельфельд А.В., Белкин П.Н., Борисов А.М., Васин В.А., Крит Б.Л., Людин В.Б., Сомов О.В., Сорокин В.А. Суминов И.В., Францкевич В.П. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий. Т. I. Микродуговое оксидирование. М., СПб.: Реноме, 2017. 648 с.
4. ГОСТ Р 59313-2021 Системы космические. Методы измерения коэффициента поглощения солнечного излучения и коэффициента теплового излучения терморегулирующих покрытий и материалов. Дата введения 2021-06-01. Москва: Стандартинформ, 2021. 20 с.
5. Gilmore D.G. Spacecraft Thermal Control Handbook. V. I. California: The Aerospace Press, 2002. 836 p.
6. Spacecraft Thermal Control and Conductive Paints/Coatings* and Services Catalog. <http://www.aztechnology.com>. (1989) AZ Technology. Cited January 2008.
7. Лакокрасочные терморегулирующие покрытия (2022) АО Композит. <http://www.kompozit-mv.ru>.
8. Jaworske D.A., Kline S.E. Scientific and Technical Aerospace Report. <http://gltrs.grc.nasa.gov>. April 2008.
9. Jaworske D.A., Tuan G.C., Westheimer D.T., Peters W.C., Kauder L.R. // Sci. Tech. Aerospace Rep. <http://gltrs.grc.nasa.gov>. June 2008.
10. Модель космоса. Т. 2. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов / Ред. Панасюк М.И., Новиков Л.С. М.: КДУ, 2007. 1144 с.
11. Борисов А.М., Кирикова К.Е., Суминов И.В. // Физика и химия обработки материалов. 2011. № 2. С. 42.
12. Tang H., Sun Q., Xin T., Yi C., Jiang Z., Wnag F. // Curr. Appl. Phys. 2012. V. 12. P. 284. <https://www.doi.org/10.1016/j.japsusc.2011.07.118>
13. Wang Y.M., Tian H., Shen X.E., Wen L., Ouyang J.H., Zhou Y., Jia D.C., Guo L.X. // Ceram. Int. 2013 V. 39. P. 2869. <https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.060>
14. Al Bosta M.M., Ma K.-J., Chien H.-H. // Infrared Phys. & Technol. 2013. V. 60. P. 323. <https://www.doi.org/10.1016/j.infrared.2013.06.006>
15. Al Bosta M.M., Ma K.-J. // Infrared Phys. Technol. 2014. V. 67. P. 63. <https://www.doi.org/10.1016/j.infrared.2014.07.009>
16. Qixing X., Jiankang W., Guanjie L., Han W., Dongqi L., Zhongping Y., Zhaohua J. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 307. P. 1284. <https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.073>
17. Аникин К.А., Борисов А.М., Желтухин А.В., Жуков А.А., Савушкина С.В., Федичкин И.Д., Черник В.Н., Эпельфельд А.В. // Поверхность. Рентген., син-

- хротр, и нейтрон. исслед. 2018. № 6. С. 18.
<https://www.doi.org/10.7868/S0207352818060045>
18. Патент 2691477 (РФ). Способ формирования многофункциональных терморегулирующих покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов / ФГБОУ "МАИ (НИУ)". Аникин К.А., Борисов А.М., Желтухин А.В., Жуков А.А., Кондрацкий И.О., Крит Б.Л., Людин В.Б., Эпельфельд А.В. // Заявл. 09.04.2018. № 2018112550; опубл. 14.06.2019. Бюл. № 17.
 19. Патент 2740550 (РФ). Способ получения дифференциальных терморегулирующих покрытий космического назначения на изделиях из алюминия и алюминиевых сплавов / ФГБОУ "МАИ (НИУ)". Жуков А.А., Эпельфельд А.В. // Заявл. 24.07.2020. № 2020124627; опубл. 15.01.2021. Бюл. № 2.
 20. № 78782-20. Рефлектометры солнечные "РС-К". Утвержденные типы средств измерений. ФГИС "Аршин". 2022 г.
<https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4>
 21. № 79736-20. Рефлектометры инфракрасные "РИ-К". Утвержденные типы средств измерений. ФГИС "Аршин". 2022 г. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4>
 22. Колачев Б.А. Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2005. 428 с.

Effect of Microarc Oxidation Duration on the Characteristics of Thermal Control Coatings on Aluminum Alloy

K. A. Anikin^{1, *}, A. A. Zhukov², V. N. Strapolova³, A. V. Apelfeld²

¹"GosNIIP", Moscow, 129226 Russia

²Moscow Aviation Institute, (National Research University), Moscow, 125993 Russia

³JSC "Kompozit", Korolev, 141070 Russia

*e-mail: airgear12@mail.ru

The influence of microarc oxidation process duration on the thickness, roughness and optical characteristics (solar absorbance α_s and emissivity ϵ) of thermal control white and black cosmic coatings formed on an aluminum alloy AMg6 is studied experimentally. It is found that α_s decreases with an increase in the thickness of coatings with increasing microarc oxidation treatment duration. For white coatings, a decrease in their roughness is accompanied by an increase in ϵ , and vice versa. For black coatings, the main role is played by the degree of blackness of the coating, which is determined by the content of vanadium oxide in it. A comparative analysis of the optical characteristics of thermally controlled coatings obtained using microarc oxidation process on various aluminum alloys showed that it is better to form white coatings of the "solar reflector" class on an aluminum alloy AMg3, and black coatings of the "true absorber" class – on an aluminum alloy AMg6 with MAO treatment duration of 25 min. The obtained experimental data can serve as a framework for the development of basic technology for the formation of thermal control cosmic coatings on products made of aluminum alloys.

Keywords: aluminum alloy AMg6, microarc oxidation, thermal control cosmic coatings, thickness, roughness, coefficient of absorption of solar radiation, thermal emissivity, "solar reflector", "true absorber".

УДК 543.427.2:544.076.32

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРЫ НАНОПОКРЫТИЙ Fe_2O_3 НА ПОРИСТОМ Al_2O_3 , ПОЛУЧЕННЫХ ОКИСЛЕНИЕМ МАГНЕТРОННО-ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК Fe

© 2023 г. Р. Г. Валеев^а, *, А. Н. Бельтюков^б, А. И. Чукавин^а,
М. А. Еремина^а, В. В. Кривенцов^б

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
Ижевск, 426008 Россия

^бФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: rishatvaleev@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2022 г.

После доработки 17.12.2022 г.

Принята к публикации 17.12.2022 г.

Представлены результаты исследований морфологии, кристаллической и химической структуры покрытий оксида железа(III) на поверхности пористого оксида алюминия с различной морфологией методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также спектроскопии тонкой структуры ближней области края рентгеновского поглощения. Пленки пористого оксида алюминия были синтезированы методом двухстадийного анодного окисления алюминия в водных 0.3 М растворах серной и щавелевой кислот. Для изменения диаметра пор часть пленок травили в растворе фосфорной кислоты. Образцы нанопокровов оксида железа были получены окислением на воздухе пленок железа, осажденных на матрицы-подложки пористого оксида алюминия методом магнетронного напыления, при температуре 300°C в течение 3 ч. Показано, что окисление приводит к двукратному увеличению толщины покрытия контрольного образца и связано с увеличением плотности оксида железа по сравнению с чистым железом. С изменением нанопористой структуры на поверхности подложек происходит изменение морфологических особенностей покрытий, заключающееся в “зарастании” пор оксидом железа. Управление процессами, приводящими к такому “зарастанию”, позволит проводить направленное изменение структурно-чувствительных свойств композитных структур на основе оксида железа.

Ключевые слова: оксид железа, пористый оксид алюминия, покрытие, магнетронное осаждение, электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия тонкой структуры ближней области края рентгеновского поглощения.

DOI: 10.31857/S102809602306016X, EDN: DLSYKV

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на долгую историю, после открытия оксидов железа как функциональных материалов для различных применений, интерес к ним не уменьшается как с в фундаментальной, так и прикладной науке. Наночастицы активно исследуют для применений в медицине в качестве активных центров в магнитно-резонансной томографии [1], в адресной доставке лекарственных средств [2]; в катализе — для переработки органических соединений [3], в том числе нефти [4]. Пленки на основе оксида железа получили распространение в устройствах магнитной записи [5], газовых сенсорах [6], электродных материалах [7], оптике [8].

Тем не менее, продолжают поиски новых форм материалов, имеющих характерный размер структурных особенностей до 500 нм, например, полученных с использованием поверхностей с высокопористой структурой (с соотношением площади, занятой порами к площади оксидной пленки более 30%). Одним из таких материалов является пористый анодный оксид алюминия, обладающий структурой с высокоупорядоченным расположением вертикально ориентированных к поверхности пор [9, 10] и активно используемый в качестве шаблона для синтеза различных материалов [11–14].

Ранее нами были проведены исследования структуры и катодных свойств покрытий железа,

нанесенных на пористый оксид алюминия методом термического осаждения [15]. Магнетронные пленки материалов, в отличие от термически осажденных, обладают более стабильными свойствами из-за лучшего контроля за процессом напыления. Было отмечено [16], что при термической коррозии порошка, состоящего из сферических частиц железа диаметром 1–3 мкм, формируются материалы со структурой типа металл/оксидная оболочка, но при окислении более мелких частиц диаметром до 20 нм или состоящих из таких частиц покрытий толщиной не более 200 нм, они могут быть окислены полностью. Анализ литературных данных показал полное отсутствие исследований структуры и функциональных (катодных и магнитных) свойств наноструктурных пленок железа, что обусловило их новизну.

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование морфологии, структурного и химического состояния и химического состава покрытий оксида железа на оксиде алюминия с различной морфологией пористой поверхности. В перспективе будет выявлено влияние указанных характеристик на функциональные (магнитные, оптические, мембранные, биосовместимость) свойства покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек для получения покрытий оксида железа с наноструктурированной поверхностью использовали пленки пористого анодного оксида алюминия, синтезированные при напряжении 25 В в 0.3 М растворе серной (H_2SO_4) кислоты и напряжении 40 В в 0.3 М растворе щавелевой ($C_2H_2O_4$) кислоты [9]. Всего было изготовлено три образца подложек при напряжении анодирования 40 В, два из которых подверглись травлению в течение 30 и 50 мин для увеличения диаметра пор, и один образец при напряжении анодирования 25 В. Следует отметить, что при травлении также незначительно уменьшается толщина пористой пленки, что не оказывает влияния на конечный результат исследования. В качестве источника напряжения использовали блок питания АКИП 1134-300-5. Синтез проводили в холодильной камере при температуре электролита 5°C, что позволило получить поверхность оксида алюминия с гексагонально-упорядоченными порами со средним диаметром 39 ± 2 и 50 ± 2 нм и расстояниями между центрами пор 64 ± 3 и 96 ± 3 нм для исходных пленок (до травления) пористого анодного оксида алюминия, полученных анодированием при напряжениях 25 и 40 В. После травления средние диаметры пор увеличились до 60 ± 3 и 73 ± 3 нм соответственно. В качестве образца для сравнения использовали пленку же-

леза, осажденную на гладкую подложку полико-
ра. Толщина покрытия на “гладкой” подложке, измеренная методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) по перепаду высот на специально сформированной “ступеньке”, составила 28 ± 3 нм.

Осаждение железа проводили методом магнетронного напыления с использованием модернизированного вакуумного универсального поста “ВУП-5”. Вакуумная камера установки была откачана до предельного вакуума не хуже 10^{-6} мБар, плазменный разряд зажигали при парциальном давлении аргона 5×10^{-3} мБар, поддерживали катодный ток 100 мА при напряжении около 220 В. В качестве испаряемого материала использовали мишень железа 99.9% (ООО “Гирмет”). Подложки закрепляли на расстоянии 100 мм от магнетрона. Для лучшей адгезии покрытий и удаления адсорбированных углеродных загрязнений подложки перед напылением отжигали при температуре 250°C в течение 2 ч, напыление проводили на нагретые подложки. Образцы извлекали из камеры напыления после напуска азота, что позволило исключить процесс резкого окисления поверхности железных покрытий.

Окисление в воздушной среде проводили в трубчатой печи SK2D-2-12TPA2 (Китай) с двумя контролируемыми зонами нагрева при температуре 300°C в течение 3 ч. Температура и время отжига были выбраны исходя из предположения [17], что в интервале температур от 250 до 300°C поверхность чистого железа гарантированно окисляется. Скорость нагрева составила 10°C/мин., время охлаждения до комнатной температуры после отжига – около 5 ч. После извлечения из печи покрытия изменили цвет с серого на желтый. Повторное измерение толщины покрытия после окисления показало ее увеличение до 60 ± 9 нм.

Исследование химического состояния железа в покрытиях до и после отжига проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на рентгеноэлектронном спектрометре Specs. Возбуждение электронной эмиссии проводили с использованием AlK_{α} -излучения ($E = 1486.6$ эВ).

Рентгенофазовый анализ покрытий проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с использованием CoK_{α} -излучения в геометрии Брэгга–Брентано и конфигурации θ – 2θ . Шаг сканирования составил 0.02° , скорость сканирования – 3 град/мин.

Исследования морфологии поверхности проводили методами АСМ и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием программно-аппаратного комплекса на базе атомно-силового микроскопа NT-MDT Integra Solaris в полу-контактном режиме съемки и растрового элек-

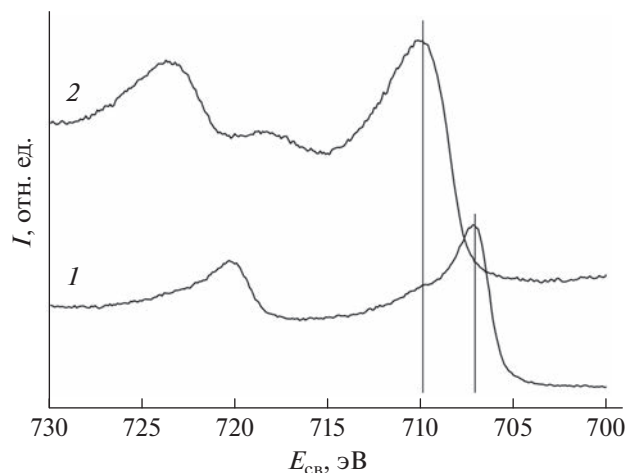


Рис. 1. РФЭС-спектр пленки Fe, осажденной на подложку поликора до (1) и после (2) отжига. Вертикальными линиями указано энергетическое положение линий Fe^0 ($E_{\text{св}} = 707$ эВ) и Fe^{3+} ($E_{\text{св}} = 710$ эВ).

тронного микроскопа Thermo Fisher Scientific Quattro S с электронной пушкой с полевой эмиссией, оснащенного системой энергодисперсионного анализа на основе спектрометра EDAX Octane Elect Plus EDS System.

XANES-исследования проводили в режиме выхода флуоресценции на экспериментальной станции “EXAFS-спектроскопия” канала 8 накопительного кольца ВЭПП-3 в ЦКП СЦСТИ, Новосибирск. Для монохроматизации излучения использовали кристалл Si(111). XANES-спектры для всех исследованных образцов были получены на K -крае поглощения Fe ($E_K = 7112$ эВ). Шаг при измерении спектров составлял ~ 0.5 эВ. Обработка спектров проводилась с помощью пакета программ Viper (XANDA) [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения металлического состояния исходных покрытий железа и после окисления пленка на образце с “гладкой” подложкой была исследована методом РФЭС (рис. 1). Видно, что исходная пленка (кривая 1) представляет собой практически чистое железо ($\Delta E(\text{Fe}2p_{1/2} - \text{Fe}2p_{3/2}) = 13.2$ эВ), а после окисления (кривая 2) соответствует спектру оксида Fe_2O_3 ($\Delta E(\text{Fe}2p_{1/2} - \text{Fe}2p_{3/2}) = 13.6$ эВ) [19].

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов до и после отжига. Интенсивность линий отражений, соответствующих исследуемым материалам, довольно слабая из-за малой толщины покрытий, но отсутствие рефлексов оксида железа на пленках до отжига, как и отсутствие рефлексов железа на пленках после отжига, подтвержда-

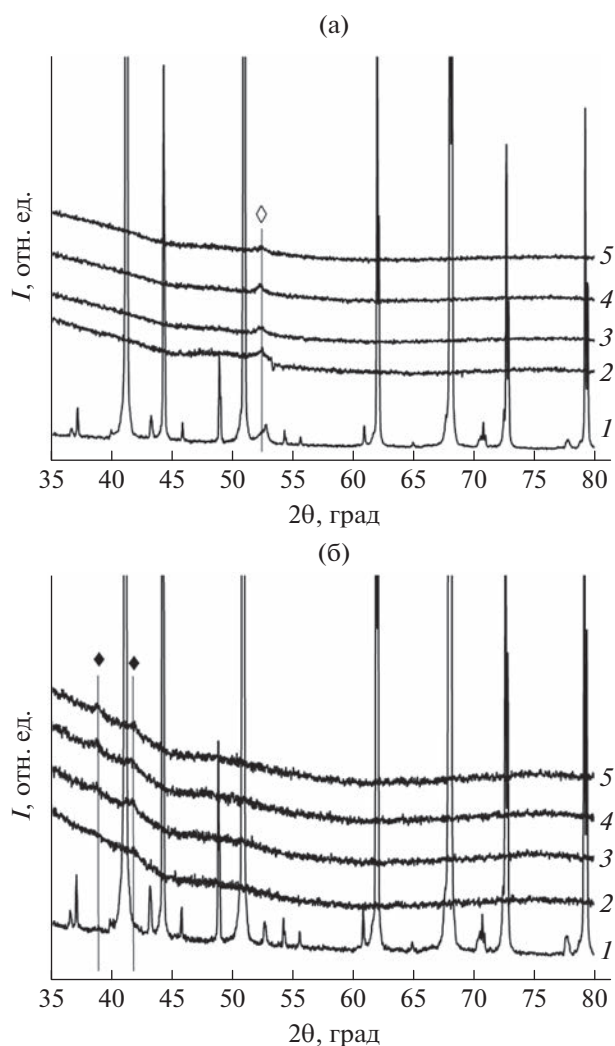


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы покрытий железа (а) и оксида железа (б) на подложках из поликора (1) и пористого оксида алюминия (2–5), полученных при 25 В (2); при 40 В (3); при 40 В с последующим травлением в течение 30 мин (4); при 40 В с последующим травлением в течение 50 мин (5). На дифрактограмме отмечены линии $\diamond$ – Fe(110), $\blacklozenge$ – Fe_2O_3 (104) и (110).

ет факт полного окисления железа на всех подложках.

Как видно по изображениям, полученных с помощью РЭМ (рис. 3, в центре), осаждение железа происходит преимущественно на пространстве пористых пленок оксида алюминия между порами. Как показывают изображения, полученные с использованием АСМ (рис. 4), покрытия состоят из кластеров размером до нескольких десятков нм. В целом это соответствует нашим ранее полученным данным [15]. Изображения поверхности исходных пленок оксида алюминия также представлены на рис. 3 (слева).

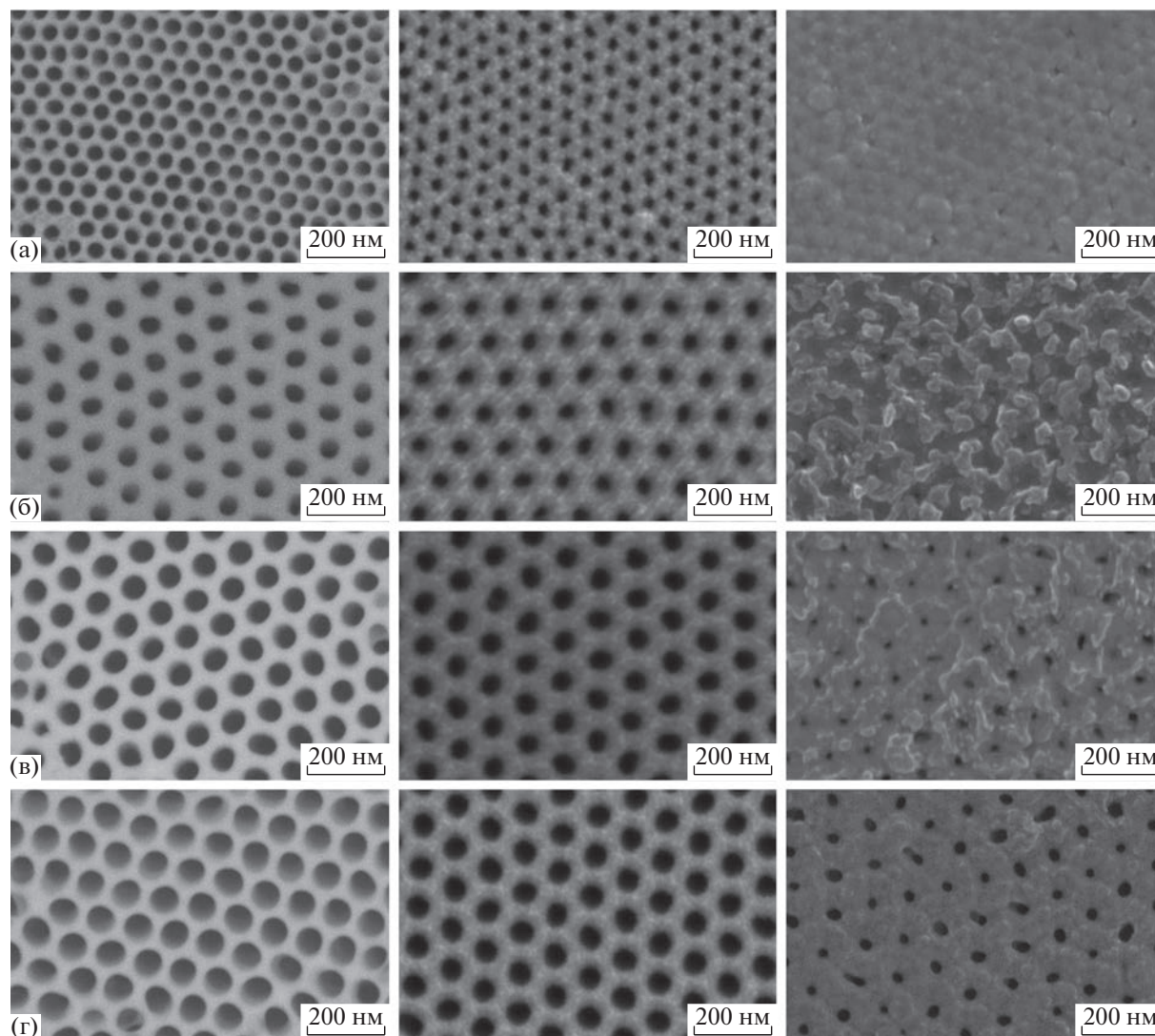


Рис. 3. РЭМ-изображения исходных пленок пористого оксида алюминия (слева), осажденных на них покрытий Fe (в центре) и Fe_2O_3 после окисления на воздухе (справа): пористый анодный оксид алюминия, полученный при 25 В (а); при 40 В (б); при 40 В с последующим травлением в течение 30 мин (в); при 40 В с последующим травлением в течение 50 мин (г).

После отжига при температуре 300°C в течение 3 ч наблюдается “заращение” пор оксидом железа (рис. 3, справа). Это связано с тем, что при образовании оксида происходит увеличение объема пленки, что подтверждается двукратным увеличением толщины пленки на поликоре, по сравнению с толщиной исходной пленки железа. Действительно, плотность железа равна 7.87 г/см^3 , а оксида Fe_2O_3 — 5.24 г/см^3 , чем может быть обосновано увеличение толщины максимум в 1.5 раза. Но, поскольку пленки не сплошные, а состоят из кластеров (рис. 5), при отжиге, наряду с увеличением размеров самих частиц вследствие окисления, происходит увеличение пустот между ними, что обосновывает двукратное (с 28 ± 3 до $60 \pm 9 \text{ нм}$)

увеличение толщины покрытия. Планируемые в дальнейшем исследования методом РФЭС с послойным травлением покрытий позволят определить примерную глубину, на которую в поры матрицы проникает оксид железа.

Для окончательного подтверждения факта образования после отжига именно Fe_2O_3 , образец покрытия, полученный окислением железа на матрице пористого анодного оксида алюминия при 40 В с последующим травлением в течение 30 мин, был исследован методом XANES спектроскопии (рис. 6). Спектр образца представлен в сравнении со спектрами эталонов — оксида железа(III) и железной фольги.

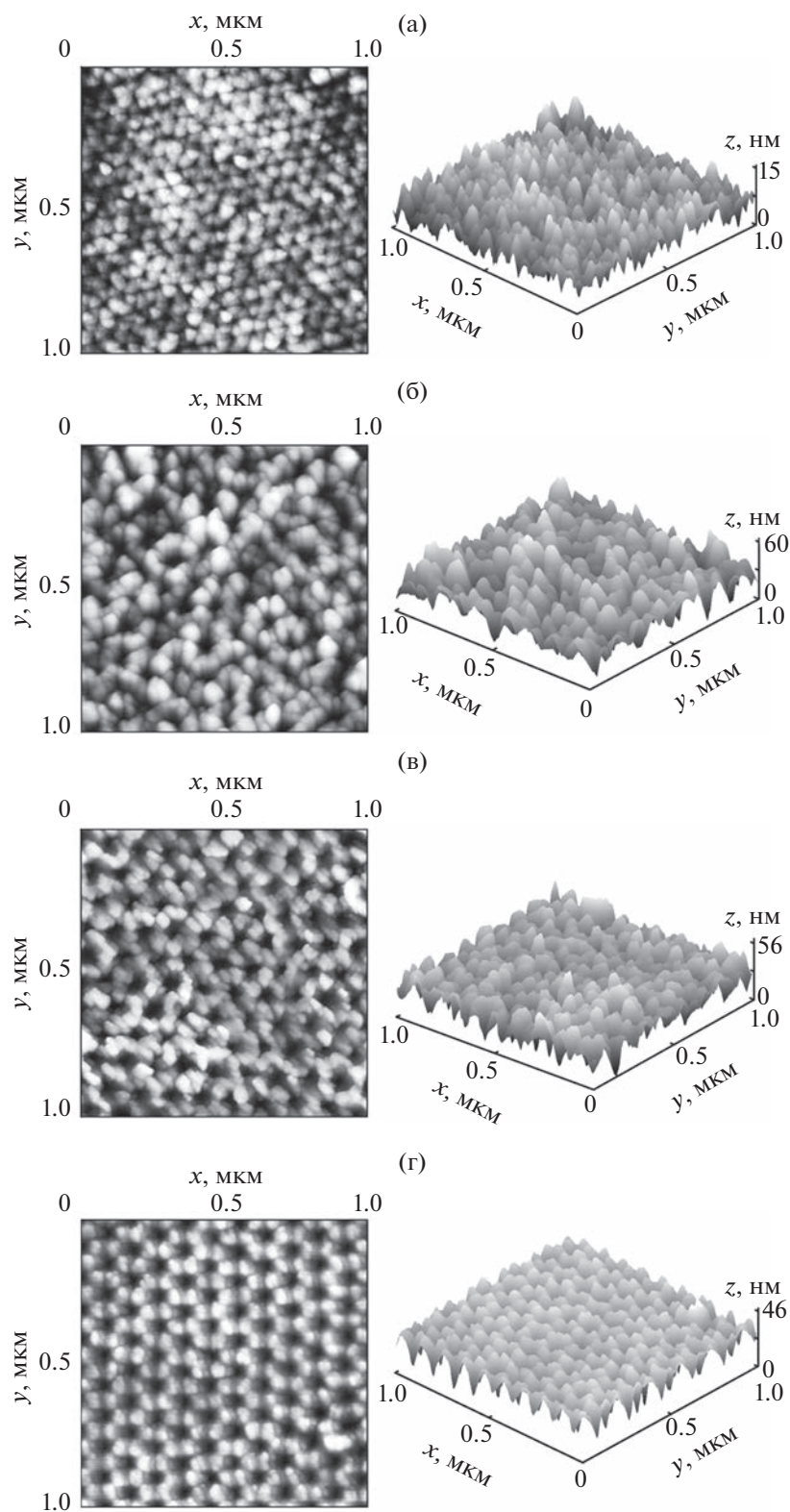


Рис. 4. 2D- и 3D- ACM-изображения покрытий Fe_2O_3 на подложке из пористого анодного оксида алюминия, полученной при 25 В (а); при 40 В (б); при 40 В с последующим травлением в течение 30 мин (в); при 40 В с последующим травлением в течение 50 мин (г).

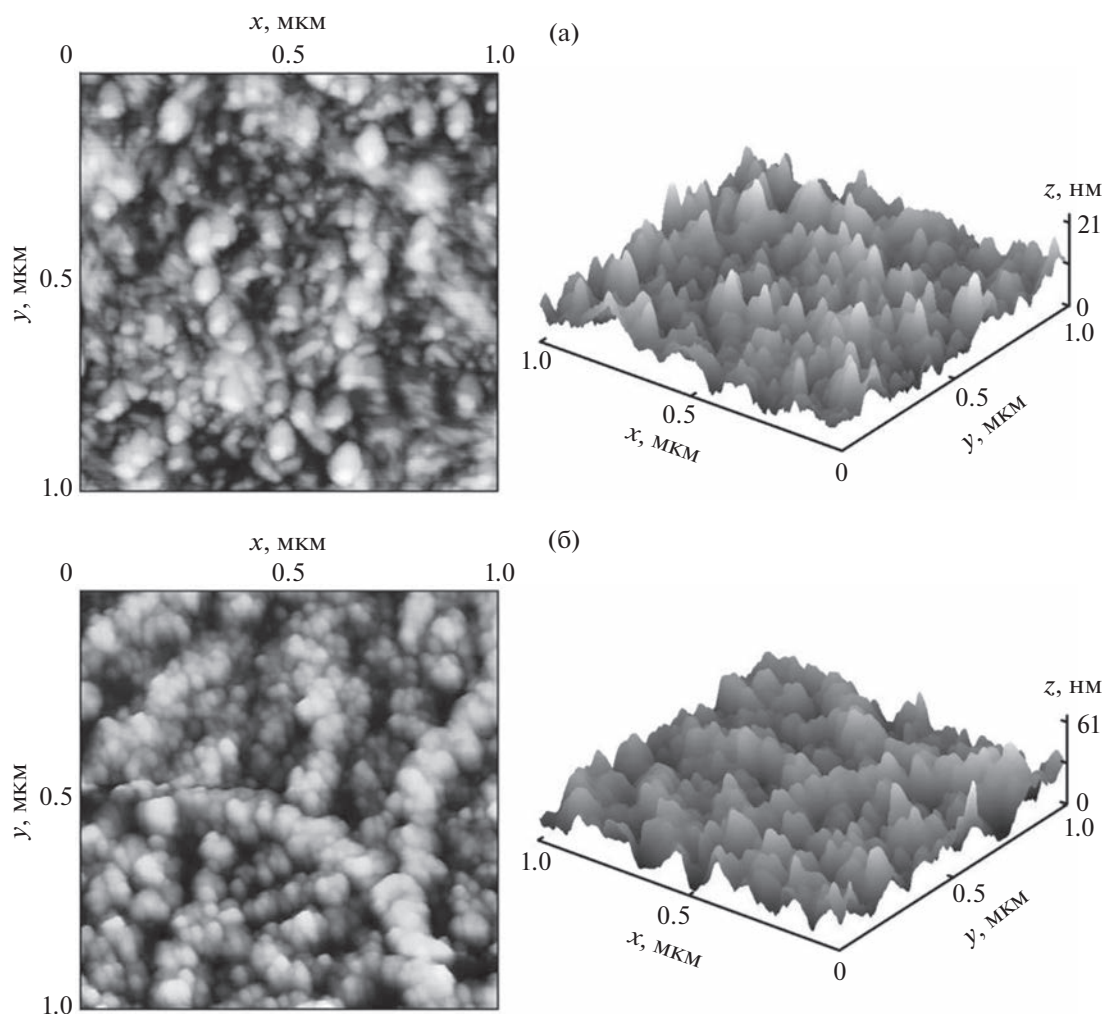


Рис. 5. 2D- и 3D- ACM-изображения покрытий Fe (а) и Fe_2O_3 (б) на подложке из поликора.

Из сравнительного анализа XANES-спектров установлено, что положение края поглощения (~ 7116 эВ) и характер основных особенностей спектра образца покрытия хорошо совпадают с таковыми для спектра эталона Fe_2O_3 . Поскольку образцы достаточно тонкие, то можно утверждать, что эмиссия фотонов в режиме съемки выхода флуоресценции происходит со всей толщины покрытия. Необходимо заметить, что вклады в спектр оксидных фаз FeO , Fe_3O_4 , а также металлического железа Fe^0 не обнаружены в пределах ошибки метода.

Следует отметить, что механизм низкотемпературного (от 150 до 300°C) окисления тонких пленок железа, нанесенных на подложки из другого материала, до сих пор подробно не описан. Известно [20], что при окислении железа при температурах 250–300°C непосредственно на поверхности металла образуется магнетит Fe_3O_4 , а

на нем гематит Fe_2O_3 . В случае окисления тонких пленок и наночастиц железа механизм может отличаться, как показали приведенные в настоящей работе результаты, имеет место образование оксида Fe_2O_3 во всем слое металла, что требует проведения отдельных как экспериментальных, так и теоретических исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Проведено исследование морфологии, структурного и химического состояния и химического состава покрытий оксида железа на оксиде алюминия с различной морфологией пористой поверхности. Показано, что осаждение железа происходит преимущественно на пространстве пористых пленок оксида алюминия между порами и покрытия состоят из кластеров размером до нескольких десятков нм. После отжига покрытий

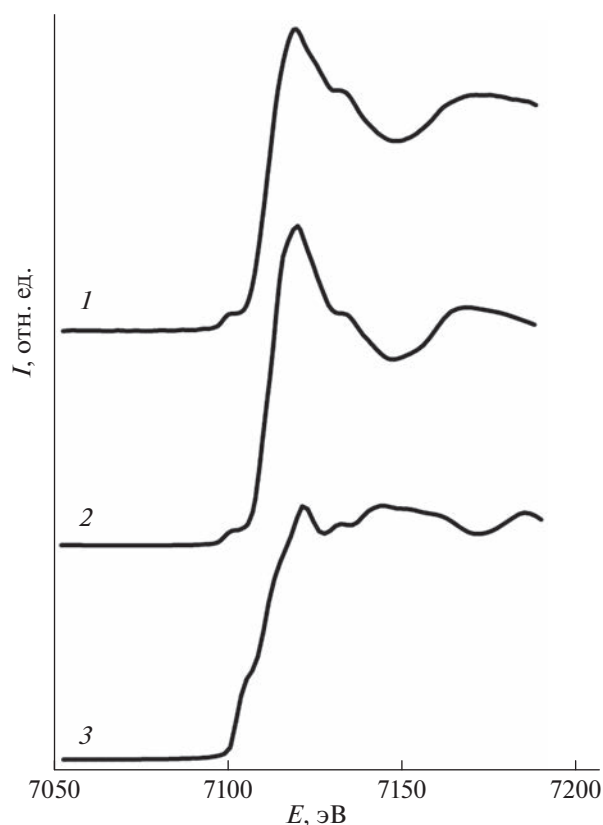


Рис. 6. XANES-спектры исследованных образцов покрытия Fe_2O_3 на пористом анодном оксиде алюминия, полученном при 40 В с последующим травлением в течение 30 мин с (1); эталона Fe_2O_3 (2); Fe-фольги (3).

железа при температуре 300°C в течение трех часов было обнаружено “зарастание” пор оксидом железа, связанное с увеличением объема пленок из-за изменения их плотности, что подтверждено двукратным увеличением толщины оксидной пленки на поверхности поликора по сравнению с толщиной исходной (до отжига) пленки железа, но установление точного механизма окисления требует дополнительных экспериментальных и теоретических исследований. Методами рентгенофазового анализа, РФЭС и XANES подтверждено, что в результате отжига образуется покрытие из оксида Fe_2O_3 , при этом с изменением морфологии поверхности подложек происходит изменение морфологических особенностей покрытий, в частности, уменьшение диаметра пор на поверхности и рост размеров оксидных частиц по сравнению с не окисленным железом, что позволит проводить направленное изменение структурно-чувствительных свойств композитных структур на основе оксида железа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351. Исследования выполняли с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

В.В. Кривенцов выражает благодарность Министерству науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

Синхротронные исследования проводились с использованием оборудования ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen C., Ge J., Gao Y., Lei C., Cui J., Zeng J., Gao M. // Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology. 2022. V. 14. P. 1740.
2. <https://www.doi.org/10.1002/wnan.1740>
3. Montiel Schneider M.G., Martín M.J., Otarola J., Varkarelska E., Simeonov V., Lassalle V., Nedyalkova M. // Pharmaceutics. 2022. V. 14. P. 204.
4. <https://www.doi.org/10.3390/pharmaceutics14010204>
5. Kumar P., Tomar V., Kumar D., Kumar Joshi R., Nemival M. // Tetrahedron. 2022. V. 106–107. P. 132641. <https://www.doi.org/10.1016/j.tet.2022.132641>
6. Yakasai F., Jaafar M.Z., Bandyopadhyay S., Agi A., Sidek M.A. // J. Petroleum Sci. Engineering. 2022. V. 208. P. 109438. <https://www.doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109438>
7. Powell C.D., Lounsbury A.W., Fishman Z.S., Coonrod C.L., Gallagher M.J., Villagran D., Zimmerman J.B., Pfefferle L.D., Wong M.S. // Nano Convergence. 2021. V. 8. P. 8. <https://www.doi.org/10.1186/s40580-021-00258-7>
8. Song N., Jiang H., Cui T., Chang L., Wang X. // Micro Nano Lett. 2012. V. 7. P. 943.
9. <https://www.doi.org/10.1049/mnl.2012.0631>
10. Sun B., Horvat J., Kim H.S., Kim W.-S., Ahn J., Wang G. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 18753.
11. <https://www.doi.org/10.1021/jp102286e>
12. Kumar A., Kamlesh Y. // Materials Res. Express 2017. V. 4. P. 075003.
13. <https://www.doi.org/10.1088/2053-1591/aa75e9>
14. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Romanchuk A.Y., Kapitanova O.O., Mankevich A.S., Lebedev V.A., Eliseev An.A. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 11922.
15. <https://www.doi.org/10.1039/C2JM31710A>
16. Roslyakov I.V., Chumakov A.P., Eliseev An.A., Leontiev A.P., Kononov O.V., Napolskii K.S. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. P. 9287. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01482>
17. Ruiz-Clavijo A., Caballero-Calero O., Martín-González M. // Nanoscale. 2021. V. 13. P. 2227.

18. <https://www.doi.org/10.1039/D0NR07582E>
19. Валеев Р.Г., Тригуб А.Л., Зубавичус Я.В., Гильмутдинов Ф.З., Елькин И.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 8. С. 103.
20. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352817080145>
21. Чукавин А.И., Валеев Р.Г., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л., Бельтюков А.Н. // Журн. структурной химии. 2017. Т. 58. № 6. С. 1284. <https://www.doi.org/10.15372/JSC2017062>.
22. Elmekawy A.H.A., Iashina E.G., Dubitskiy I.S., Sotnichuk S.V., Bozhev I.V., Kozlov D.A., Napolskii K.S., Menzel D., Mistonov A.A. // J. Magnetism Magnetic Mater. 2021. V. 532. P. 167951. <https://www.doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167951>
23. Валеев Р.Г., Аляшкин А.С. // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. С. 58. <https://www.doi.org/10.21517/1992-7223-2019-7-8-58-64>
24. Котенев В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. С. 510. <https://www.doi.org/10.7868/S0044185616050156>
25. Отс А.А. Коррозия и износ поверхностей нагрева котлов. Москва: Энергоатомиздат, 1987. 272 с.
26. Klementev K.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2000. V. 448. P. 299. [https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002\(99\)00710-X](https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00710-X)
27. Wagner C.D., Rigs W.M., Davis L.E., Moulder J.F. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. Muilenberg G.E. Eden Prairie: Perkin-Elmer, 1979.
28. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. Москва: Металлургия, 1965. 430 с.

Synthesis and Investigations of Morphology and Structure of Fe₂O₃ Nanocoatings on Porous Al₂O₃, Obtained by Oxidation of Magnetron Deposited Fe Films

R. G. Valeev^{1,*}, A. N. Beltiukov¹, A. I. Chukavin¹, M. A. Eremina¹, V. V. Kriventsov²

¹Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the RAS, Izhevsk, 426008 Russia

²Boreskov's Catalysis Institute of Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: rishatvaleev@mail.ru

The results of studies of the morphology, crystal, local atomic and chemical structure of iron(III) oxide coatings on the surface of porous alumina with different morphology by scanning electron and atomic force microscopy, X-ray phase analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, as well as fine structure spectroscopy of the near edge region are presented. X-ray absorption. Films of porous alumina were synthesized by the method of two-stage anodic oxidation of aluminum in aqueous 0.3 M solutions of sulfuric and oxalic acids. To change the pore diameter, some of the films were etched in a phosphoric acid solution. Samples of iron oxide nanocoatings were obtained by air oxidation of iron films deposited on porous alumina substrate matrices by magnetron sputtering at a temperature of 300°C for 3 hours. It is shown that oxidation leads to a twofold increase in the coating thickness of the control sample and is associated with an increase in the density of iron oxide compared to pure iron. With a change in the nanoporous structure on the surface of the substrates, the morphological features of the coatings change, which consists in the “overgrowth” of pores with iron oxide. That the control of the processes leading to such “overgrowth” will make it possible to carry out a directed change in the structure-sensitive properties of composite structures based on iron oxide.

Keywords: iron oxide, porous alumina, coating, magnetron deposition, electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray Photoelectron Spectrometry (XPS), X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES).

УДК 621.793.14

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ КАТОДОВ СОСТАВА Ti–B–Si–Ni, ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА И ПРЕССОВАНИЯ

© 2023 г. В. М. Савостиков^{a, *}, А. А. Леонов^{a, **}, В. В. Денисов^a,
Ю. А. Денисова^a, А. Б. Скоырский^{a, b}, И. А. Шулепов^c

^aИнститут сильноточной электроники СО РАН,
Томск, 634055 Россия

^bНациональный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, 634050 Россия

^cИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, 634055 Россия

*e-mail: svm.53@mail.ru

**e-mail: laa-91@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.08.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

В статье отражены результаты исследования вакуумно-дуговых покрытий, полученных распылением катодов состава Ti–B–Si–Ni, изготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с одновременным прессованием. Охарактеризованы приемы изготовления катодов указанного состава, описаны модернизированная установка ННВ 6.6-И1, условия и режимы нанесения покрытий в атмосфере аргона и в газовой смеси азот + аргон в соотношении 90/10. Для исследования физико-механических свойств получаемых покрытий измерена твердость при разных нагрузках на индентор; проведена оценка прочности сцепления с основой методом Роквелла; определен элементный состав катодов и покрытия (Ti–B–Si–Ni)N методом оже-спектроскопии и фазовый состав покрытия (Ti–B–Si–Ni)N методом рентгенофазового анализа; проведено исследование свойств покрытия (Ti–B–Si–Ni) методом царапания (скретч-тестирования). В результате комплексного анализа полученных результатов сделан вывод о том, что высокая твердость покрытия (Ti–B–Si–Ni)N (более 40 ГПа) обусловлена его составом, включающим как нитриды, так и высокотвердые бориды титана. Гетерофазность структуры указанного покрытия может служить вкладом в напряженное состояние материала. Покрытие имеет градиентно-слоистое строение. В материале присутствуют связующий с подложкой слой Ti–B–Si–Ni и основной функциональный слой (Ti–B–Si–Ni) N. Покрытие обладает одновременно и высокой твердостью, и достаточной прочностью сцепления с основой (адгезией), определенной методом скретч-тестирования. Сочетание этих свойств делает материал перспективным для его практического применения в производстве инструментов.

Ключевые слова: вакуумно-дуговая установка, катоды, покрытия, поверхности твердость, оже-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, нитриды, бориды, скретч-тестирование, адгезия.

DOI: 10.31857/S1028096023060146, **EDN:** DKLTND

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время эффективным способом создания поверхностных, защитно-упрочняющих тонкопленочных покрытий, является ионно-плазменное формирование в их составе набора соединений, обладающих различными, функционально целенаправленными, свойствами [1–4]. Известно, например, что существенное измене-

ние структуры и свойств нитридных покрытий можно обеспечить путем легирования такими элементами, как Si, B, Al, Ni и др. [5–9]. Такой технологический процесс реализуют или ионно-плазменным распылением набора катодов различного состава, или распылением композиционных катодов, изначально содержащих в своем составе набор заданных элементов и соединений.

В отличие, например, от использования составных катодов, представляющих набор металлических компонентов, более управляемым и перспективным для изготовления композиционных катодов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), позволяющий изначально получать самые разнообразные сочетания не только элементов, но и соединений в катодных материалах и, соответственно, в осаждаемых покрытиях.

Процессы СВС материалов на сегодняшний день достаточно хорошо исследованы и уже находят широкое практическое применение [10, 11], включая изготовление катодов разнообразного состава для ионно-плазменного распыления и получения с их использованием покрытий с уникальными свойствами. В Национальном исследовательском технологическом институте «МИСиС» проводят работы по синтезу твердых и термостойких покрытий для упрочнения рабочих поверхностей металлоизделий с использованием распыления многокомпонентных СВС-катодных мишеней [12–14]. Для нанесения покрытий в этих работах применяли метод магнетронного распыления. В работах Томского государственного университета также использовали многокомпонентные катоды, полученные методом СВС (СВС-катоды), для магнетронного нанесения покрытий [15–17]. Однако, вследствие низкой производительности, этот метод ограничен для применения в промышленном масштабе. Гораздо более производительным и эффективным является метод вакуумно-дугового напыления покрытий, широко применяемый в отечественном производстве и известный как метод конденсации с ионной бомбардировкой. В этом случае нам представляется также перспективным использование многокомпонентных СВС-катодов наперед заданного состава. В частности, в работах Самарского государственного университета исследованы процессы изготовления катодов методом СВС на базе сочетания порошков титана с бором и кремнием для вакуумно-дугового распыления и доказана в производственных испытаниях достаточно высокая эффективность упрочняющего действия покрытий, получаемых с их использованием, на повышение износостойкости режущего инструмента [18, 19]. Очевидно, это обусловлено высокой вероятностью синтеза высокотвердых боридов и термостойких силицидов в осаждаемом покрытии [19].

Целью настоящей работы является оптимизация состава и технологических параметров изготовления СВС-катодов на базе порошковых композиций титана, бора, кремния и никеля и последующая отработка условий и режимов их вакуумно-дугового распыления с осаждением многокомпонентных покрытий. Планируемые исследования физико-механических свойств полученных покрытий позволят оценить эффективность

их защитно-упрочняющего действия на инструментальном твердом сплаве и перспективность использования в производстве.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изготовление опытных образцов прессованных СВС-катодов

Для получения катодного материала Ti–B–Si в работах [18, 19] в качестве связующего материала образующихся соединений боридов и силицидов использовали избыточное (от 10 до 35%) по сравнению со стехиометрическим составом содержание титана в синтезируемой композиции при экзотермической реакции. Отличительной особенностью нашего подхода является использование в качестве связующего компонента никеля, инертного по отношению к бору и кремнию при экзотермической реакции. По нашему мнению, кроме выполнения связующей роли между образующимися при СВС зернами боридов и силицидов титана, никель способствует и благоприятному уменьшению размера зерен этих образующихся соединений вследствие ограничивающего воздействия на их рост. Кроме того, в отличие от указанных работ [18, 19], мы использовали в качестве опорного основания при синтезе катодного материала не нержавеющую сталь типа 12Х18Н9Т, а титановый сплав ВТ-1-0 в виде стакана-оболочки. Это, на наш взгляд, упрощает технологию, т.к. не требует добавления связующего с основанием слоя вследствие химико-физического сродства составляющих композиции, участвующей в СВС, с материалом основания.

В настоящей работе были изготовлены СВС-катоды на основе сочетания элементов Ti, B, Si в соотношении 2Ti : 2B : Si (10–15 ат. %) и введения во всех вариантах Ni в качестве связки в пределах 10 ат. % от общего содержания элементов в порошковой композиции. В исходной смеси были использованы: порошок титана ПТМ, бор аморфный Б99А, кремний металлический, порошок никеля ПНЭ1. Смешивание порошков осуществлено в смесителе карусельного типа в течение 1 ч. Для качественного смешивания к смеси добавляли стальные шары. Титановый стакан-оболочка заполняли указанной порошковой смесью, которую предварительно спрессовывали с помощью разборной пресс-формы и гидравлического пресса Dezimalpresse DP 36. Далее проводили воспламенение смеси с помощью электрической спирали и одновременное прессование синтезируемого материала.

Условия и режимы вакуумно-дугового осаждения покрытий

Испытания СВС-катодов и нанесение покрытий с их использованием осуществлено на модер-

низированной установке ННВ 6.6-И1 (рис. 1), содержащей в рабочей камере два электродуговых испарителя и источник газовой плазмы “ПИНК” [20, 21]. Для исследования свойств наносимых покрытий использовались образцы подложек двух типов: квадратной формы, размером 15×15 мм, из штамповой стали 4ХМФС и круглые, диаметром 8 мм, из твердого сплава ВК-8, применяемого для изготовления металлорежущего инструмента — фрез и резцов. Образцы подложек крепили на поворотном столе с помощью специального держателя (рис. 1). Скорость вращения поворотного стола составляла 3.5 об./мин. На первой стадии вакуумно-плазменного процесса осуществляли очистку и нагрев образцов в атмосфере аргона с помощью источника газовой плазмы [20] до температуры порядка 420°C при увеличении потенциала смещения U_c от 600 до 900 В. В первой серии экспериментов далее формировали слой Cr в атмосфере Ar в течение 2 мин при $U_c = 900$ В с дальнейшим понижением U_c до 100 В и одновременным подключением дугового испарителя с катодом Ti—B—Si—Ni также в течение 2 мин. Ток дугового разряда испарителя с хромовым катодом составлял 90 А, а испарителя с катодом Ti—B—Si—Ni — 80 А. После этого испаритель с хромовым катодом отключали, а в качестве рабочего газа переходили на смесь аргона и азота в соотношении 10/90 при общем давлении в камере 0.6 Па. Процесс осаждения покрытия (Ti—B—Si—Ni)N протекал в течение 90 мин при $U_c = 100$ В. Охлаждение образцов с покрытием в камере проводили с предварительным выключением турбомолекулярного насоса. Покрытия Ti—B—Si—Ni осаждали по аналогичному алгоритму, но полностью в атмосфере аргона. С целью увеличения толщины покрытия (Ti—B—Si—Ni)N и расширения возможностей его исследования на втором этапе работ нанесение покрытия выполняли с одновременным распылением двух СВС-катодов Ti—B—Si—Ni. Вначале формировали слой Ti—B—Si—Ni в атмосфере Ar в течение 2 мин, а затем осуществляли переход на газовую смесь аргона и азота в соотношении 10/90 при общем давлении в камере 0.6 Па. Время напыления составляло, как и ранее, 90 мин. Токи дуговых разрядов испарителей составляли 80 А. Потенциал смещения при осаждении был увеличен до 150 В с целью оценки влияния значения потенциала смещения на показатели твердости покрытия. Остальные приемы и параметры процесса были идентичными предыдущим.

Приборы и методы исследования

Методом калотестирования измеряли толщину осажденных покрытий на стальных подложках, позволяющим более точно выявить ее значение при шаровом истирании по сравнению с более твердой подложкой из сплава ВК-8. На подлож-

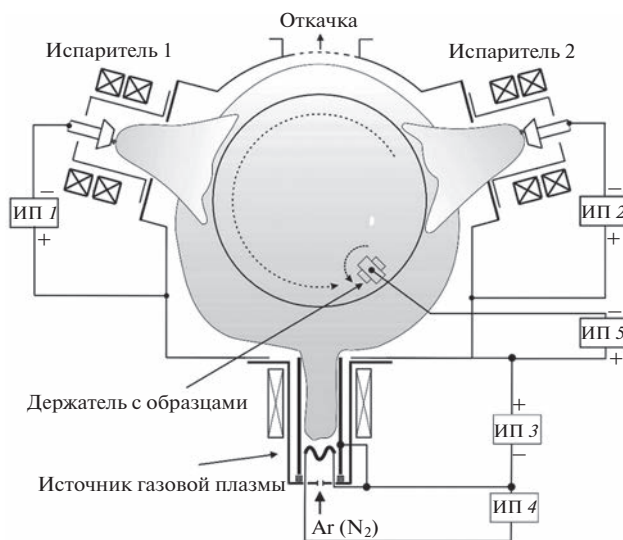


Рис. 1. Схема модернизированной установки ННВ 6.6-И1: ИП 1 — источник электропитания дугового испарителя 1; ИП 2 — источник электропитания дугового испарителя 2; ИП 3 и ИП 4 — источники электропитания разряда и нагрева источника газовой плазмы; ИП 5 — источник электропитания потенциала смещения на подложке.

ках из твердого сплава измерялась микротвердость на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0.5 Н на первом этапе исследований и на приборе KBW1 с алмазной пирамидой Виккерса при нагрузке на индентор 0.1 Н на втором этапе. Значение твердости определено как среднее по результатам 10 измерений. Покрытие Ti—B—Si—Ni и покрытие (Ti—B—Si—Ni)N были оценены на адгезионную прочность и хрупкость методом идентификации на твердомере Роквелла при нагрузке 1471 Н. Затем методом царапания (скретч-тестирования) было проведено исследование покрытия (Ti—B—Si—Ni)N на приборе Revetest RST (CSM Instruments, США) с применением индентора в виде алмазного конуса Роквелла. Нагрузка на индентор линейно возрастала от 0 до 150 Н. Оптическое изображение дорожки износа покрытия (Ti—B—Si—Ni)N после скретч-тестирования получали с помощью инвертированного микроскопа Leica DMi8M (Leica Microsystems, Германия). Элементный состав катодов и покрытия (Ti—B—Si—Ni)N был исследован на модернизированном оже-спектрометре 09-ИОС-10 [22] с энергией электронов 3 кэВ и разрешением по энергии 0.7%. Для распыления поверхности исследуемых образцов использовали пучок ионов аргона. Состав покрытия (Ti—B—Si—Ni)N определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+ и программы Crystallographica Search-Match [23–25].

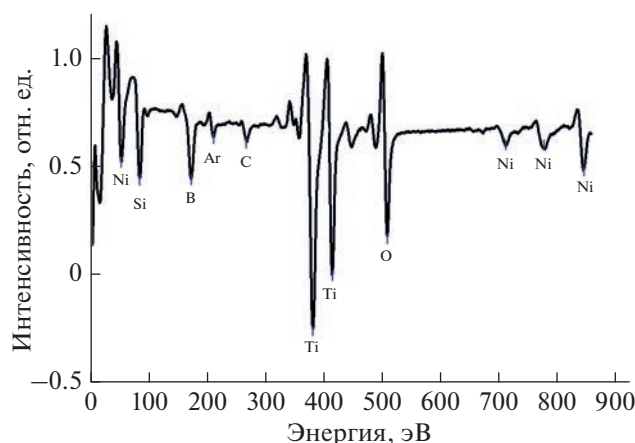


Рис. 2. Результаты оже-спектрального анализа образца СВС-катода Ti-B-Si-Ni.

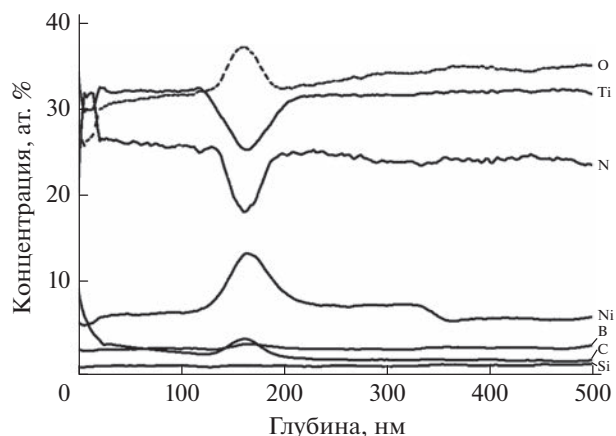


Рис. 3. Профиль распределения элементов по толщине покрытия (Ti-B-Si-Ni)N.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оже-спектральный анализ образцов катодного материала Ti-B-Si-Ni позволил обнаружить все элементы, заложенные в исходную порошковую смесь (рис. 2).

Результаты измерений толщины покрытий t и микротвердости $H_{0.5}$ на приборе ПМТ-3 представлены в табл. 1. При таких малых толщинах покрытий и относительно большой нагрузке на индентор (следовательно, и большой глубины его проникновения) следует говорить о твердости композиции подложка-покрытие в целом. Однако показатели твердости свидетельствуют об эффективности конкретного вида покрытия в качестве упрочняющего. Как видно из полученных результатов, синтез покрытий в смеси азот + аргон позволяет значительно повысить твердость композиции подложка из твердого сплава ВК-8-покрытие (Ti-B-Si-Ni)N по сравнению с композицией ВК-8 + покрытие Ti-B-Si-Ni (табл. 1). Очевидно, это обусловлено, в первую очередь, образованием нитридов в составе покрытий. Возможность реализации процесса образования нитридов в покрытии (Ti-B-Si-Ni)N следует из данных оже-спектрального анализа, которые указывают на распределение азота наряду с титаном вплоть до глубины травления 500 нм (рис. 3). Следует отметить заметное увеличение концентрации никеля в пределах глубины травления 125–200 нм, которое, очевидно, обусловлено его присутствием в этой области в виде капельной составляющей.

На рис. 4 приведены изображения отпечатков индентора Роквелла на покрытиях Ti-B-Si-Ni и (Ti-B-Si-Ni)N. Из изображений отпечатков видно, что отслоение твердого азотосодержащего покрытия (Ti-B-Si-Ni)N носит лепестковый характер, что свидетельствует о его напряженном состоянии. На обоих изображениях обнаружена капельно-кусковая составляющая покрытий. Следует отметить, что размеры и плотность распределения капель на покрытии (Ti-B-Si-Ni)N заметно меньше, чем на покрытии Ti-B-Si-Ni. Вероятно, это может быть обусловлено образованием нитридов на поверхности распыляемого катода в присутствии ионизированного азота и увеличением скорости перемещения катодного пятна, т.е. снижением локального разогрева распыляемого материала. По-видимому, в дальнейшем следует исследовать возможность снижения токов дуговых разрядов при распылении СВС-катодов и применения фильтров, сепарирующих капельную составляющую в рабочем потоке осаждаемого вещества.

Как указано ранее, с целью увеличения толщины покрытия (Ti-B-Si-Ni)N и расширения возможностей исследования его свойств покрытие было нанесено путем одновременного распыления двух изготовленных СВС-катодов в течение 90 мин. Тестирование методом шарового истирания (калотест) подтвердило, что по сравнению с первой стадией экспериментов толщина покрытия была увеличена с 1.2 до 2.8 мкм. Значение твердости полученного покрытия, определенное на приборе KBW1 как среднее по результатам 10

Таблица 1. Характеристики покрытий Ti-B-Si-Ni и (Ti-B-Si-Ni)N

Покрытие	Толщина t , мкм	Микротвердость $H_{0.5}$, ГПа
Ti-B-Si-Ni	0.6	15.7
(Ti-B-Si-Ni)N	1.2	31.0

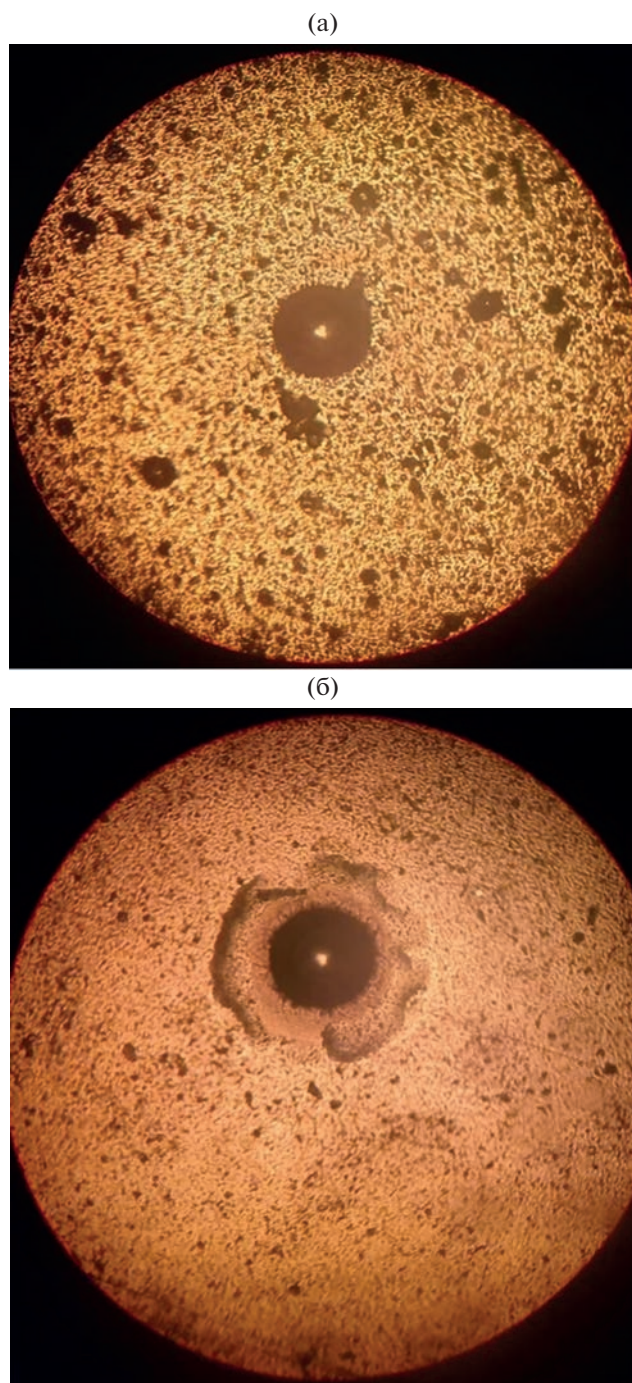


Рис. 4. Вид отпечатков индентора Роквелла на покрытиях Ti-B-Si-Ni (а) и (Ti-B-Si-Ni)N (б).

измерений при малой нагрузке 0.1 Н, составило 41 ГПа. Вычисленная глубина проникновения индентора при всех 10 измерениях не превышала 10% от толщины покрытия. Такое высокое значение твердости обусловлено образованием как нитридов, так и высокотвердых боридов [26] в формируемом покрытии, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис. 5).

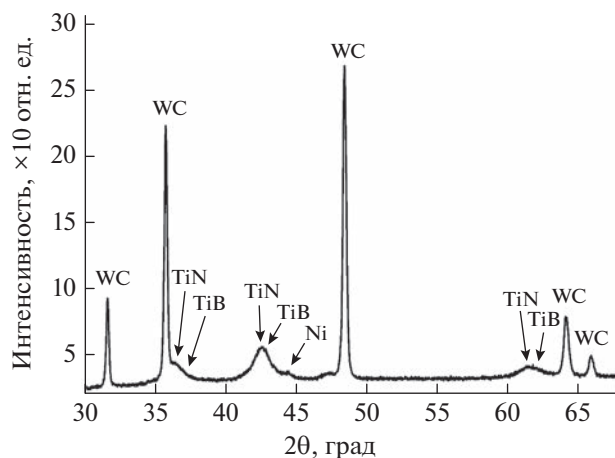


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма покрытия (Ti-B-Si-Ni)N.

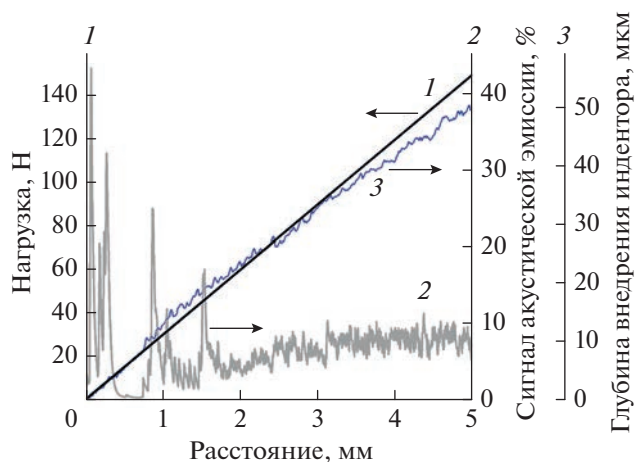


Рис. 6. Зависимости нагрузки (1), сигнала акустической эмиссии (2) и глубины проникновения индентора (3) от расстояния, которое прошел индентор вдоль покрытия (Ti-B-Si-Ni)N.



Рис. 7. Изображение дорожки износа покрытия (Ti-B-Si-Ni)N после скретч-тестирования.

Вследствие высокой твердости покрытия, только при увеличении максимальной нагрузки на индентор до 150 Н при скретч-тестировании покрытие было разрушено до основы с проникновением индентора в поверхностный слой твердосплавной подложки. На рис. 6 и рис. 7 приведены график сигнала акустической эмиссии и изображение дорожки износа покрытия (Ti-B-Si-Ni)N

при скретч-тестировании. Результаты скретч-теста свидетельствуют о высокой адгезионной прочности исследованного покрытия. Его отслоение от твердосплавной подложки начинается при высокой степени нагрузки на индентор — в области 60–80 Н. При этом подтверждается напряженное состояние формируемого многофазного покрытия, о чем свидетельствует появление выраженных сигналов акустической эмиссии еще при малых нагрузках на индентор и до полного его изнашивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексный анализ полученных результатов материаловедческих исследований позволяет сделать вывод о возможности и перспективности использования СВС-прессованных катодов базовой композиции Ti–B–Si–Ni для нанесения вакуумно-дуговых покрытий. Результаты исследования покрытия (Ti–B–Si–Ni)N позволяют сделать вывод о том, что высокая твердость указанного покрытия (более 40 ГПа) обусловлена его составом, включающим как нитриды, так и высокотвердые бориды титана. И это имеет важное практическое значение для использования данного покрытия в инструментальном производстве. Абразивное изнашивание поверхности инструмента обусловлено как взаимодействием ее с твердыми частицами, изначально присутствующими в обрабатываемых конструкционных сплавах, так и вследствие возникновения “температурных всплесков” в местах локализованного триботехнического контакта при трении и образования новых частиц по типу окислов, карбидов, силицидов на обрабатываемой поверхности. А как известно, интенсивность абразивного изнашивания поверхности обратно пропорционально ее твердости [27]. Разработанное покрытие имеет градиентно-слоистое строение. В его составе присутствуют связующий с подложкой слой Ti–B–Si–Ni и основной функциональный слой (Ti–B–Si–Ni)N, что одновременно обеспечивает и высокую твердость, и достаточно высокую прочность сцепления с основой. Необходимы дальнейшие исследования для оптимизации технологических параметров изготовления материалов покрытий с целью обеспечения их конкретных функциональных свойств: термостойкости, жаростойкости, стойкости к разным видам износа — абразивному, адгезионному, усталостно-деформационному. Исследованное в настоящей работе покрытие (Ti–B–Si–Ni)N, ввиду высокой его твердости, целесообразно использовать в многослойных структурах с дополнительным целевым применением легирования или функционально ориентированных прослоек, например, демпфирующих при ударных нагрузках, термостойких при эксплуатации в области высоких температур, коррозионно-стойких и т.п.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-1348) в рамках мероприятия № 1.1.14.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колубаев А.В., Сизова О.В., Денисова Ю.А., Леонов А.А., Терюкалова Н.В., Новицкая О.С., Белый А.В. // Физическая мезомеханика. 2022. Т. 25. № 2. С. 35. https://www.doi.org/10.55652/1683-805X_2022_25_2_35
2. Колубаев А.В., Сизова О.В., Денисова Ю.А., Леонов А.А., Терюкалова Н.В., Белый А.В. // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2020. Т. 22. № 4. С. 137. <https://www.doi.org/10.17212/1994-6309-2020-22.4-137-150>
3. Филиппов А.В., Шамарин Н.Н., Москвичев Е.Н., Новицкая О.С., Княжев Е.О., Денисова Ю.А., Леонов А.А., Денисов В.В. // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2022. Т. 24. № 1. С. 87. <https://www.doi.org/10.17212/1994-6309-2022-24.1-87-102>
4. Тересов А.Д., Денисова Ю.А., Денисов В.В., Леонов А.А., Петрикова Е.А., Ковальский С.С. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2021. Т. 64. № 11(768). С. 164. <https://www.doi.org/10.17223/00213411/64/11/164>
5. Штанский Д.В., Левашов Е.А. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2001. № 3. С. 52.
6. Musil J. // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 125. P. 322. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00586-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00586-1)
7. Daniel R., Musil J., Zeman P., Mitterer C. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. P. 3368. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.206>
8. Mayrhofer P.H., Stoiber M. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 6148. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.132>
9. Martin P.J., Bendavid A., Cairney J.M., Hoffman M. // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. P. 2228. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.06.012>
10. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: ИСМАН, 2002. 234 с.
11. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение, 2007. 567 с.
12. Патент 2305717 (РФ). Мишень для получения функциональных покрытий и способ ее изготовления / Московский государственный институт стали и сплавов. Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Штанский Д.В., Сенатулин Б.Р. // 2007. № 25. С. 19.
13. Кирюханцев-Корнеев Ф.В. // Нанотехнологии: наука и производство. 2017. № 3. С. 19.
14. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Сытченко А.Д., Левашов Е.А., Лобова Т.А. // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020. № 2. С. 64. <https://www.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-64-72>
15. Патент 2370570 (РФ). Способ комбинированной ионно-плазменной обработки изделий из сталей и твердых сплавов / Томский государственный

- университет. Савостиков В.М., Сергеев С.М., Пинжин Ю.П. // 2009. № 29. С. 9.
16. Патент 2502828 (РФ). Способ нанесения антифрикционного износостойкого покрытия на титановые сплавы / Томский государственный университет. Савостиков В.М., Табаченко А.Н., Потекаев А.И., Дударев Е.Ф. // 2013. № 36. С. 19.
 17. Потекаев А.И., Табаченко А.Н., Савостиков В.М., Дударев Е.Ф., Бакач Г.П., Скосырский А.Б. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 57. № 2. С. 77.
 18. Алтухов С.И., Ермошкин А.А., Сметанин К.С., Федотов А.Ф., Лавро В.Н., Латухин Е.И., Амосов А.П. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2011. Т. 13. № 4. С. 77.
 19. Алтухов С.И., Амосов А.П., Асмолов А.Н., Богданович В.И., Ермошкин А.А., Захаров Д.А., Круцило В.Г., Латухин Е.И., Федотов А.Ф. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15. № 6(3). С. 568.
 20. Денисов В.В., Денисова Ю.А., Варданян Э.Л., Островерхов Е.В., Леонов А.А., Савчук М.В. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2021. Т. 64. № 1(757). С. 125.
<https://www.doi.org/10.17223/00213411/64/1/125>
 21. Савостиков В.М., Денисова Ю.А., Денисов В.В., Леонов А.А., Овчинников С.В., Савчук М.В. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2021. Т. 64. № 12(769). С. 43.
<https://www.doi.org/10.17223/00213411/64/12/43>
 22. Panin V.E., Shulepov I.A., Narkevich N.A., Botaeva L.B. // Physical Mesomechanics. 2021. V. 24. P. 131.
<https://www.doi.org/10.1134/S1029959921020028>
 23. Леонов А.А., Абдульменова Е.В., Калашников М.П., Ли Ц. // Вопросы материаловедения. 2020. № 4(104). С. 132.
<https://www.doi.org/10.22349/1994-6716-2020-104-4-132-143>
 24. Leonov A.A., Abdulmenova E.V., Kalashnikov M.P. // Inorganic Materials: Appl. Res. 2021. V. 12. P. 482.
<https://doi.org/10.1134/S2075113321020313>
 25. Леонов А.А., Абдульменова Е.В., Рудмин М.А., Ли Ц. // Письма о материалах. 2021. Т. 11. № 4(44). С. 452.
<https://www.doi.org/10.22226/2410-3535-2021-4-452-456>
 26. Самсонов Г.В., Вилицкий И.М. Тугоплавкие соединения. Москва: Металлургия, 1976. 560 с.
 27. Крагельский И.В., Добыгин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. М.: Машиностроение, 1977. 526 с.

Study of the Physical and Mechanical Properties of Coatings Obtained by Vacuum-Arc Spraying of Ti–B–Si–Ni Cathodes Manufactured Using Self-Propagant High-Temperature Synthesis and Pressing

V. M. Savostikov^{1, *}, A. A. Leonov^{1, **}, V. V. Denisov¹, Yu. A. Denisova¹,
A. B. Skosyrsky^{1, 2}, I. A. Shulepov³

¹Institute of High Current Electronics, Siberian Branch RAS, Tomsk, 634055 Russia

²National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

³Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch RAS, Tomsk, 634055 Russia

*e-mail: svm.53@mail.ru

**e-mail: laa-91@yandex.ru

The article presents the results of a study of vacuum-arc coatings obtained by sputtering Ti–B–Si–Ni cathodes, manufactured by the method of self-propagating high-temperature synthesis with simultaneous pressing. The techniques for manufacturing cathodes of the indicated composition were characterized; the modernized NNV 6.6-II device, the conditions and modes of coating deposition in an argon atmosphere and in a nitrogen + argon gas mixture in a ratio of 90/10 were described. To study the physical and mechanical properties of the resulting coatings, the hardness was measured at different loads on the indenter; the strength of adhesion to the base was assessed by the Rockwell method; the elemental composition of the cathodes and the (Ti–B–Si–Ni)N coating was determined by Auger spectroscopy and the phase composition of the (Ti–B–Si–Ni)N coating was determined by X-ray phase analysis; a study of the properties of the coating (Ti–B–Si–Ni) was carried out by the scratching method (scratch testing). As a result of a comprehensive analysis of the results obtained, it was concluded that the high hardness of the (Ti–B–Si–Ni)N coating (more than 40 GPa) is due to its composition, which includes both nitrides and highly hard titanium borides. The heterophase nature of the structure of this coating can serve as a contribution to the stressed state of the material. The coating has a gradient-layered structure. The material contains a Ti–B–Si–Ni layer bonding with the substrate and the main functional layer (Ti–B–Si–Ni) N. The coating has both high hardness and sufficient adhesion to the substrate (adhesion) determined by the scratch testing. The combination of these properties makes the material promising for its practical application in the production of tools.

Keywords: vacuum arc unit, cathodes, coatings, hardness, Auger spectroscopy, X-ray diffraction analysis, nitrides, borides, scratch testing, adhesion.

УДК 549.08/546.06

ЗАМЕЩЕНИЕ В СТРУКТУРЕ ГИДРОКСИАПАТИТА, ДОПИРОВАННОГО КАТИОНАМИ ЖЕЛЕЗА, ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

© 2023 г. Д. Д. Исаев^{a, b, c, *}, В. В. Кривенцов^d, С. А. Петров^a,
В. С. Быстров^c, Н. В. Булина^{a, c, **}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, 630090 Россия

^cИнститут математических проблем биологии РАН – ФИЦ Институт прикладной математики
им. М.В. Келдыша РАН, Пущино, 142290 Россия

^dФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: isaev@solid.nsc.ru

**e-mail: bulina@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 14.10.2022 г.

После доработки 18.12.2022 г.

Принята к публикации 18.12.2022 г.

Гидроксиапатит, являющийся минералом группы апатитов, обладает важным и полезным свойством — склонностью к разного рода замещениям, что позволяет модифицировать его свойства и расширять возможности применения синтетического материала. Свойства синтезируемого вещества зависят от способа его получения, так как условия синтеза оказывают влияние на структурные и морфологические характеристики формирующихся частиц. В настоящей работе показано, что при механохимическом способе синтеза с введением катионов железа формируется структура гидроксиапатита, в которой допирующий элемент занимает позицию катиона кальция. Такой тип замещения сопровождается уменьшением параметров кристаллической решетки гидроксиапатита. Установлено, что в синтезированных соединениях катионы железа преимущественно имеют заряд 3+ вне зависимости от заряда исходного реагента — носителя катиона железа. Также установлено, что в процессе механохимического синтеза при определенных условиях может одновременно происходить частичное замещение катионов кальция катионами железа и фосфатных групп карбонатными группами. Полученные механохимическим способом синтеза порошковые материалы охарактеризованы такими методами, как рентгеновская дифрактометрия, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия тонкой структуры вблизи края поглощения рентгеновского излучения, а также ядерный гамма-резонанс.

Ключевые слова: гидроксиапатит, железо, замещение, механохимия, порошковая дифракция, спектроскопия рентгеновского поглощения, ИК-спектроскопия, ядерный гамма-резонанс.

DOI: 10.31857/S1028096023060092, **EDN:** DKDVWS

ВВЕДЕНИЕ

Стехиометрический гидроксиапатит (ГАп) представляет собой фосфат кальция состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Химическое и структурное сходство с минеральным составом костей и зубов позволяет использовать порошковые и спеченные керамические материалы на основе ГАп в медицинских целях [1, 2]. Благодаря наличию таких свойств, как биосовместимость и биорезорбция, ГАп получил широкое применение в стоматологии и ортопедии.

В структуре ГАп присутствуют объемные пустоты, что позволяет осуществлять различные катионные и анионные замещения, а также создавать элемент-дефицитные или вакансионные

структуры. Одно-, двух- и трехвалентные катионы металлов могут замещать катионы кальция, а анионные комплексы — фосфатную и гидроксильную группы. Включение новых ионов в структуру ГАп приводит к изменениям свойств материала. Так, можно повысить механическую прочность или биорезорбируемость ГАп, дать материалу новые антибактериальные [3, 4], каталитические, люминесцентные, магнитные или проводящие [5–7] свойства. ГАп, допированный ионами-заместителями, может быть использован для создания самостоятельных керамических биосовместимых костных имплантатов, полученных путем спекания или с использованием аддитивных технологий [8–10], либо для покрытия металлических имплантатов.

Таблица 1. Реакции механохимического синтеза

№	Реакция
1	$5.668\text{CaHPO}_4 + 3.832\text{CaO} + 0.167\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{9.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + n\text{H}_2\text{O}$
2	$5.5\text{CaHPO}_4 + 4\text{CaO} + 0.5\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{9.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1.5}\text{O}_{0.5} + n\text{H}_2\text{O}$
3	$5.334\text{CaHPO}_4 + 3.666\text{CaO} + 0.333\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + n\text{H}_2\text{O}$
4	$5\text{CaHPO}_4 + 4\text{CaO} + \text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$
5	$5.668\text{CaHPO}_4 + 4.332\text{CaO} + 0.167\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$
6	$5.5\text{CaHPO}_4 + 4.5\text{CaO} + 0.5\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{1.5} + n\text{H}_2\text{O}$
7	$6\text{CaHPO}_4 + 4\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + n\text{H}_2\text{O}$

ГАп можно получать жидкостными (осаждение, гидротермальный, метод “золь—гель”) и сухими методами (керамический, механохимический) [11, 12]. Механохимический синтез среди данных методов выделяется простотой реализации и технологического контроля, высокими объемами получаемого гомогенизированного продукта с точно заданной стехиометрией [13, 14]. Проведенные на настоящий момент работы показывают, что использование механохимического синтеза позволяет успешно получать замещенные гидроксипатиты с заданными свойствами, а применение технологии селективного лазерного спекания открывает перспективы промышленного изготовления биомедицинских изделий [15].

ГАп, допированный ионами железа, (Fe-ГАп) проявляет магнитные свойства, которые актуальны для биологии и медицины. Магнитный ГАп можно применять в качестве медиаторов нагрева при гипертермической терапии рака [16] и в качестве меток при создании контраста в магниторезонансной томографии [17]. ГАп с ионами железа демонстрирует антибактериальные свойства и стимулирует метаболизм [3], проявляет адсорбционные свойства [18]. С учетом промышленных перспектив создания как самостоятельных керамических биосовместимых костных имплантатов, так и покрытий металлических имплантатов, а также порошковых функциональных материалов, исследование структурных особенностей ГАп, модифицированного ионами железа, является весьма важным направлением в биомедицинском материаловедении.

Катионы кальция в структуре ГАп расположены в двух различных позициях: Ca1 и Ca2. Сообщалось о том, что кальций в обеих позициях может быть замещен ионами железа, а также о возможности локализации железа в виде структуры O—Fe—O в гидроксильном канале ГАп, где катион железа находится либо в центре него, либо с небольшим смещением к стенке канала [19]. Результаты экспериментов, полученные различными группами исследователей, по локализации внедренных ионов не совпадают друг с другом. Одна из причин этого — низкий электронный контраст между ионами Fe^{3+} и Ca^{2+} . В то же время

результаты моделирования показывают, что ион Fe^{2+} предпочтительно должен замещать кальций в позиции Ca1, а ион Fe^{3+} — в позиции Ca2 [20].

Целью настоящей работы являлось получение гидроксипатита, допированного ионами железа, механохимическим способом и комплексное исследование структуры полученного вещества.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Механохимический синтез гидроксипатита, допированного железом

Образцы допированного железом ГАп (Fe-ГАп) синтезированы в планетарной шаровой мельнице АГО-2 (ИХТТМ СО РАН, Россия). Механохимическую обработку реакционных смесей проводили в течение 40 мин при скорости вращения барабанов 1800 об./мин. В состав каждой реакционной смеси входили CaHPO_4 , CaO и соединение-предшественник, являющееся источником ионов железа — октогидрат ортофосфата железа(II) или дигидрат ортофосфата железа(III). Использованы реагенты с чистотой не ниже х. ч. (Вектон, Россия). Соотношение реагентов для реакций подбирали исходя из предположения замещения ионами железа ионов кальция (табл. 1, реакции 1–4) или гидроксил-ионов (табл. 1, реакции 5, 6). Для сравнения проведен синтез стехиометрического незамещенного ГАп (табл. 1, реакция 7).

Методы исследования

Полученные порошковые материалы изучены методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия). Съемку проводили в геометрии Брэгга—Брентано с использованием медной рентгеновской трубки ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ — 1.5406 Å, $\text{CuK}_{\alpha 2}$ — 1.5444 Å, CuK_{β} — 1.3922 Å), Ni-фильтра и полупроводникового детектора LynxEye. Диапазон съемки по углу 2θ составлял 10° – 70° , шаг $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, время накопления сигнала в точке 35.4 с. Качественный анализ полученных дифрактограмм проведен в программе Search-Match 3 со структурной базой ICDD PDF-4+ [21]. Обработка профилей дифракто-

грамм выполнена с привлечением метода Ритвельда в программном комплексе DIFFRACplus TOPAS 4.2 (Bruker AXS, Германия) [22]. Проведен количественный анализ, уточнение параметров элементарной ячейки и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). Оценка среднего значения ОКР (D) проведена по следующему соотношению:

$$D = 180\lambda / \pi FWHM \cos\theta,$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения; θ — брэгговский угол; $FWHM$ — полная ширина пика на половине его высоты, вычисленная из профиля рефлекса смоделированного функцией Лоренца.

Исследование синтезированных порошковых материалов методом ИК-спектроскопии проводили на автоматизированном комплексе INFRALUM FT801 (Россия) в диапазоне значений волнового числа 400–4000 см^{-1} .

Исследования локального ближайшего окружения железа выполнены методом спектроскопии тонкой структуры вблизи края поглощения рентгеновского излучения (XANES) на экспериментальной станции “EXAFS-спектроскопия” канала 8 накопительного кольца ВЭПП-3 в ЦКП СЦСТИ [23] на K -крае поглощения Fe (7112 эВ) с шагом 0.5 эВ. Обработку XANES-спектров проводили в программном комплексе VIPER (XANDA) [24].

Спектры ядерного гамма-резонанса (ЯГР) регистрировали при комнатной температуре с использованием изотопа ^{57}Fe на мессбауэровском спектрометре NZ-640 (Венгрия) с источником ^{57}Co (Rh).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошковая дифракция

Дифрактограммы синтезированных образцов приведены на рис. 1. Качественный анализ дифрактограмм указывает на присутствие в образцах фазы ГАП (рефлексы соответствуют структуре ГАП, запись в базе данных ICDD 010-76-0694). Профильный анализ методом Ритвельда подтвердил однофазность образцов. Отсутствие других фаз в поликристаллических образцах говорит об успешном протекании механохимической реакции с внедрением ионов железа в структуру ГАП. Поведение параметров гексагональной решетки ГАП для замещенных образцов (табл. 2) показывает незначительное снижение величины параметра a по сравнению с величиной для незамещенного ГАП — на 0.002–0.007 Å в зависимости от концентрации и типа введенного допанта. Поведение параметра c при замещении также характеризуется уменьшением величины, однако, более существенным — на 0.006–0.025 Å в зависимости от концентрации и типа введенного допанта. Схожее поведение параметров кристаллической решетки наблюдали авторы работы [25] и объяс-

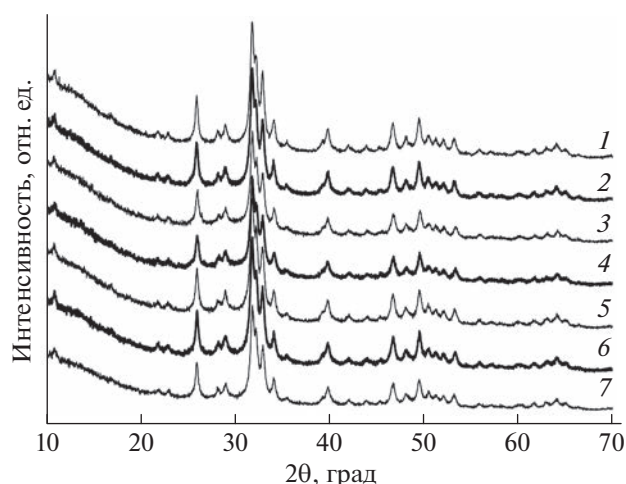


Рис. 1. Дифрактограммы, полученные от синтезированных образцов 1–7. Нумерация соответствует табл. 1.

няли такое поведение замещением катионов кальция катионами железа, поскольку ковалентные радиусы ионов-заместителей меньше радиуса катиона кальция. Размеры ОКР в синтезированных образцах практически не меняются (табл. 2).

ИК-спектроскопия

Полученные ИК-спектры синтезированных материалов представлены на рис. 2. Спектры всех образцов содержат полосы поглощения на частотах, характерных для функциональных групп ГАП: деформационное колебание ν_4 связи О–Р–О (570 и 600 см^{-1}), валентные колебания ν_1 (961 см^{-1}) и ν_3 (1048 и 1088 см^{-1}) связи Р–О, либрационное (630 см^{-1}) и валентное колебание (3572 см^{-1}) ОН-группы. Присутствуют также полосы поглощения, связанные с растяжением и изгибом связей О–Н–О в адсорбированной воде (3430 и 1637 см^{-1} соответственно) [1, 26]. Отличия в спектрах наблюдали только для образцов, в которых должны были быть замещены гидроксил-ионы (реакции 5 и 6), в виде полос поглощения на 880, 1420 и 1477 см^{-1} (рис. 2), характерных для карбонатной группы, локализованной в структуре ГАП в положении фосфат-аниона [1, 26]. Известно, что в случае синтеза ГАП в атмосфере воздуха недостаток анионных групп компенсируется карбонат-ионами [27]. В связи с этим можно предположить, что в нашем случае ионы железа не внедрились в гидроксильный канал, а заместили позиции кальция, что и вызвало дефицит анионных групп. Для сохранения стабильности решетки ГАП мог захватить из атмосферного воздуха диоксид углерода и использовать его для достройки кристаллической решетки. Таким образом, в образцах 5 и 6 могло происходить одновременное замещение катионов кальция катионами железа и фосфат-анионов карбонатной группой. Исходя из литературных данных [26, 28], замещение гид-

Таблица 2. Структурные данные для синтезированных образцов ГАп по результатам уточнения методом Ритвельда

Реакция	Валентность Fe	a , Å	c , Å	ОКР, нм
1	(II)	9.4358(9)	6.8769(7)	20
2	(III)	9.4366(9)	6.8776(7)	20
3	(II)	9.4311(1)	6.8673(8)	21
4	(III)	9.4356(1)	6.8725(8)	20
5	(II)	9.4352(8)	6.8862(6)	21
6	(III)	9.4359(9)	6.8860(7)	20
7	—	9.4384(9)	6.8923(8)	20

роксил-иона наблюдали только при высоких температурах, что связано с формированием вакансий гидроксильных групп при данных температурах.

XANES-спектроскопия

Сравнение XANES-спектров образцов Fe-ГАп (рис. 3 спектры 3, 4; рис. 4 спектры 5, 6) и стандарта — оксида железа Fe_3O_4 , однозначно указывает на их однотипность. Следовательно, можно предположить наличие в исследуемых образцах Fe-ГАп ионов железа в нескольких валентных состояниях. Сравнение со спектрами соединений-предшественников, являющихся источниками ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} , обозначенных на рис. 3 и 4 как $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и FePO_4 соответственно, также позволяет полагать, что в структуре синтезированных образцов присутствуют ионы железа различных типов. Совокупно можно заключить, что в процессе синтеза ионы Fe^{2+} преимущественно меняют зарядовое состояние на Fe^{3+} .

На рис. 5 для каждого спектра указаны максимумы, соответствующие положению “белой ли-

нии” (основная линия поглощения). Сравнение позиций максимумов и предкраевых пиков позволяет говорить об изменении локального окружения ионов железа в результатах синтеза по сравнению с соединениями-предшественниками. Сравнение положений края поглощения железа на спектрах рис. 5 показывает некоторые отличия для образцов 3 и 5, где источник железа содержал ионы Fe^{2+} , и отсутствие этой разницы для спектров образцов 4 и 6, где при синтезе использовали ионы Fe^{3+} , что может свидетельствовать о некоторых искажениях локального окружения в процессе внедрения и последующего изменения заряда иона железа Fe^{2+} . Кинетика смены заряда в процессе твердофазных превращений составляет актуальную исследовательскую задачу для химии твердого тела. В литературе на данный момент имеются ограниченные данные по XANES-спектроскопии железо-замещенных апатитов. Полученные результаты по форме и положению края поглощения на спектрах согласуются с некоторыми экспериментальными [19] и теоретическими работами [20, 28].

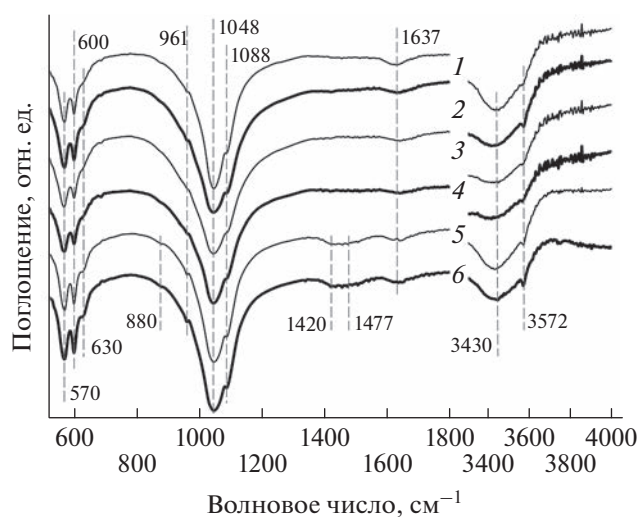


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных образцов 1–6. Нумерация соответствует табл. 1.

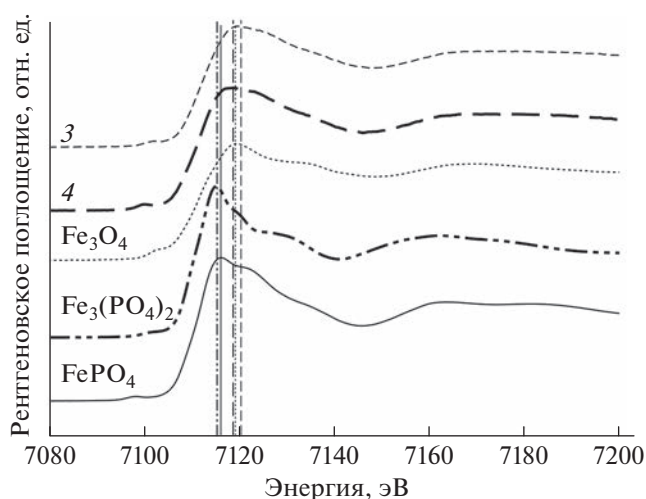


Рис. 3. Сопоставление XANES-спектров образцов, синтезированных по реакциям 3 и 4, со спектрами стандарта Fe_3O_4 и соединений-предшественников $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и FePO_4 .

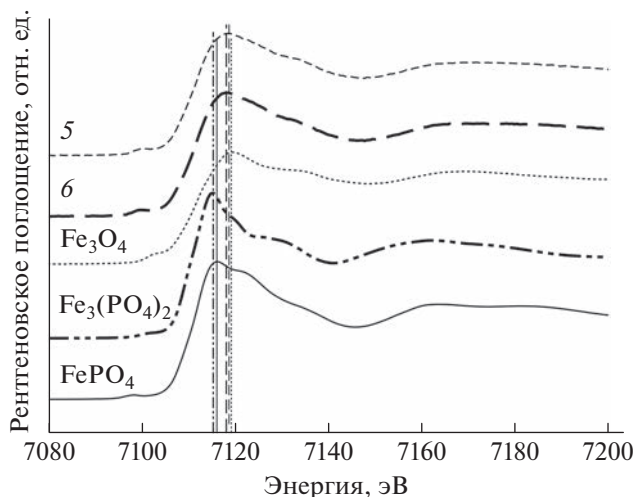


Рис. 4. Сопоставление XANES-спектров образцов, синтезированных по реакциям 5 и 6, со стандартом Fe_3O_4 и соединениями-предшественниками $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и FePO_4 .

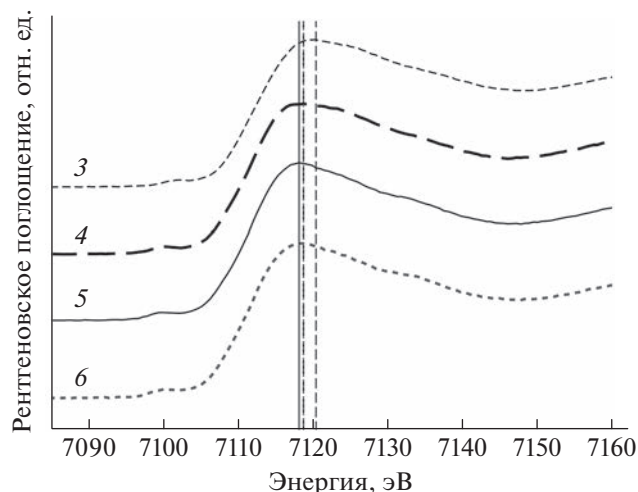


Рис. 5. Сопоставление XANES-спектров образцов с замещением ионов железа в позиции кальция (3, 4) и образцов с попыткой замещения ионов железа в позиции гидроксил-ионов (5, 6).

ЯГР-спектроскопия

Анализ спектров ядерного гамма-резонанса показал, что дублет, соответствующий состоянию Fe^{2+} , слабо выражен и присутствует только в спектрах образцов, синтезированных для замещения ионов кальция ионами железа (рис. 6, спектры 3 и 4). Дублет, соответствующий Fe^{3+} , присутствует во всех спектрах (рис. 6, спектры 3–6) и является единственным для спектров образцов, синтезированных с внедрением ионов железа в гидроксильный канал (рис. 6, спектры 5, 6). Отметим, что изомерные сдвиги и квадрупольные расщепления дублетов, относящихся к одинаковым состояниям и одинаковым составам продуктов (спектры 3, 4 и 5, 6 соответственно), очень близки и не зависят от используемого железосодержащего реагента. Однако параметры компонентов, соответствующих Fe^{2+} и Fe^{3+} , в спектрах соединений-предшественников, обозначенных на рис. 6 как $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и FePO_4 , существенно отличаются от подобных параметров в продуктах синтеза. Параметры всех дублетов представлены в табл. 3. Подобные величины наблюдали авторы работ [20, 28–30].

Таким образом, исследования методом ЯГР-спектроскопии подтверждают приведенные выше XANES-данные, указывающие на наличие двух зарядовых состояний железа, с преимущественным содержанием Fe^{3+} в структуре образцов, синтезированных с целью замещения катионов кальция. При попытках заместить позиции гидроксил-ионов происходит внедрение ионов железа Fe^{3+} , в том числе и при использовании в качестве предшественника катионов с зарядовым состоянием Fe^{2+} . Обобщая различия между спектрами 3–4 и 5–6, можно предположить, что для продук-

тов реакций 1–4 характерно возникновение нескольких вариантов локального окружения ионов железа, в отличие от реакций 5–6.

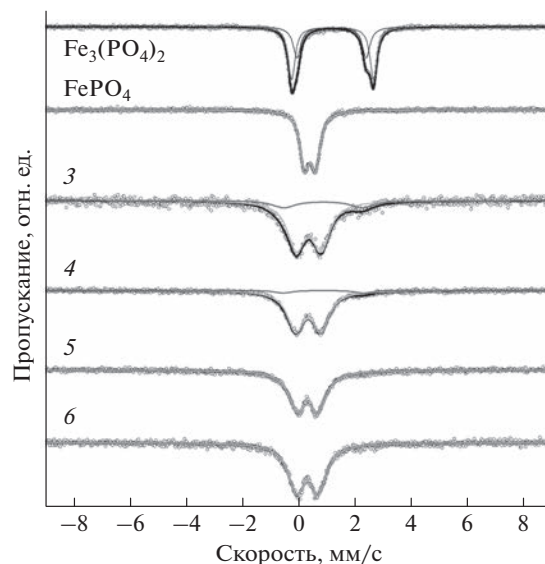


Рис. 6. ЯГР-спектры образцов, синтезированных по реакциям 3–6, и соединений-предшественников $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и FePO_4 . Точками представлены экспериментальные данные, сплошными линиями – теоретические аппроксимации экспериментальных данных. На спектре $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ серая тонкая линия соответствует компоненте Fe^{2+} окта I, черная тонкая – компоненте Fe^{2+} окта II, черная толстая – сумма всех компонент. На спектрах FePO_4 и 3–6 светло-серая толстая линия соответствует компоненте Fe^{3+} окта, темно-серая толстая – компоненте Fe^{2+} окта, черная толстая – сумма всех компонент.

Таблица 3. Параметры спектров ЯГР (изомерные сдвиги относительно α -Fe)

Образец	Состояние железа	Содержание компонента, %	Ширина линий, мм/с	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с
3	Fe ²⁺	17	1.01	0.89	2.78
	Fe ³⁺	83	0.75	0.38	0.89
4	Fe ²⁺	6	0.71	0.90	2.85
	Fe ³⁺	94	0.71	0.37	0.90
5	Fe ³⁺	100	0.71	0.34	0.76
6	Fe ³⁺	100	0.71	0.33	0.79
Fe ₃ (PO ₄) ₂	Fe ²⁺ окта I	61	0.29	1.23	2.90
	Fe ²⁺ окта II	39	0.32	1.19	2.46
FePO ₄	Fe ³⁺ окта	100	0.40	0.43	0.39

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в результате механохимического синтеза железозамещенного гидроксиапатита финальная валентность железа практически не зависит от валентности железа в соединениях-предшественниках. При использовании гидратов ортофосфата железа(II) и (III) в продуктах синтеза наблюдали формирование гидроксиапатита, содержащего преимущественно катионы железа Fe³⁺. Вместе с тем использование для синтеза предшественников с катионами железа Fe²⁺ может вносить некоторое локальное разупорядочение, значимое при малых концентрациях допирования.

При уточнении параметров кристаллической решетки замещенных гидроксиапатитов выявлено влияние внедренного катиона на уточняемые величины. По сравнению с незамещенным гидроксиапатитом наблюдается уменьшение параметров *a* и *c*, что согласуется с изменением катионных радиусов при локализации железа в позиции кальция.

Механохимический синтез замещенного гидроксиапатита с попыткой локализации катиона железа в гидроксильном канале, предположительно, не дает желаемых результатов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21–12–00251). XANES-исследования выполнены по программе “Приоритет-2030” в рамках реализации молодежных научно-исследовательских проектов “Рентгеновские, синхротронные, нейтронные методы междисциплинарных исследований” и проведены с использованием оборудования ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН. В.В. Кривенцов выражает благодарность Министерству науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку в рамках государственного задания “Института катализа СО РАН”. Авторы выражают глубокую признательность

ведущим инженерам О.Б. Винокуровой и И.А. Бородулиной, а также доктору физ.-мат. наук старшему научному сотруднику И.Ю. Просанову.

Конфликт интересов: авторы статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hughes J.M., Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, Chapter 3: Hydroxyapatite and Nonstoichiometric Apatites / Ed. Elliot J.C. Studies in Inorganic Chemistry: Elsevier, 1994. V. 18. P. 111.
<https://www.doi.org/10.1016/B978-0-444-81582-8.50008-0>
2. Šupová M. // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 8. P. 9203.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316>
3. Tite T., Popa A.C., Balescu L.M., Bogdan I.M., Pasuk I., Ferreira J.M., Stan G.E. // Materials. 2018. V. 11. № 11. P. 2081.
<https://www.doi.org/10.3390/ma11112081>
4. Kolmas J., Groszyk E., Kwiatkowska-Różycka D. // BioMed Res. Int. 2014. V. 2014. P. 178123.
<https://www.doi.org/10.1155/2014/178123>
5. Hadagalli K., Shenoy S., Shakya K.R., Tarafder K., Mandal S., Basu B. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2021. V. 18. № 2. P. 332.
<https://www.doi.org/10.1111/ijac.13674>
6. Figueroa-Rosales E.X., Martínez-Juárez J., García-Díaz E., Hernández-Cruz D., Sabinas-Hernández S.A., Robles-Águila M.J. // Crystals. 2021. V. 11. № 7. P. 832.
<https://www.doi.org/10.3390/cryst11070832>
7. Bystrov V.S., Piccirillo C., Tobaldi D.M., Castro P.M.L., Coutinho J., Kopyl S., Pullar R.C. // Appl. Catal. B: Environmental. 2016. V. 196. P. 100.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.014>
8. Ho C.M.B., Ng S.H., Yoon Y.J. // Int. J. Precision Engineer. Manufacturing. 2015. V. 16. № 5. P. 1035.
<https://www.doi.org/10.1007/s12541-015-0134-x>
9. Chen Z., Li Z., Li J., Liu C., Lao C., Fu Y., Liu C., Li Y., Wang P., He Y. // J. Europ. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 4. P. 661.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013>
10. Zafar M.J., Zhu D., Zhang Z. // Materials. 2019. V. 12. № 20. P. 3361.
<https://www.doi.org/10.3390/ma12203361>

11. *Sadat-Shojai M., Khorasani M.T., Dinpanah-Khoshdargi E., Jamshidi A.* // *Acta Biomaterialia*. 2013. V. 9. № 8. P. 7591.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012>
12. *Suchanek W., Yoshimura M.* // *J. Mater. Res.* 1998. V. 13. № 1. P. 94.
<https://www.doi.org/10.1557/JMR.1998.0015>
13. *Fathi M.H., Zahrani E.M.* // *J. Crystal Growth*. 2009. V. 311. № 5. P. 1392.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.11.100>
14. *Yeong B., Junmin X., Wang J.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. V. 84. № 2. P. 465.
<https://www.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00681.x>
15. *Bulina N.V., Baev S.G., Makarova S.V., Vorobyev A.M., Titkov A.I., Bessmeltsev V.P., Lyakhov N.Z.* // *Materials*. 2021. V. 14. № 18. P. 5425.
<https://www.doi.org/10.3390/ma14185425>
16. *Tampieri A., D'Alessandro T., Sandri M., Sprio S., Landi E., Bertinetti L., Panseri S., Pepponi G., Goettlicher J., Bañobre-López M., Rivas J.* // *Acta Biomaterialia*. 2012. V. 8. № 2. P. 843.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actbio.2011.09.032>
17. *Laranjeira M.S., Moço A., Ferreira J., Coimbra S., Costa E., Santos-Silva A., Ferreira P.J., Monteiro F.J.* // *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 2016. V. 146. P. 363.
<https://www.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.06.042>
18. *Kandori K., Oda S., Tsuyama S.* // *The J. Physical Chemistry B*. 2008. V. 112. № 8. P. 2542.
<https://www.doi.org/10.1021/jp0764211>
19. *Renaudin G., Gome S., Nedelec J.M.* // *Materials*. 2017. V. 10. № 1. P. 92.
<https://www.doi.org/10.3390/ma10010092>
20. *Avakyan L., Paramonova E., Bystrov V., Coutinho J., Gomes S., Renaudin G.* // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 11. P. 2978.
<https://www.doi.org/10.3390/nano11112978>
21. Powder Diffraction File, PDF-4+ (2011) International Centre for Diffraction Data. <https://www.icdd.com>
22. *Coelho A.A.* // *J. Appl. Cryst.* 2018. V. 51. P. 210.
<https://www.doi.org/10.1107/S1600576718000183>
23. *Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V., Berkaev D.E., Borin V.M., Dorokhov V.L., Karnaev S.E., Kiselev V.A., Levichev E.B., Meshkov O.I., Mishnev S.I.* // *Phys. Procedia*. 2011. V. 84. P. 19.
<https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>
24. *Klementev K.V.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2000. V. 448. № 1–2. P. 299.
[https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002\(99\)00710-X](https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00710-X)
25. *Sheikh L., Sinha S., Singhababu Y.N., Verma V., Tripathy S., Nayar S.* // *RSC Advances*. 2018. V. 8. № 35. P. 19389.
<https://www.doi.org/10.1039/C8RA01539B>
26. *Antonakos A., Liarokapis E., Leventouri T.* // *Biomaterials*. 2007. V. 28. № 19. P. 3043.
<https://www.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.02.028>
27. *Bulina N.V., Makarova S.V., Baev S.G., Matvienko A.A., Gerasimov K.B., Logutenko O.A., Bystrov V.S.* // *Minerals*. 2021. V. 11. № 12. P. 1310.
<https://www.doi.org/10.3390/min11121310>
28. *Gomes S., Kaur A., Greneche J.M., Nedelec J.M., Renaudin G.* // *Acta Biomaterialia*. 2017. V. 50. P. 78.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actbio.2016.12.011>
29. *Bazin T., Duttine M., Julien I., Champion E., Demourgues A., Gaudon M.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 36. P. 14377.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02212>
30. *Makshakova O.N., Shurtakov D.V., Vakhin A.V., Grishin P.O., Gafurov M.R.* // *Crystals*. 2021. V. 11. № 10. P. 1219.
<https://www.doi.org/10.3390/cryst11101219>

Substitution in the Structure of Hydroxyapatite Doped by Iron Cations at Mechanochemical Synthesis

D. D. Isaev^{1, 2, 3, *}, V. V. Kriventsov⁴, S. A. Petrov¹, V. S. Bystrov³, N. V. Bulina^{1, 3, **}

¹*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*Institute of Mathematical Problems of Biology, RAS – Keldysh Institute of Applied Mathematics, Federal Research Center, RAS, Pushchino, 142290 Russia*

⁴*Boreskov Institute of Catalysis, Federal Research Center, SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: isaev@solid.nsc.ru

**e-mail: bulina@solid.nsc.ru

Hydroxyapatite, a mineral of the apatite group, has an important and useful property – the propensity for various kinds of substitutions, which allows to modify its properties and expand the possibilities of using the synthetic material. The properties of the synthesised substance depend on the way it is produced, as the synthesis conditions influence the structural and morphological characteristics of the particles being formed. This paper shows that at mechanochemical synthesis with the introduction of iron cations as a dopant the structure of hydroxyapatite, in which the dopant occupies the position of the calcium cation, is formed. This type of substitution is accompanied by a decrease in the lattice parameters of the hydroxyapatite. It is shown that iron cations have predominantly a 3+ charge, which is independent of the charge of the initial reagent containing the iron cation. It was also found that in the process of mechanochemical synthesis under certain conditions, simultaneous partial replacement of calcium cations with iron cations and phosphate group with carbonate group can be realized. The powders obtained by mechanochemical synthesis were characterized by powder diffraction, infrared spectroscopy, near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy and Mössbauer spectroscopy.

Keywords: hydroxyapatite, iron, substitutions, mechanochemistry, powder diffraction, X-ray absorption spectroscopy, IR spectroscopy, Mössbauer spectroscopy.

УДК 544.478.1

OPERANDO ДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Mn–Ce КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СО

© 2023 г. З. С. Винокуров^{a, b, *}, Т. Н. Афонасенко^c, Д. Д. Мищенко^{a, b},
А. А. Сараев^{a, b}, Е. Е. Айдаков^a, В. А. Рогов^a, О. А. Булавченко^a

^aИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

^bЦентр коллективного пользования “СКИФ” Институт катализа им. Г.К. Борескова,
Кольцово, 630559 Россия

^cЦентр новых химических технологий Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Омск, 630090 Россия

*e-mail: vinokurovzs@catalysis.ru

Поступила в редакцию 15.10.2022 г.

После доработки 14.12.2022 г.

Принята к публикации 14.12.2022 г.

Методом соосаждения приготовлена серия $\text{MnO}_x\text{--CeO}_2$ катализаторов с мольным соотношением $\text{Mn} : \text{Ce} = 3 : 7$ при варьировании температуры прокаливания от 300 до 800°C. Катализаторы были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также была протестирована каталитическая активность в реакции окисления СО всех образцов. Показано, что во всех катализаторах образуется твердый раствор $(\text{Mn,Ce})\text{O}_2$ со структурой флюорита. На основании проведенных исследований был выбран катализатор, полученный при температуре прокаливания 600°C, для дальнейших исследований эффекта влияния топохимического восстановления на каталитическую активность в реакции окисления СО методом рентгеновской дифракции в режиме *operando*. Эксперимент проходил последовательно в пошаговом режиме: ступенчатый нагрев/охлаждение в реакционной смеси 1% СО + 2% O_2 в режиме 150–175–200–175–150°C (этапы 1, 3 и 5); восстановление образца в смеси 10% СО + He при 400°C (этап 2); восстановление образца в смеси 10% H_2 + He при 400°C (этап 4). Было показано, что восстановительная обработка приводит к расслоению исходного твердого раствора $(\text{Mn,Ce})\text{O}_2$ и появлению дисперсных оксидов марганца на поверхности, обогащение поверхности оксидом марганца приводит к увеличению активности в реакции окисления СО.

Ключевые слова: оксид церия, оксид марганца, $(\text{Mn,Ce})\text{O}_2$, *operando* порошковая рентгеновская дифракция, окисление СО.

DOI: 10.31857/S1028096023060171, **EDN:** DMMCHA

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день актуальным направлением развития гетерогенного катализа является получение активных нанесенных катализаторов. Главным образом их получают нанесением активного компонента методом пропитки на оксидную или углеродную матрицу (носитель). Однако недавно был предложен способ получения таких систем через топохимическое восстановление (redox exsolution) [1]. В данном методе каталитически активный металлический элемент сначала растворяется в оксидной матрице, затем он выделяется из твердого раствора в виде каталитически активных наночастиц. Движущей силой данного процесса обычно является термическая обработка в восстановительной среде [2], однако для усиления эффекта можно использовать приложение

электрохимического потенциала [3]. Получение наночастиц при отжиге на воздухе также исследовали на примере электродного материала $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$, допированного никелем [4], но такая обработка требует высоких температур, что, в свою очередь, может негативно сказываться на размере частиц и плотности их распределения на поверхности носителя [5]. Образовавшиеся наночастицы более однородно распределены по поверхности носителя и имеют более узкое распределение по размерам, в сравнении с обычными методами синтеза нанесенных катализаторов, такими как осаждение из газовой фазы или пропитка. Следует отметить, что эти параметры можно контролировать в определенных пределах [6]. Как было показано в работе [7], наночастицы, полученные с помощью топохимического восста-

новления, обладают сильной связью с оксидной подложкой, что предотвращает дезактивацию активных центров, вызванную агломерацией частиц. Одним из интересных для катализа эффектов является устойчивость полученного таким образом катализатора к старению. Так, в работе [8] на примере палладиевого катализатора полного окисления выхлопных газов на основе перовскита $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ было показано, что циклирование катализатора в окислительно-восстановительных условиях приводит к дрейфу катионов палладия из решетки перовскита и обратно. За счет этого подавляется рост частиц палладия со временем и активность катализатора сохраняется на прежнем уровне.

На примере твердого раствора $(\text{Mn,Zr})\text{O}_2$ со структурой флюорита нами ранее было показано, что в условиях восстановительной среды CO и H_2 происходит выделение катионов марганца из исходного оксида в виде дисперсных частиц MnO_x [9, 10]. Кроме этого, введение дополнительной стадии окисления в процесс активации катализатора позволило увеличить каталитическую активность в окислении CO [11]. Предположительно, в твердом растворе на основе оксида церия должны происходить аналогичные явления. Настоящая работа посвящена *operando* исследованию процессов топохимического восстановления катализаторов окисления CO на основе твердых растворов $(\text{Mn,Ce})\text{O}_2$ со структурой флюорита с помощью рентгеновской дифракции. В работе рассмотрены процессы расслоения твердых растворов с формированием оксидов марганца на поверхности носителя, протекающие как при восстановительной обработке катализатора в H_2 или CO , так и в окислительных условиях, включая условия каталитического окисления CO в избытке кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Исходные марганец-цериевые катализаторы готовили посредством соосаждения из раствора солей $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Синтез проводили аналогично описанному в статье [9]. Молярное соотношение $\text{Mn} : \text{Ce}$ для серии составляло 3 : 7. Полученные катализаторы обозначены как $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7_T}$, где T — температура прокаливания.

Ex situ и *operando* рентгенофазовый анализ

Рентгенограммы катализаторов были получены на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в диапазоне 2θ от 23° до 83° с шагом 0.05° и временем экспозиции в одном положении 5 с. Для *operando* исследования использовали высокотемпературную ка-

меру-реактор XRK-900 (Anton Paar, Австрия). Скорость нагрева была постоянной и составляла $12^\circ\text{C}/\text{мин}$, скорость подачи газовой смеси в камеру составляла 300 мл/мин для реакционной смеси $1\% \text{ CO} + 2\% \text{ O}_2 + \text{He}$ и 100 мл/мин для смесей $10\% \text{ CO} + \text{He}$ и $10\% \text{ H}_2 + \text{He}$. Для фазового анализа использовали базу данных ICDD PDF [12]. Количественный фазовый анализ и уточнение параметров решетки были выполнены методом Ритвельда с использованием программы MAUD [13].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследование химического состава поверхности образцов было проведено на фотоэлектронном спектрометре SPECS (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Германия). Калибровка шкалы энергий связи ($E_{\text{св}}$) произведена методом внутреннего стандарта по пику $\text{Ce}3d_{3/2}\text{-U}^{III}$ церия, входящего в состав носителя ($E_{\text{св}} = 916.7 \text{ эВ}$).

Измерение поверхности катализаторов

Удельную поверхность рассчитывали методом Брунауэра—Эммета—Теллера с использованием изотерм адсорбции азота, измеренных при температурах жидкого азота на автоматическом сорбтометре ASAP 2400 (Micromeritics, США).

Каталитические испытания

Испытания в реакции окисления CO проводили на проточной установке в стеклянном реакторе (длиной 170 и диаметром 10 мм). Состав исходной газовой смеси: $1\% \text{ CO}$, $99\% \text{ воздух}$, скорость потока изменяли в интервале 253–487 мл/мин для варьирования времени контакта (τ). Степень превращения CO для каждого образца определяли при 3 временах контакта. Масса образца (фракция 0.4–0.8 мм) составляла 0.2–1.5 г. Температура реакции 150°C . Анализ реакционной смеси до и после реактора проводили на хроматографе “ЛХМ-8МД” (Россия) с насадочной колонкой, заполненной цеолитом Са-А (3 м), и детектором по теплопроводности. Активность катализатора A_{CO} ($\text{см}^3 \text{ г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) рассчитывали по формуле:

$$A_{\text{CO}} = v_{\text{CO}} \left| \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{N}_2}} \right)_A - \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{N}_2}} \right)_B \right| / \left[m_{\text{кат}} \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{N}_2}} \right)_A \right],$$

где P_{CO} , P_{N_2} — площади пиков CO и азота до (A) и после (B) реакции (площадь P_{N_2} была использована в качестве внутреннего стандарта); $m_{\text{кат}}$ — масса катализатора; v_{CO} — объемная скорость потока CO .

Таблица 1. Структурные и поверхностные характеристики катализаторов серии $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{-}T$. $(\text{Ce},\text{Mn})\text{O}_2$ – твердый раствор на основе кубического CeO_2 (PDF #34–394, пр. гр. $Fm\text{--}3m$, $a = 5.41134 \text{ \AA}$). $[\text{Mn}]/[\text{Mn} + \text{Ce}]$ – атомные отношения элементов в приповерхностном слое образцов полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Образец	Фазовый состав, вес. %	Параметр решетки твердого раствора, $\text{\AA}$	Область когерентного рассеяния твердого раствора, нм	Удельная площадь поверхности катализатора, $\text{м}^2/\text{г}$	$[\text{Mn}]/[\text{Mn} + \text{Ce}]$
$\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{-}300$	$(\text{Ce},\text{Mn})\text{O}_2$	5.360(1)	6	80.6	0.29
$\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{-}400$	$(\text{Ce},\text{Mn})\text{O}_2$	5.3625(9)	7	72.5	0.29
$\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{-}500$	$(\text{Ce},\text{Mn})\text{O}_2$	5.3667(8)	7	57.0	0.27
$\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{-}600$	$(\text{Ce},\text{Mn})\text{O}_2$	5.3765(6)	7	40.8	0.28
$\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{-}700$	$(\text{Ce},\text{Mn})\text{O}_2$, 98.9 Mn_3O_4 , 1.1	5.3962(3)	12	20.0	0.36
$\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{-}800$	$(\text{Ce},\text{Mn})\text{O}_2$, 90.6 Mn_3O_4 , 2.1 Mn_2O_3 , 7.3	5.4089(3)	29	9.2	0.37

Температурно-программируемое восстановление

Восстановление в водороде проводили с использованием проточной установки с детектором по теплопроводности. Образец загружали в кварцевый реактор и через него пропускали смесь для восстановления 10 об. % H_2 в Ar со скоростью 40 мл/мин. Скорость нагрева от комнатной температуры до 900°C составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Информация о фазовом составе и структурных параметрах катализаторов серии $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{-}T$ при изменении температуры прокаливания от 300 до 800°C приведена в табл. 1. Согласно данным рентгеновской дифракции, катализаторы $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{-}T$, полученные при $300\text{--}600^\circ\text{C}$ являлись однофазными и представляли собой твердый раствор $(\text{Ce},\text{Mn})\text{O}_2$ на основе фазы CeO_2 (PDF #34–394, пр. гр. $Fm\text{--}3m$, $a = 5.41134 \text{ \AA}$), о чем свидетельствуют заметно меньшие параметры решетки (для образца $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{-}300$ он составляет $a = 5.360(1) \text{ \AA}$) из-за разницы ионных радиусов катионов Ce и Mn . Судя по постепенному приближению параметра решетки к параметру чистой фазы CeO_2 , с возрастанием температуры отжига происходит диффузия катионов марганца из структуры твердого раствора на его поверхность. В итоге этот процесс приводит к образованию оксида марганца, который формируется в достаточном количестве для его регистрации методом рентгеновской дифракции при температуре 800°C (~ 7 вес. % Mn_2O_3 для образца $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{-}800$). Также увеличение температуры синтеза ведет к спеканию частиц, которое характеризуется

увеличением области когерентного рассеяния $(\text{Ce},\text{Mn})\text{O}_2$ от 6 до 29 нм и уменьшением удельной площади поверхности катализаторов от 80.6 до $9.2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывают аналогичные зависимости, что и результаты рентгенофазового анализа (табл. 1). Для катализаторов, полученных при $300\text{--}600^\circ\text{C}$ и представляющих собой однофазный твердый раствор $(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$, поверхностное соотношение $[\text{Mn}]/[\text{Mn} + \text{Ce}]$ близко к стехиометрическому значению 0.30. Увеличение температуры отжига приводит обогащению поверхности катионами марганца, соотношение $[\text{Mn}]/[\text{Mn} + \text{Ce}]$ увеличивается от 0.29 до 0.37, что связано с формированием фаз оксидов марганца.

Для оценки каталитической активности были проведены испытания образцов в реакции окисления CO при температуре 150°C (рис. 1). В диапазоне температур прокаливания $300\text{--}500^\circ\text{C}$ обнаружено небольшое увеличение активности с 5.1×10^{-2} до $5.8 \times 10^{-2} \text{ см}^3 (\text{CO}) \text{ г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а затем резкий спад до $0.3 \times 10^{-2} \text{ см}^3 (\text{CO}) \text{ г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ с дальнейшим увеличением температуры прокаливания до 800°C . Если же рассмотреть удельную активность (нормированную на удельную площадь поверхности образца), то видно, что рост активности с температурой прокаливания от 300 до 500°C более резкий. Этот эффект показывает связь каталитической активности с процессом выхода марганца на поверхность твердого раствора в процессе отжига, что является важным для понимания процессов, происходящих на атомарном уровне. Наибольшая активность, нормированная на поверхность, характерна для катализа-

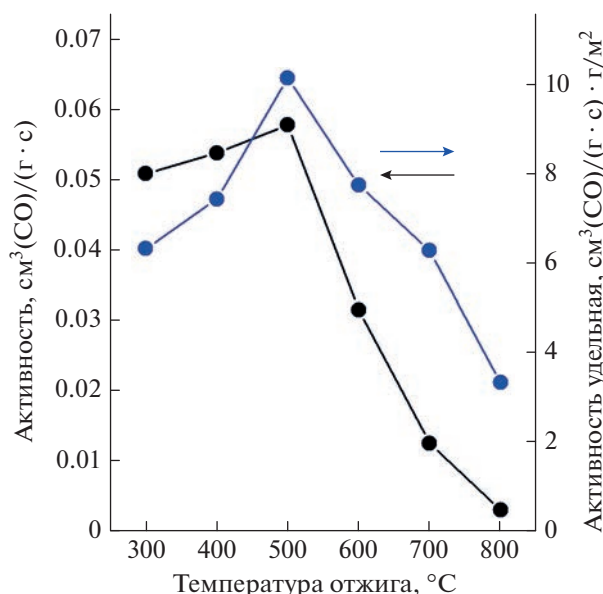


Рис. 1. Каталитическая активность и удельная (нормированная на удельную площадь поверхности образца), рассчитанная при 150 °C для катализаторов серии $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{T}$ в зависимости от температуры получения катализаторов.

тора $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{500}$. Можно также отметить, что удельная активность для образцов $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{600}$ и $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{400}$ находится на одном уровне, несмотря на уменьшение удельной поверхности почти в два раза. Последнее может указывать на формирование новых активных центров, вероятно, связанных с MnO_x на поверхности твердого раствора, о чем также свидетельствует увеличение количества марганца по результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (табл. 1). Согласно литературным данным, внедрение атомов марганца в решетку CeO_2 приводит к образованию кислородных вакансий, которые в свою очередь образуют активный центр, способный захватить и активировать молекулярный кислород [14]. Таким образом, твердый раствор $(\text{Ce}, \text{Mn})\text{O}_2$ имеет более высокую активность в реакции окисления CO в сравнении с CeO_2 . MnO_x , в свою очередь, обладает собственной активностью в окислительных реакциях [15]. И, по аналогии с нашей работой, посвященной $(\text{Mn}, \text{Zr})\text{O}_2$ [11], мы решили проверить возможность увеличения количества таких активных центров за счет выхода катионов марганца из объема твердого раствора с помощью топохимического восстановления с привлечением *operando* метода рентгеновской дифракции.

Для решения этой задачи использовали катализатор $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{600}$. Данный выбор был обусловлен максимальной температурой отжига, при

которой образец является однофазным согласно данным рентгеновской дифракции.

Кривая температурно-программируемого восстановления $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{600}$ в водороде представлена на рис. 2. Присутствуют три хорошо различимых пика поглощения водорода при температурах 259, 354 и 809 °C. Для CeO_2 характерны два пика поглощения [16–18]. Первый, расположенный в области 300–500 °C, связан с восстановлением поверхностного кислорода и сильно зависит как от формы частиц (трубки, кубы, стержни [16]), так и количества и типа допанта в составе сложного оксида на основе оксида церия. Например, в работе [17] было показано, что допирование CeO_2 железом приводит к смещению первого пика в область меньших температур, тогда как в работе [18] наблюдали смещение пика в область больших температур для $\text{Ti}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$. Второй пик поглощения расположен в температурном диапазоне 650–900 °C и связан с восстановлением кислорода в объеме флюорита. Он менее подвержен форм-фактору и влиянию допанта. Восстановление оксидов марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} происходит в диапазоне температур 200–600 °C и зависит как от структуры оксида и размера его частиц [19], так и от силы связи с носителем. Например, в работе [20] для марганцевых катализаторов, нанесенных на TiO_2 , было показано, что повышение температуры отжига приводит к исчезновению низкотемпературного пика, соответствующего восстановлению MnO_2 до Mn_2O_3 из-за взаимодействия с носителем. В случае $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{600}$ первые два пика поглощения водорода, скорее всего, связаны с восстановлением катионов марганца либо в объеме твердого раствора, либо в виде сегрегированных оксидов $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ и $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ соответственно. Восстановление поверхностного кислорода твердого раствора также может давать небольшой вклад в области первых двух пиков поглощения (~2/3 от высокотемпературного пика поглощения [16]). Высокотемпературный пик относится к восстановлению решеточного кислорода в беспримесной фазе CeO_2 . На основании этих данных для дальнейшего исследования процессов повышения каталитической активности за счет топохимической активации была выбрана температура восстановления 400 °C.

В рамках исследования влияния различных обработок на структурные характеристики и каталитические свойства марганец-цериевого катализатора $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{600}$ была проведена серия последовательных экспериментов. Шаги включали последовательно: исследование образца при ступенчатом нагреве/охлаждении в реакционной смеси 1% CO + 2% O_2 в режиме 150–175–200–175–150 °C с выдержкой по 2 ч при каждой температуре одновременно с регистрацией продуктов реакции (этапы 1, 3 и 5); восстановление образца

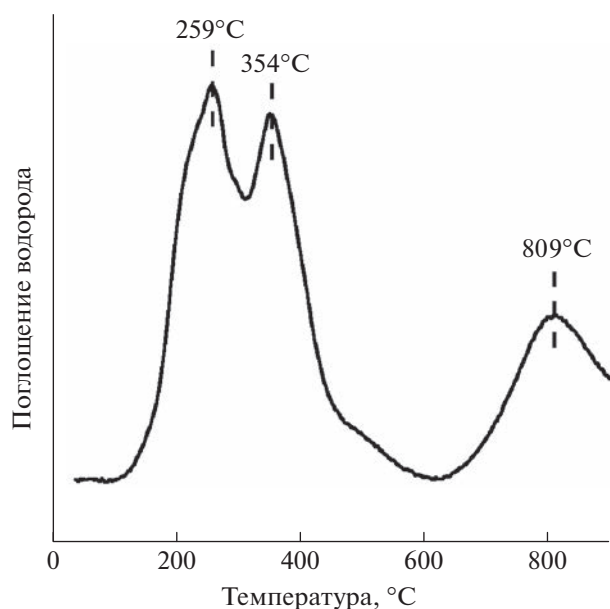


Рис. 2. Кривая температурно-программируемого восстановления в водороде для исходного катализатора $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7_600}$.

в смеси 10% CO + He при 400°C в течение 2 ч (этап 2); восстановление образца в смеси 10% H_2 + He при 400°C в течение 2 ч (этап 4). Исследование образца без предварительных обработок в реакции окисления CO (этап 1) показало, что в процессе нагрева после выхода на температуру 175°C конверсия CO увеличивается в течение 2 ч от 12 до 24%, после выхода на температуру 200°C конверсия составляет 45% и стабилизируется на значе-

нии 53% через полчаса (рис. 3). При охлаждении после выхода на каждую температуру конверсия не менялась, однако ее значения при каждой температуре превышали аналогичные при исходном нагреве на ~5%. Расслоения твердого раствора после реакции не наблюдали (рис. 4 и табл. 2). Тем не менее, было обнаружено небольшое снижение параметра решетки от 5.3788(6) до 5.3762(6) Å, что может свидетельствовать об увеличении степени окисления марганца. Восстановление образца при 400°C в смеси 10% CO + He (этап 2) привело к выходу из состава твердого раствора марганца и образованию фазы MnO (PDF #65-638, пр. гр. $Fm-3m$, $a = 4.538$ Å). Одновременно с появлением фазы оксида марганца(II) наблюдали скачок параметра решетки фазы флюорита более чем на 0.2% и уменьшение значения микронапряжений в 1.5 раза. Повторное исследование системы в процессе окисления CO (этап 3) показало постепенное исчезновение рефлексов, соответствующих фазе MnO, с увеличением температуры. Наиболее вероятным представляется окисление MnO в условиях каталитической реакции (1% CO + 2% O_2) в другие фазы оксидов марганца в более дисперсном состоянии, например, Mn_2O_3 или Mn_3O_4 , поскольку отсутствие изменений параметра решетки фазы $(\text{Mn}, \text{Ce})\text{O}_2$ не показывают обратного внедрения марганца. Активность образца после восстановления немного увеличилась. Наибольшая разница выявлена при температуре реакции 200°C, при которой конверсия изменилась с 53% (этап 1) до 58% (этап 3), что, скорее всего, связано с оксидами марганца на поверхности твердого раствора. Восстановление в смеси 10% H_2 + He показало схожие резуль-

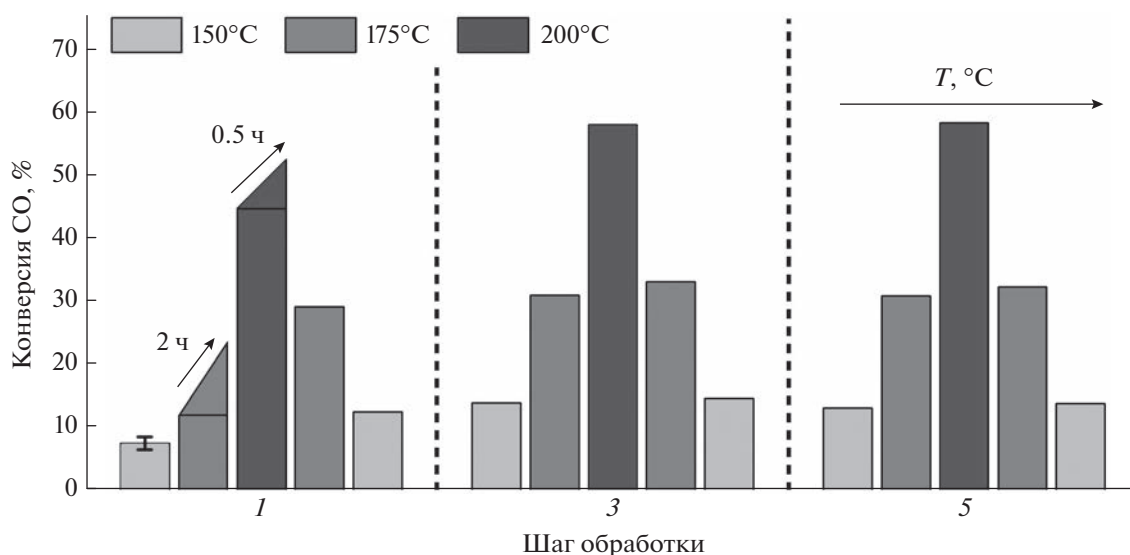


Рис. 3. Конверсия CO для образца $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7_600}$ при температурах 150, 175 и 200°C для исходного образца (1), и после восстановительных обработок в CO (3) и H_2 (5).

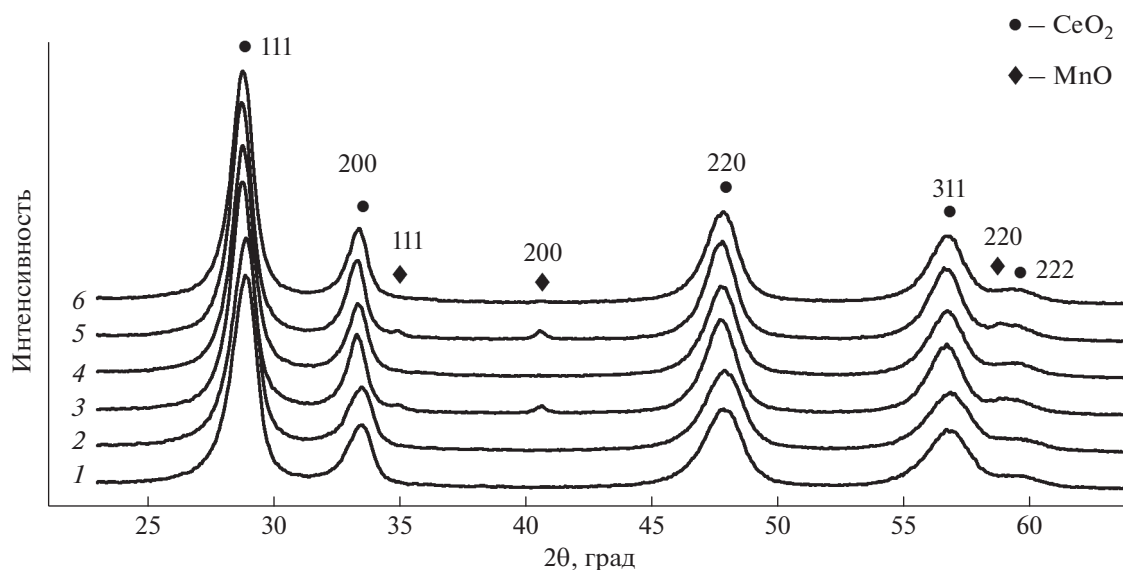


Рис. 4. Дифрактограммы образца $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}_{600}$, полученные: в исходном состоянии (1); после этапов 1 (2), 3 (4) и 5 (6) обработки в реакционной смеси; после этапа 2 (3) обработки в восстановительной смеси CO ; после этапа 4 (5) обработки в восстановительной смеси H_2 .

таты с восстановлением в $10\%\text{CO} + \text{He}$. Согласно данным рентгеновской дифракции, произошло изменение параметра решетки фазы $(\text{Mn,Ce})\text{O}_2$ с $5.3896(4) \text{ \AA}$ на этапе 3 до $5.3911(4) \text{ \AA}$ и образование большего количества MnO (табл. 2), видимо водород обеспечил более полный выход марганца из состава твердого раствора.

Подводя итог, нам удалось синтезировать марганец-цериевый твердый раствор со структурой флюорита и показать, что восстановительная обработка приводит к появлению дисперсных окси-

дов марганца на поверхности исходной фазы. В свою очередь, это увеличивает активность исследуемой системы в реакции окисления CO . Тем не менее, следует отметить, что существенного увеличения каталитической активности $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}_{600}$ после топохимического восстановления не наблюдали. Основной причиной, как мы полагаем, является то, что диффузия марганца из объема твердого раствора как создает новые каталитически активные центры, связанные с наночастицами оксидов марганца, так и сокращает их количество в составе твердого раствора.

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа образца $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}_{600}$, полученные после различных обработок при комнатной температуре

Тип обработки	Фазовый состав, вес. %	Параметр решетки твердого раствора, $\text{\AA}$	Область когерентного рассеяния твердого раствора, нм	Микронапряжения, %
Исходный	$(\text{Ce,Mn})\text{O}_2$	5.3788(6)	7	0.92(2)
После реакции, $1\%\text{CO} + 2\%\text{O}_2$ 200°C	$(\text{Ce,Mn})\text{O}_2$	5.3762(6)	7	0.90(2)
После восстановления, $10\%\text{CO}$ 200°C	$(\text{Ce,Mn})\text{O}_2$, 97.3 MnO , 2.7	5.3896(4)	8	0.67(1)
После реакции, $1\%\text{CO} + 2\%\text{O}_2$ 200°C	$(\text{Ce,Mn})\text{O}_2$	5.3864(4)	8	0.71(1)
После восстановления, $10\%\text{H}_2$ 200°C	$(\text{Ce,Mn})\text{O}_2$, 96.8 MnO , 3.2	5.3911(4)	8	0.65(1)
После реакции, $1\%\text{CO} + 2\%\text{O}_2$ 200°C	$(\text{Ce,Mn})\text{O}_2$	5.3855(4)	8	0.71(1)

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10218. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kousi K., Tang C., Metcalfe I.S. et al. // *Small*. 2021. V. 17. № 21. P. 2006479. <https://www.doi.org/10.1002/sml.202006479.2>
2. Neagu D., Tsekouras G., Miller D.N. et al. // *Nature Chem*. 2013. V. 5. № 11. P. 916. <https://www.doi.org/10.1038/nchem.1773>
3. Chanthanumataporn M., Hui J., Yue X. et al. // *Electrochimica Acta*. 2019. V. 306. P. 159. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.126>
4. Tan J., Lee D., Ahn J. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 6. № 37. P. 18133. <https://www.doi.org/10.1039/C8TA05978K>
5. Otto S.-K., Kousi K., Neagu D. et al. // *ACS Appl. Energy Mater*. 2019. V. 2. № 10. P. 7288. <https://www.doi.org/10.1021/acsaem.9b01267>
6. Myung J., Neagu D., Miller D.N. et al. // *Nature*. 2016. V. 537. № 7621. P. 528. <https://www.doi.org/10.1038/nature19090>
7. Neagu D., Oh T.-S., Miller D.N. et al. // *Nat. Commun*. 2015. V. 6. № 1. P. 8120. <https://www.doi.org/10.1038/ncomms9120>
8. Nishihata Y., Mizuki J., Akao T. et al. // *Nature*. 2002. V. 418. № 6894. P. 164. <https://www.doi.org/10.1038/nature00893>
9. Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonasenkov T.N. et al. // *Dalton Trans*. 2015. V. 44. № 35. P. 15499. <https://www.doi.org/10.1039/C5DT01440A>
10. Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonasenkov T.N. et al. // *Mater. Lett*. 2020. V. 258. P. 126768. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126768>
11. Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonasenkov T.N. et al. // *Mater. Lett*. 2022. V. 315. P. 131961. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131961>
12. Gates-Rector S., Blanton T. // *Powder Diffr*. 2019. V. 34. № 4. P. 352. <https://www.doi.org/10.1017/S0885715619000812>
13. Lutterotti L. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2010. V. 268. № 3–4. P. 334. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2009.09.053>
14. Qi G., Yang R.T. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 40. P. 15738. <https://www.doi.org/10.1021/jp048431h>
15. Frey K., Iablokov V., Sáfrán G., Osán J. et al. // *J. Catalysis*. 2012. V. 287. P. 30. <https://www.doi.org/10.1016/j.jcat.2011.11.014>
16. Feng G., Han W., Wang Z. et al. // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 11. P. 535. <https://www.doi.org/10.3390/catal8110535>
17. Zhang L., Spezzati G., Muravev V. et al. // *ACS Catal*. 2021. V. 11. № 9. P. 5614. <https://www.doi.org/10.1021/acscatal.1c00564>
18. Watanabe S., Ma X., Song C. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 32. P. 14249. <https://www.doi.org/10.1021/jp8110309>
19. Stobbe E.R., de Boer B.A., Geus J.W. // *Catalysis Today*. 1999. V. 47. № 1–4. P. 161. [https://www.doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00296-X](https://www.doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00296-X)
20. Lee S.M., Park K.H., Kim S.S. et al. // *J. Air Waste Management Association*. 2012. V. 62. № 9. P. 1085. <https://www.doi.org/10.1080/10962247.2012.696532>

OPERANDO X-Ray Diffraction Study of Mn–Ce Catalysts for CO Oxidation

Z. S. Vinokurov^{1, 2, *}, T. N. Afonasenkov³, D. D. Mishchenko^{1, 2}, A. A. Saraev^{1, 2},
E. E. Aydaev¹, V. A. Rogov¹, O. A. Bulavchenko¹

¹Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

²Synchrotron radiation facility SKIF, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Kol'tsovo, 630559 Russia

³Center of New Chemical Technologies, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Omsk, 630090 Russia

*e-mail: vinokurovzs@catalysis.ru

A series of MnO_x–CeO₂ catalysts with a molar ratio of Mn : Ce = 3 : 7 was prepared by co-precipitation method and further calcination at temperatures ranged from 300 to 800°C. As prepared catalysts were characterized by powder X-ray diffraction, low-temperature nitrogen adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy, and the catalytic activity in the CO oxidation reaction was tested for all samples. It has been shown that a (Mn,Ce)O₂ solid solution with the fluorite structure is formed for all catalysts. Based on the studies performed, a catalyst obtained at calcination temperature of 600°C was chosen for further studies of the effect of redox exsolution on the catalytic activity in the CO oxidation reaction by *operando* X-ray diffraction. The experiment was carried out sequentially in a stepwise manner: stepwise heating/cooling in the reaction mixture 1% CO + 2% O₂ at temperatures of 150–175–200–175–150°C (stages 1, 3, and 5); reduction of the sample in a mixture of 10% CO + He at 400°C (stage 2); reduction of the sample in a mixture of 10% H₂ + He at 400°C (stage 4). It was shown that the reductive pretreatment leads to phase segregation of the initial (Mn,Ce)O₂ solid solution and the appearance of dispersed manganese oxides on the surface. In turn, enrichment of the surface with manganese oxide leads to an increase of the activity in the CO oxidation reaction.

Keywords: cerium oxide, manganese oxide, (Mn,Ce)O₂, *operando* XRD, CO oxidation.

УДК 53.096:538.958

СПОНТАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОФТОРИДА КАЛИЯ ПРИ СТАРЕНИИ ЧАСТИЧНО ДЕГИДРОФТОРИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ ПВДФ

© 2023 г. В. Е. Живулин^а, Л. А. Песин^{а, б, *}, С. Е. Евсюков^с,
Р. Х. Хайранов^б, Н. С. Деняев^б

^а Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
Челябинск, 454080 Россия

^б Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет,
Челябинск, 454080 Россия

^с Evonik Operations GmbH, Dossenheim, 69221 Germany

*e-mail: pesinla@mail.ru

Поступила в редакцию 16.10.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии исследовано спонтанное образование и возрастание количества гидрофторида калия во внутренней области образца частично дегидрофторированной химическим способом пленки ПВДФ в процессе ее долговременного старения. Наиболее вероятный механизм синтеза гидрофторида калия – окислительная деструкция образца с образованием фторкарбонильных групп и их последующий гидролиз под действием атмосферной воды. Это приводит к образованию фтористого водорода, который соединяется с фторидом калия, побочным продуктом первичного дегидрофторирования. Увеличение содержания гидрофторида калия продолжается по мере старения образца до тех пор, пока в нем остается фтористый калий. Возникновение и последующее развитие спектральных особенностей, характерных для либрационных внеплоскостных колебаний тетрамеров воды, свидетельствует о формировании в объеме образца после 100000 мин его старения системы пор нанометровых размеров.

Ключевые слова: поливинилиденфторид (ПВДФ), химическое дегидрофторирование, старение, ИК-спектроскопия, растровая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, двойные углерод-углеродные связи, этоксигруппы, СН-связи, компонентный анализ, гидрофторид калия, ОН-связи.

DOI: 10.31857/S1028096023060195, EDN: DJTZQV

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид (ПВДФ) – полимерный материал, обладающий рядом полезных свойств, благодаря которым он находит широкое применение в мембранных технологиях, электронике, медицине, акустике, производстве антикоррозионных покрытий, упаковочных средств и так далее [1]. Модификация ПВДФ путем разнообразных внешних воздействий изменяет его физические и химические свойства, расширяет возможные сферы применения. В частности, равное количество фтора и водорода в цепях создает потенциальную возможность использования ПВДФ в качестве исходного материала для создания одномерных углеродных наноструктур путем химического [2, 3] и/или радиационного [4, 5] дегидрофторирования. Согласно известной модели химической карбонизации, а также результатам

ряда экспериментальных исследований, под влиянием жидкой дегидрофторировующей среды фтор и водород в равных количествах отщепляются от углеродного каркаса и удаляются в виде молекул фтористого водорода, который связывается основанием дегидрофторировующей системы с образованием соли [2, 3, 6–8].

Описанные ранее [9–14] вариации электронного парамагнитного резонанса и формы ИК-спектров при старении химически дегидрофторированных пленок ПВДФ демонстрируют существенную и долговременную нестабильность их свойств. Поэтому интересной научной и практически важной задачей представляется изучение эволюции молекулярной структуры при старении продуктов химической карбонизации ПВДФ. Такую возможность предоставляет метод ИК-спектроскопии, обладающий уникальной чувстви-

тельностью к изменениям молекулярной структуры.

Ранее [7–14] для промывки образцов после извлечения из дегидрофторидирующей смеси использовался ацетон, который приводил к разбуханию пленки и эффективному удалению из нее непрореагировавших компонентов смеси и побочных продуктов процесса дегидрофторирования. Однако для получения более полных сведений о протекании реакции дегидрофторирования необходима идентификация этих продуктов. Поэтому в [15] намеренно сохранили эти продукты внутри пленочных образцов, различающихся продолжительностью химического воздействия, используя для промывания только этанол. При изучении старения этих частично дегидрофторированных пленок методом ИК-спектроскопии были обнаружены не наблюдавшиеся ранее пики и полосы поглощения. Их интенсивность увеличивалась с ростом продолжительности химического дегидрофторирования и времени, прошедшего после окончания воздействия дегидрофторидирующей смеси. Анализ доступных ИК-спектров [16], имеющих аналогичные особенности, позволил идентифицировать вещество, образующееся при старении дегидрофторированных пленок, как гидрофторид калия (KHF_2).

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии исследовано ранее неописанное явление спонтанного возрастания количества гидрофторида калия в частично дегидрофторированной химическим способом пленке ПВДФ в процессе ее долговременного старения. Промывку образца после его извлечения из дегидрофторидирующей смеси осуществляли в этаноле. Метод рентгенофазового анализа, а также методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) и элементного микроанализа позволили дополнительно подтвердить обнаруженное явление и детализировать характер распределения химических элементов в объеме пленки.

СИНТЕЗ ОБРАЗЦА. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследуемый образец изготовлен химическим дегидрофторированием пленки ПВДФ Ф-2мэ (ООО «Пластполимер» С.-Петербург) при комнатной температуре в течение 40 мин. Дегидрофторидирующая смесь состояла из насыщенного раствора КОН в этаноле и химически чистого ацетона в объемном соотношении 1 : 9 [3]. Из исходной пленки вырезали квадратную заготовку (20 × 20 мм), которую помещали в стеклянную посуду, содержащую 50 мл готовой смеси. Сразу после изъятия из смеси образец промывали в этаноле, постоянно перемешивая на вибрационном стенде в течение 30 мин, а затем помещали между двумя листами фильтровальной бумаги,

что предотвращало его деформацию при просушивании. Высушенный образец прочно закрепляли в картонную рамку с прямоугольным отверстием и выдерживали в форвакуумной камере при комнатной температуре и давлении остаточных газов не выше 5×10^{-2} Торр в течение двух суток, после чего были получены первые спектры. Затем в течение длительного времени образец хранился при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Систематически регистрировали ИК-спектры с помощью ИК-фурье-спектрометра Shimadzu IRAffinity-1 в геометрии на пропускание в интервале волновых чисел 4000–400 см^{-1} . Держатель образца всегда помещали в кюветное отделение спектрометра идентичным образом. Экспериментальные значения коэффициента пропускания T пересчитывали на величины оптической плотности путем логарифмирования. Вследствие высокой гигроскопичности образец перед измерениями несколько часов высушивали в этой же камере и при тех же условиях. Кроме того, для проверки влияния условий хранения образец оставляли в вакуумной камере на более длительное время: 17000–29900, 54390–70230 и 83330–92120 мин после синтеза.

Торцевые срезы образцов изучены с помощью РЭМ Jeol JSM-7001F, снабженного приставкой Oxford INCA X-max 80 для флуоресцентного микроанализа. Для подготовки торцевой поверхности часть образца зажимали металлической трубчиной, после чего при помощи специального ножа делали срез строго перпендикулярно лицевой поверхности пленки. ПВДФ и его химически дегидрофторированные производные обладают высоким электросопротивлением, поэтому для уменьшения эффекта электростатической зарядки на образцы методом магнетронного напыления наносили тонкий слой золота.

Рентгеновские дифрактограммы получали при помощи дифрактометра фирмы Rigaku модель Ultima IV в геометрии Брэгга–Брентано с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены фрагменты ИК-спектров в частотных интервалах, содержащих пики при 1840 и 2040 см^{-1} , характерные для гидрофторида калия. Спектры регистрировали в течение длительного времени (до 250000 мин с момента извлечения образца из дегидрофторидирующей смеси). Из рисунка видно, что при старении пленки оба пика растут. Измерения показывают, что их интенсивности увеличиваются пропорционально друг другу.

На рис. 2 приведена зависимость пиковой интенсивности поглощения при 2040 см^{-1} от продолжительности хранения образца. Изменение

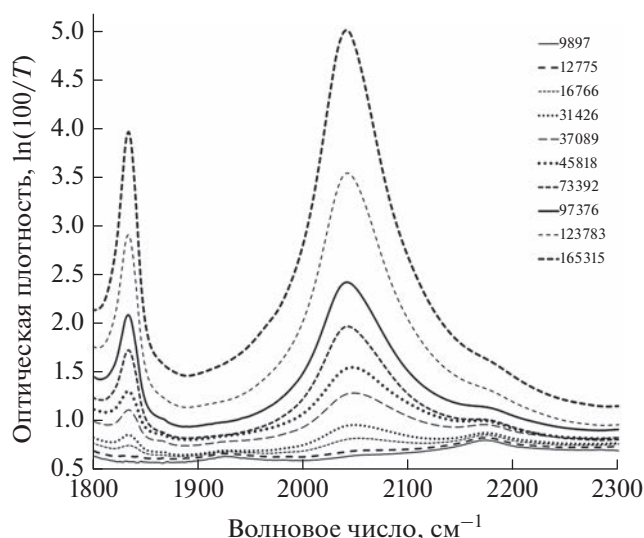


Рис. 1. Изменения формы ИК-спектров в интервале 1800–2300 см^{-1} при старении частично дегидрофторированной химическим путем пленки ПВДФ. Числа соответствуют времени (в мин), прошедшему с момента извлечения образца из дегидрофторированной смеси.

пика при 1840 см^{-1} абсолютно такое же. Эти данные показывают, что количество KNF_2 прогрессивно увеличивается в течение 170000 мин после извлечения пленки из дегидрофторированной смеси, а затем стабилизируется. В промежутках 17000–29900, 54390–70230 и 83330–92120 мин пленку оставляли в вакуумной камере, что приводило к приостановке роста интенсивности обеих линий поглощения и свидетельствует о принципиальной роли атмосферного воздуха в создании условий для протекания реакции спонтанного образования гидрофторида калия.

Характерно, что в частотных областях, соответствующих молекулярным колебаниям связей CF_2 и этоксигрупп [11, 14, 17], изменения более слабые. В интервале 400–550 см^{-1} (рис. 3) хотя и заметны некоторые изменения формы спектров, связанные с перераспределением вкладов различных колебательных мод групп CF_2 , но площадь под кривыми поглощения (после вычитания базовых линий в интервале 420–570 см^{-1}) уменьшается за все время ИК-мониторинга лишь на 7%. Это означает в частности, что группы CF_2 проявляют при старении образца высокую стабильность и не могут быть основными донорами фтора при синтезе KNF_2 . Весьма интересно возникновение и развитие после 100000 мин старения образца спектральных особенностей при 650 и 680 см^{-1} , характерных для либрационных внеплоскостных колебаний тетрамеров воды [11]. Этот факт свидетельствует о формировании в объеме образца на данном этапе его старения си-

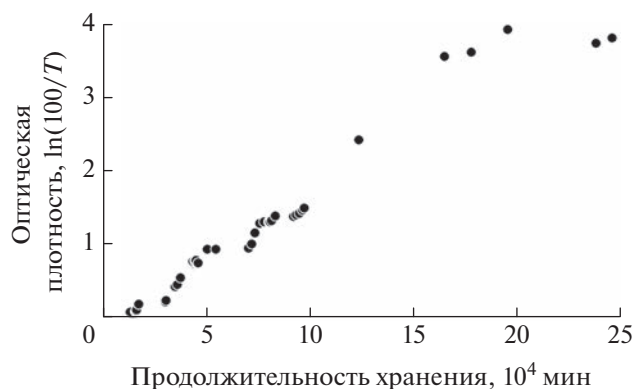


Рис. 2. Зависимость максимума оптической плотности при 2040 см^{-1} от продолжительности хранения образца после извлечения из дегидрофторированной смеси.

стемы пор нанометровых размеров, в которых и помещаются кластеры.

Формирование кластеров воды подтверждается и радикальным изменением формы полосы поглощения ОН-групп выше 3100 см^{-1} [11] после 100000 мин старения образца (рис. 4). На этом же рисунке наблюдается рост двойного пика небольшой интенсивности в интервале 2300–2700 см^{-1} , который характерен для KNF_2 [16]. Из рис. 3 также следует, что форма полос поглощения молекулярных колебаний CH_2 - и CH_3 -связей этокси-групп (2850–3050 см^{-1}) [11, 14] и связей $=\text{C}-\text{H}$ при двойных углерод-углеродных связях (около

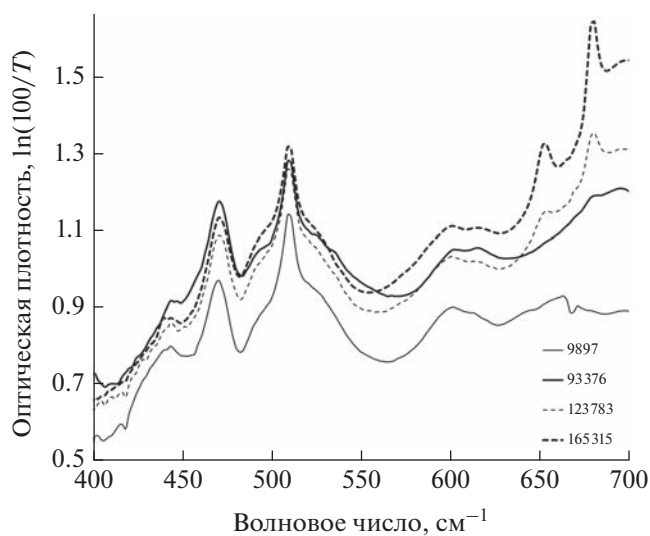


Рис. 3. Изменения формы ИК-спектров в интервале 400–700 см^{-1} при старении частично дегидрофторированной химическим путем пленки ПВДФ. Числа соответствуют времени (в мин), прошедшему с момента извлечения образца из дегидрофторированной смеси.

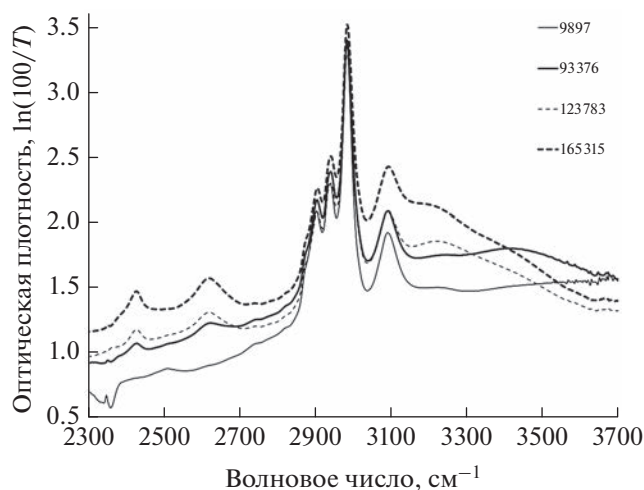


Рис. 4. Изменения формы ИК-спектров в интервале 2300–3700 см^{-1} при старении частично дегидрофторированной химическим путем пленки ПВДФ. Числа соответствуют времени (в мин), прошедшему с момента извлечения образца из дегидрофторировующей смеси.

3100 см^{-1}) [18] за время мониторинга практически не меняется несмотря на уменьшение общей площади под спектральными кривыми (после вычитания базовых линий в интервале 2830–3170 см^{-1}) на 14%.

На рис. 5 и 6 представлены данные, полученные с помощью РЭМ с приставкой для элементного микроанализа в промежутке времени 117882–117900 мин после извлечения образца из дегидрофторировующей смеси.

РЭМ-изображение (рис. 5а) показывает неоднородность структуры образца. Заметны два периферических, визуально плотных слоя приблизительно одинаковой толщины 10–12 мкм и, предположительно, пористый срединный слой, толщина которого близка к 22 мкм. Границы между слоями четкие, переходные области не наблюдаются. Общая толщина данного участка образца, таким образом, составляет около 44 мкм, в то время как толщина исходной (до дегидрофторирования) пленки полимера вдвое меньше. Данный факт свидетельствует о том, что побочные продукты реакции, остающиеся внутри образца, если при промывке не используется ацетон, препятствуют его усадке после окончания химического воздействия. Кроме того, более жесткие по сравнению с исходным ПВДФ полиеновые структуры, образовавшиеся в результате дегидрофторирования, также препятствуют возвращению к прежним размерам после удаления растворителя (ацетона) из набухшей пленки. Элементные составы периферических и срединного слоев образца также существенно различаются (рис. 5б–5г), все границы четкие, однако вблизи них можно за-

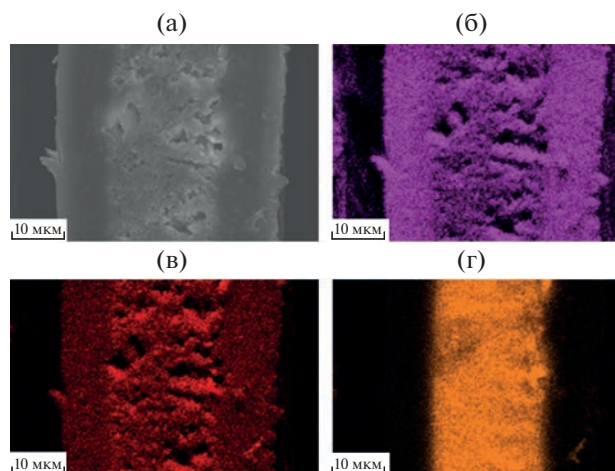


Рис. 5. РЭМ-изображение среза торцевой поверхности образца (а), а также карты распределения углерода (б), фтора (в) и калия (г) по срезу.

метить очень тонкие переходные области. Для периферии характерно исключительно малое количество калия и пониженное содержание фтора. В срединном слое фтора больше. В областях, соответствующих темным участкам РЭМ-изображения, нет ни углерода, ни фтора, что подтверждает предположение о пористости слоя. Калий почти равномерно заполняет срединный слой образца; правда, в порах его несколько меньше.

Атомную концентрацию фтора и калия относительно концентрации углерода (или количество атомов фтора и калия, приходящееся на один атом углерода) измеряли в областях, соответствующих периферийному и срединному слоям пленочного образца, которые на рис. 6 выделены, соответственно, левым и правым прямоугольниками. Результаты измерений представлены в табл. 1. В пористом срединном слое, за счет которого в

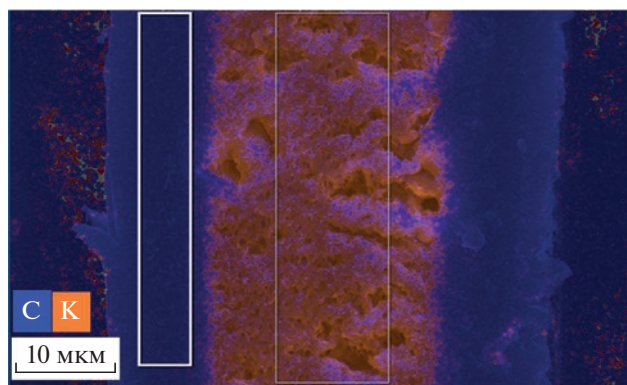


Рис. 6. Карта распределения углерода и калия по торцевому срезу образца. Прямоугольниками обозначены границы областей, внутри которых определяли элементный состав.

Таблица 1. Атомные концентрации фтора и калия относительно концентрации углерода и фтора относительно калия

Локализация области измерений	F/C	K/C	F/K
Периферия	0.27	0.02	17.5
Середина	0.54	0.29	1.9

целом увеличивается толщина образца, фтор распределен, как видно из рис. 5в, очень неравномерно. В среднем остаточного фтора в нем вдвое больше, чем в периферической области (табл. 1), а атомное отношение фтора и калия близко к двум.

Результаты рентгенофазового анализа исследованного образца спустя 1000 и 250000 мин по-

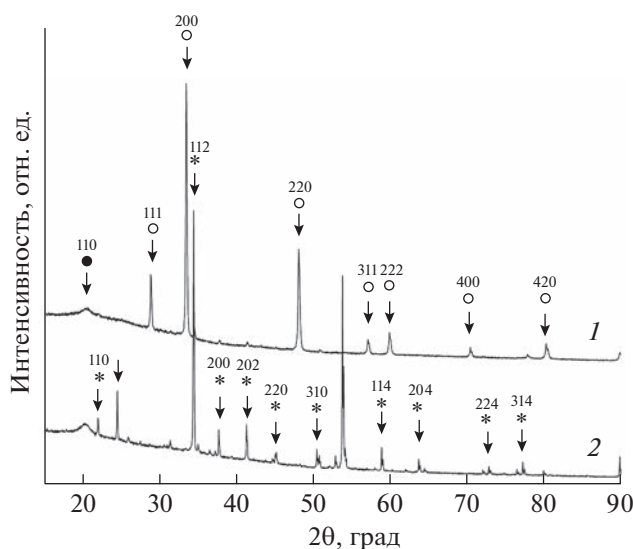


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы образца спустя 1000 (1) и 250000 мин (2) после окончания дегидрофторирования. Символами ○ и * обозначены рефлексы фторида и гидрофторида калия соответственно, символом ● — рефлекс ПВДФ. Отражения, отмеченные стрелками без символов, соответствуют неидентифицированной фазе.

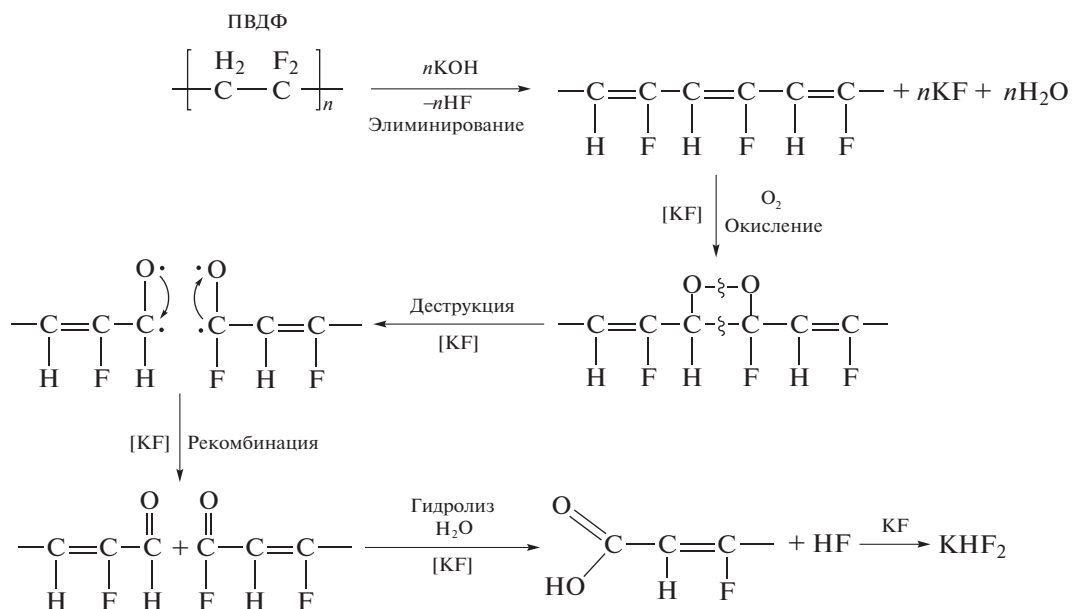


Рис. 8. Схема процессов дегидрофторирования ПВДФ с образованием фторзамещенных полиеновых фрагментов, окислительной деструкции с формированием фторкарбонильных групп и их последующего гидролиза с получением фтористого водорода, который в итоге связывается фторидом калия, образовавшимся на первой стадии дегидрофторирования.

сле окончания дегидрофторирования представлены на рис. 7 и демонстрируют превращение фторида калия в гидрофторид. Следует также отметить, что выдерживание пленки, содержащей KNF_2 , в смеси воды с ацетоном (в объемном соотношении 20 : 80) в течение двух суток приводит к полному исчезновению пиков гидрофторида калия. Использование ацетона в смеси было необходимо для набухания пленки, чтобы обеспечить доступ воды вглубь образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из самых общих представлений о постепенном проникновении дегидрофторизирующей смеси внутрь карбонизируемой пленки, можно допустить, что периферические слои взаимодействуют со смесью продолжительное время. Кроме того, по мере проникновения активные компоненты смеси должны постоянно расходоваться. Поэтому меньшая концентрация фтора и отсутствие калия в периферийном слое пленки, свидетельствующие о более полной степени его карбонизации, представляются вполне естественными. Другое дело, что подобное представление о процессе совершенно не согласуется с однородностью распределения фтора внутри периферических слоев (рис. 5в). Следовало скорее ожидать постепенного увеличения содержания фтора от края к центру. Выявление причин данного несоответствия представляет специальный научный интерес и требует дополнительного экспериментального изучения.

Самым удивительным результатом исследования следует считать обнаружение спонтанного образования гидрофторида калия при старении частично дегидрофторированного ПВДФ в атмосфере воздуха. Наиболее вероятным механизмом данного процесса представляется окислительная деструкция образца с образованием фторкарбонильных групп и их последующий гидролиз под действием атмосферной воды с образованием фтористого водорода. На рис. 8 представлена схема последовательных реакций, иллюстрирующая этот процесс. Фтористый водород, освобожденный при гидролизе фторкарбонильных групп, связывается с фторидом калия, оставшимся в пленке после дегидрофторирования, в результате чего образуется гидрофторид калия. Увеличение содержания гидрофторида калия будет продолжаться по мере старения до тех пор, пока в образце остается свободный фтористый калий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проект № 20-43-740023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ferroelectric Polymers – Chemistry, Physics and Applications* / Ed. Nalva H.S. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1995.
2. *Carbyne and Carbynoid Structures* / Ed. Heimann R.B. et al. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.
3. Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Бабаев В.Г. // Изв. АН СССР. Сер. химическая. 1992. Вып. 5. С. 1223.
4. Песин Л.А., Чеботарев С.С., Кувшинов А.М., Беспаль И.И., Грибов И.В., Москвина Н.А., Кузнецов В.Л., Евсюков С.Е., Вязовцев А.В., Кравец Н.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 3. С. 37.
5. Песин Л.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 12. С. 47. <https://doi.org/10.31857/S1028096021120153>
6. Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П., Коршак Ю.В. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 4. С. 764.
7. Волегов А.А., Песин Л.А., Маргамов И.Г., Евсюков С.Е., Корякова О.В., Кочедыков В.А. // Изв. Челяб. науч. центра. 2006. Т. 34. Вып. 4. С. 26.
8. Живулин В.Е., Песин Л.А., Морилова В.М., Корякова О.В. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Математика, механика, физика. 2014. Т. 6. № 2. С. 56.
9. Мавринская Н.А., Песин Л.А., Баумгартен М., Байтингер Е.М., Мавринский А.В., Евсюков С.Е. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Математика, физика, химия. 2008. Вып. 10. № 7(107). С. 80.
10. Мавринская Н.А., Мавринский А.В., Баумгартен М., Байтингер Е.М., Евсюков С.Е., Песин Л.А. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Математика, физика, химия. 2008. Вып. 11. № 22(122). С. 88.
11. Zhivulin V.E., Khairanov R.Kh., Zlobina N.A., Doroshenko O.P., Evsyukov S.E., Doroshenko I.Yu., Pesin L.A. // Results Mater. 2021. V. 9. 100163. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100163>
12. Zhivulin V.E., Pesin L.A., Belenkov E.A., Greshnyakov V.A., Zlobina N., Brzhezinskaya M. // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 172. P. 109059. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109059>
13. Живулин В.Е., Хайранов Р.Х., Злобина Н.А., Песин Л.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 11. С. 36.
14. Живулин В.Е., Злобина Н.А., Евсюков С.Е., Песин Л.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 1. С. 15. <https://doi.org/10.31857/S1028096021010179>
15. Pesin L.A., Zhivulin V.E., Evsyukov S.E., Chalov D.A. // Abstr. XXV Galyna Puchkovska Int. Workshop “Spectroscopy of Molecules and Crystals”. Kyiv, September 21–24, 2021. P. 107.
16. SpectraBase, John Wiley & Sons, Inc. <https://spectrabase.com/> SpectraBase Compound ID=2e1znD5nIaE, SpectraBase Spectrum ID=7ZyNYK5kxKE
17. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
18. *Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Ed. N.Y.: Wiley, 2004.

Spontaneous Formation of Potassium Hydrofluoride during Aging of a Partially Dehydrofluorinated PVDF Film

V. E. Zhivulin¹, L. A. Pesin^{1, 2, *}, S. E. Evsyukov³, R. Kh. Khairanov², N. S. Denyaev²

¹*South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, 454080 Russia*

²*South Urals State Humanitarian Pedagogical University, Chelyabinsk, 454080 Russia*

³*Evonik Operations GmbH, Dossenheim, 69221 Germany*

**e-mail: pesinla@mail.ru*

IR spectroscopy, X-ray phase analysis and scanning electron microscopy were used to study the spontaneous formation and increase in the amount of potassium hydrofluoride in the inner region of a sample of a partially chemically dehydrofluorinated PVDF film during its long-term aging. The most probable mechanism for the synthesis of potassium hydrofluoride is the oxidative degradation of the sample with the formation of fluoro-carbonyl groups and their subsequent hydrolysis under the action of atmospheric water. This results in the formation of hydrogen fluoride, which combines with potassium fluoride, a by-product of primary dehydrofluorination. The increase in the content of potassium hydrofluoride continues as the sample ages until potassium fluoride remains in it. The appearance and subsequent development of spectral features characteristic of libration out-of-plane vibrations of water tetramers indicates the formation of a system of nanometer-sized pores in the sample after 100000 min of its aging.

Keywords: poly(vinylidene fluoride) (PVDF), chemical dehydrofluorination, aging, IR spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, double carbon–carbon bonds, ethoxy groups, CH-bonds, component analysis, potassium hydrogen fluoride, OH-bonds.

УДК 537.8

ВЛИЯНИЕ КВАНТОВОГО ТУННЕЛИРОВАНИЯ НА СПЕКТР ЭНЕРГИИ ПОПЕРЕЧНОГО ДВИЖЕНИЯ КАНАЛИРОВАННЫХ ПОЗИТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ КРЕМНИЯ

© 2023 г. В. В. Сыщенко^{а, *}, А. И. Тарновский^а, В. И. Дроник^а, А. Ю. Исупов^б

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, 308015 Россия

^бЛаборатория физики высоких энергий ОИЯИ,
Дубна, 141980 Россия

*e-mail: syshch@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 24.11.2022 г.

Принята к публикации 24.11.2022 г.

Движение заряженных частиц в кристалле может быть как регулярным, так и хаотическим. На квантовом уровне хаотичность проявляется в статистических свойствах массива уровней энергии. Особый интерес представляют системы, в которых области регулярного движения разделены в фазовом пространстве областью динамического хаоса. На статистику уровней энергии таких систем существенно влияет возможность туннелирования между динамически изолированными друг от друга областями фазового пространства. Учет этого эффекта приводит к функции распределения Подольского–Нариманова. В настоящей статье выполнена оценка матричных элементов таких туннельных переходов в задаче о поперечном движении позитронов с энергиями 20 и 40 ГэВ в режиме аксиального каналирования в направлении [100] кристалла кремния. На основе этой оценки найден параметр распределения Подольского–Нариманова и показано, что последнее действительно описывает статистику расстояний между соседними уровнями энергии поперечного движения.

Ключевые слова: регулярная динамика, хаотическая динамика, квантовый хаос, каналирование, квазиклассическое приближение, статистика межуровневых расстояний, распределение Берри–Робника, динамическое туннелирование, туннелирование сопровождаемое хаосом, распределение Подольского–Нариманова.

DOI: 10.31857/S1028096023060158, EDN: DKNZVA

ВВЕДЕНИЕ

Статистические свойства массива уровней энергии квантовой системы, хаотической в классическом пределе, резко отличаются от таких же для интегрируемой системы, обладающей регулярной динамикой [1–4]. Эти различия обусловлены тем обстоятельством, что уровни энергии интегрируемой системы не взаимодействуют друг с другом, в то время как между уровнями энергии неинтегрируемой (хаотической в классическом пределе) системы имеет место взаимодействие уровней, приводящее к их взаимному отталкиванию. Как следствие, расстояния s между соседними уровнями энергии системы в последнем случае описываются функцией распределения Вигнера:

$$P_W(s) = (\pi s/2) \exp(-\pi s^2/4), \quad (1)$$

где среднее межуровневое расстояние в массиве предполагается нормированным на единицу, в то

время как в случае интегрируемой системы функция распределения будет иметь экспоненциальный вид, характерный для пуассоновского потока событий:

$$P_P(s) = \exp(-s). \quad (2)$$

Проявления динамического хаоса в каналировании электронов [5, 6] исследовали в работах [7–11] для случая движения вблизи направления [110] кристалла кремния. В этом случае пары соседних атомных цепочек создают двухъямный потенциал, выше седловой точки которого движение электронов оказывается почти полностью хаотическим. Было установлено, что статистические свойства уровней в этой области хорошо описываются распределением Вигнера (1).

Более сложным является тот случай, когда классическая динамика частицы оказывается при заданной энергии регулярной для одних начальных условий и хаотической для других, при этом области регулярного движения разделены в фазо-

вом пространстве областью динамического хаоса (такая ситуация реализуется, например, при движении электрона вблизи направления [100] кристалла кремния [12, 13]). В работе [14] предполагалось, что регулярные и хаотические области порождают две независимые друг от друга последовательности уровней (с относительными плотностями уровней ρ_1 и ρ_2 , $\rho_1 + \rho_2 = 1$), что приводит к распределению Берри–Робника:

$$P_{BR}(s) = \exp(-\rho_1 s) \times \left\{ \rho_1^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \rho_2 s\right) + \left(2\rho_1 \rho_2 + \frac{\pi}{2} \rho_2^3\right) \exp\left(-\frac{\pi}{4} \rho_2^2 s^2\right) \right\}, \quad (3)$$

где

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt = 1 - \operatorname{erf}(x). \quad (4)$$

Однако туннелирование между динамически изолированными друг от друга областями фазового пространства будет приводить к взаимодействию уровней энергии, порождаемых локализованными в таких областях состояниями. При этом туннелирование между двумя регулярными областями может происходить двояким образом, см., например, в [15, 16]. Прямое туннелирование представляет собой маловероятный процесс первого порядка, описываемый безразмерной (как и s) амплитудой с характерным значением $V_{RR} \ll 1$. Наряду с этим возможен процесс второго порядка, называемый туннелированием, сопровождаемым хаосом (chaos-assisted tunneling, CAT), когда частица туннелирует сначала лишь за пределы “своей” регулярной области, и этот процесс описывается константой V_{RC} . Подхваченная хаотическим потоком частица может оказаться вблизи границы другой регулярной области, где она с амплитудой V_{RC} туннелирует внутрь. Таким образом, это будет процесс второго порядка, результирующая амплитуда которого составит $V_{RC}^2 \sim V_{RR} \ll 1$ [17].

Теория, учитывающая влияния туннельных переходов на статистику уровней, была предложена в [17], она приводит к распределению Подольского–Нариманова:

$$P_{PN}(s) = \exp(-\rho_1 s) \left\{ \rho_1^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \rho_2 s\right) F\left(\frac{s}{V_{RC}^2}\right) + \left(2\rho_1 \rho_2 F\left(\frac{s}{V_{RC}^2}\right) + \pi \rho_2^3 / 2\right) \exp\left(-\frac{\pi}{4} \rho_2^2 s^2\right) \right\}, \quad (5)$$

где

$$F(x) = 1 - (1 - \sqrt{\pi/2x}) / (\exp(x) - x). \quad (6)$$

Методика оценки матричных элементов таких переходов (из значений которых извлекается параметр V_{RC}) была описана в [18]. В настоящей работе исследована статистика межуровневых рас-

стояний энергии поперечного движения позитронов высокой энергии (20 и 40 ГэВ) для случая каналирования в направлении [100] кристалла кремния. Установлено, что распределение Подольского–Нариманова (5) хорошо описывает распределение межуровневых расстояний, причем параметр в этом распределении соответствует найденному нами среднему значению матричных элементов туннельных переходов.

МЕТОДИКА

Движение релятивистской частицы в кристалле под малым углом к плотно упакованной атомами кристаллографической оси может быть описано как двумерное движение в поперечной (по отношению к этой оси) плоскости под воздействием непрерывных потенциалов, усредненных вдоль атомных цепочек, перпендикулярных этой плоскости, с сохранением продольной компоненты импульса частицы $p_{\parallel}$. В плоскости (100) кристалла кремния такие цепочки образуют квадратную решетку с периодом $a \approx 1.92 \text{ \AA}$. Для позитрона непрерывный потенциал цепочки является отталкивающим, и вблизи центра квадрата, в вершинах которого находятся четыре ближайших друг к другу цепочки, возникает небольшая потенциальная ямка (рис. 1), в которой возможно финитное движение позитрона в поперечной плоскости, называемое аксиальным каналированием [5, 6]. Потенциальная энергия позитрона с учетом вкладов этих четырех цепочек будет описываться следующей суммой:

$$U(x, y) = U_1(x - a/2, y - a/2) + U_1(x - a/2, y + a/2) + U_1(x + a/2, y - a/2) + U_1(x + a/2, y + a/2) - 7.96 \text{ эВ}, \quad (7)$$

где константа добавлена для того, чтобы сделать потенциал равным нулю в центре ячейки. Непрерывный потенциал отдельной атомной цепочки при этом аппроксимирован формулой [5]:

$$U_1(x, y) = U_0 \ln \left(1 + \frac{\beta R^2}{x^2 + y^2 + \alpha R^2} \right), \quad (8)$$

где для цепочки [100] кристалла кремния $U_0 = 66.6 \text{ эВ}$, $\alpha = 0.48$, $\beta = 1.5$, $R = 0.194 \text{ \AA}$ (радиус Томаса–Ферми). Квантовое описание аксиального каналирования дается двумерным уравнением Шредингера, в котором величина $E_{\parallel}/c^2$ играет роль массы частицы, а $E_{\parallel} = (m^2 c^4 + p_{\parallel}^2 c^2)^{1/2}$ – энергия продольного движения [5].

В настоящей работе рассмотрено каналирование позитронов с энергиями $E_{\parallel} = 20$ и 40 ГэВ . Собственные значения (уровни энергии канали-

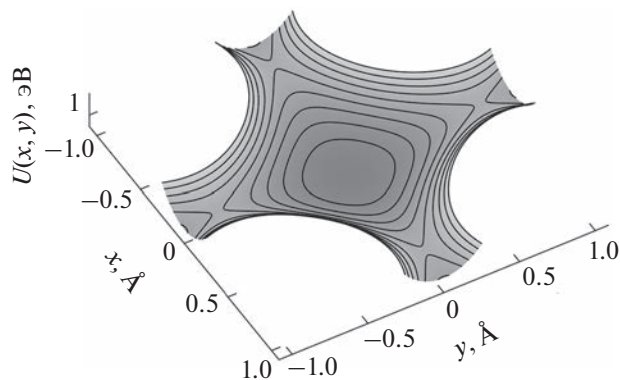


Рис. 1. Потенциальная энергия (7) позитрона, движущегося вблизи направления [100] кристалла кремния.

рованных позитронов) и собственные функции гамильтониана были найдены численно с помощью так называемого спектрального метода [19], детали которого применительно к задаче каналирования описаны в работах [7–10].

Методика оценки относительного вклада областей регулярной динамики ρ_1 в среднюю квазиклассическую плотность уровней энергии описана в [12, 13]. Для анализа был выбран участок

$$1.2 \leq E_{\perp} \leq 1.43 \text{ эВ}, \quad (9)$$

на котором величина ρ_1 приблизительно постоянна (рис. 2), что требуется для применимости распределений (3) и (5). Для позитронов с $E_{\parallel} = 20$ ГэВ эта величина составляет приблизительно 0.313, а с энергией 40 ГэВ – приблизительно 0.285, среднее взвешенное значение на этом участке составляет

$$\rho_1 = 0.294^{+0.021}_{-0.013}. \quad (10)$$

Неопределенность оценки обусловлена сложностью учета вклада малых областей регулярной динамики в фазовом пространстве каналированной частицы.

Поскольку потенциал (7) обладает симметрией квадрата, все доступные состояния поперечного движения можно классифицировать по неприводимым представлениям группы D_4 (или изоморфной ей C_{4v} , см., например, [20]) в зависимости от типа симметрии волновой функции. Эта группа имеет четыре одномерных неприводимых представления, обозначаемых A_1, A_2, B_1, B_2 , соответствующих невырожденным уровням энергии, и одно двумерное, обозначаемое E , соответствующее двукратно вырожденным уровням. В дальнейшем мы будем исследовать только невырожденные уровни. Подчеркнем, что межузоровые расстояния следует выделять для состояний каждого из четырех типов симметрии независимо [3], нормировать их на единичное среднее межузоровое

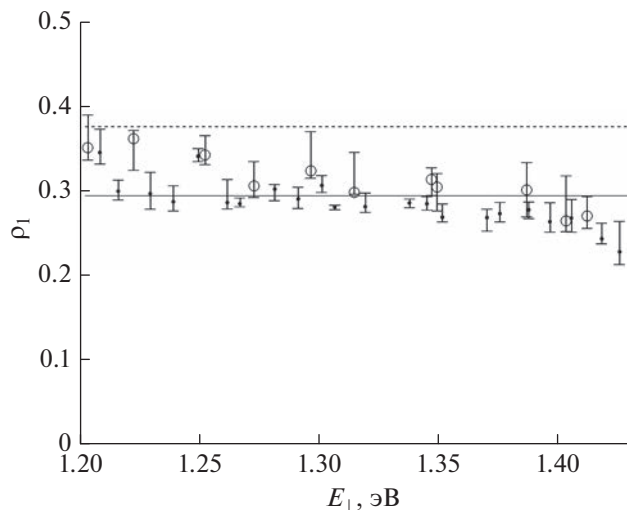


Рис. 2. Относительный вклад областей регулярной динамики в квазиклассическую плотность уровней на интервале (9) для позитронов с энергией $E_{\parallel} = 20$ ГэВ (кружки) и 40 ГэВ (точки). Сплошной горизонтальной линией отмечено среднее взвешенное значение этой величины (10), а штриховой – значение (13), удовлетворяющее критерию максимального правдоподобия.

ное расстояние, и лишь затем объединять данные для статистического анализа.

Подчеркнем также, что теория квантового хаоса описывает флуктуации распределения уровней относительно плавно изменяющейся с изменением $E_{\perp}$ средней плотности состояний [2]. С целью выделения этих флуктуаций исходная последовательность уровней энергии подвергается процедуре развертывания (unfolding) [2, 4], в результате которой получается новая последовательность уровней, автоматически обладающая единичным средним межузоровым расстоянием. Именно для таких последовательностей и сформулированы распределения (1)–(3) и (5). Однако, в пределах малого интервала (9) средняя плотность состояний практически неизменна, что позволяет обойтись без процедуры развертывания. Вместо этого мы лишь нормируем каждую из исходных последовательностей уровней на среднее значение межузорового расстояния D в ней (табл. 1).

Методика оценки амплитуд туннельных переходов V_{ij} описана в [18]. Найденные амплитуды также нужно нормировать на среднее межузоровое расстояние. Однако, поскольку туннельные переходы, как было показано в [18], осуществляются между суперпозициями состояний с определенным типом симметрии (A_1, A_2, B_1, B_2), для нормировки следует использовать среднее взвешенное от всех четырех D_k для данного значения $E_{\parallel}$.

Таблица 1. Число состояний, относящихся к различным типам симметрии, и среднее расстояние между уровнями энергии на интервале (9)

Тип симметрии	N_k	D_k , эВ
$E_{ } = 20$ ГэВ		
A_1	24	0.009312
A_2	23	0.010102
B_1	22	0.010483
B_2	24	0.0099168
$E_{ } = 40$ ГэВ		
A_1	47	0.0048609
A_2	46	0.0050508
B_1	44	0.0052105
B_2	48	0.0048027

Эта величина составляет $D = 0.0099$ для $E_{||} = 20$ ГэВ и $D = 0.0050$ для $E_{||} = 40$ ГэВ. В соответствии со сказанным выше, параметр V_{RC} в распределении Подольского–Нариманова (5) следует положить равным квадратному корню из среднего от абсолютного значения найденных амплитуд, нормированных на единичное межуровневое расстояние:

$$V_{RC} = \sqrt{\langle |V_{ij}|/D \rangle}. \quad (11)$$

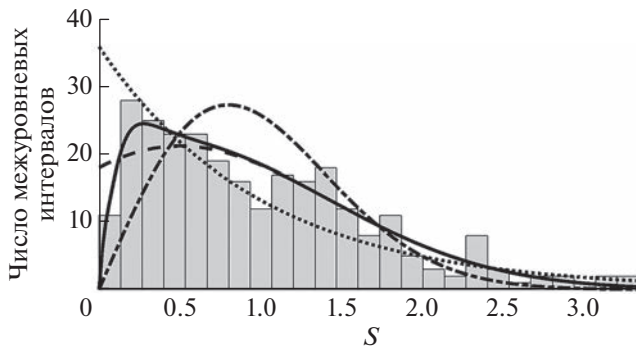


Рис. 3. Распределение межуровневых расстояний на участке (9) для позитронов с энергиями $E_{||} = 20$ и 40 ГэВ (гистограмма) и теоретические кривые, соответствующие распределениям Вигнера (1) (штрих-пунктирная линия; $\chi^2 = 242.1434$, $p = 0$), Пуассона (2) (пунктирная линия; $\chi^2 = 47.4105$, $p = 0.00298$), Берри–Робника (3) (штриховая линия; $\chi^2 = 30.171$, $p = 0.17915$) и Подольского–Нариманова (5) (сплошная линия; $\chi^2 = 24.0133$, $p = 0.46083$).

Для совокупности массивов уровней энергии поперечного движения в интервале (9) эта величина составила

$$V_{RC} = 0.1548. \quad (12)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение межуровневых расстояний на интервале энергий поперечного движения (9) для позитронов с энергиями $E_{||} = 20$ ГэВ и 40 ГэВ, нормированных на единичное среднее описанное выше образом, представлено в виде гистограммы на рис. 3. На гистограмму наложены кривые, соответствующие предсказаниям (1)–(3) и (5), причем в распределении Берри–Робника (3) подставлено значение относительного вклада областей регулярной динамики в локальную среднюю квазиклассическую плотность уровней (10). В распределении Подольского–Нариманова (5), помимо этого значения параметра ρ_1 подставлено значение (12) параметра V_{RC} . Там же для этих четырех распределений указаны значения величины χ^2 и соответствующие им p -значения для 24 степеней свободы. Мы видим, что распределение межуровневых расстояний демонстрирует хорошее согласие с предсказанием теории Подольского–Нариманова [17].

Интересно также построить распределения (3) и (5) со свободными параметрами, подобранными по критерию максимального правдоподобия. Соответствующие графики изображены на рис. 4 тонкими линиями. Для распределения Берри–Робника результат фита оказывается равным:

$$(\rho_1)_{BR}^{fit} = 0.376. \quad (13)$$

Величина χ^2 и соответствующее p -значения для 23 степеней свободы (что учитывает наличие одного параметра фитирования) составляют в этом случае

$$\chi^2 = 26.1299, \quad p = 0.2948.$$

Для распределения Подольского–Нариманова результаты фита равны:

$$(\rho_1)_{PN}^{fit} = 0.389, \quad (V_{RC})_{PN}^{fit} = 0.188. \quad (14)$$

Величина χ^2 и соответствующее p -значения для 22 степеней свободы (что учитывает наличие двух параметров фитирования) составляют в этом случае

$$\chi^2 = 19.2549, \quad p = 0.6295.$$

Близость кривых, соответствующих фактическим значениям параметров системы, и кривых, найденных по критерию максимального правдоподобия, также свидетельствует о хорошем согласии

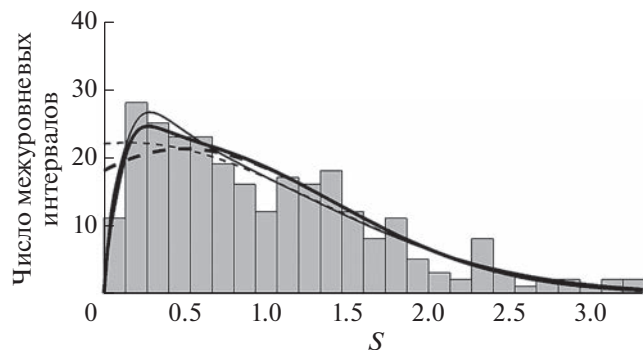


Рис. 4. Распределения Берри–Робника и Подольско–Нариманова с параметрами (10) и (12), как на предыдущем рисунке (жирные линии), и с параметрами (13) и (14), соответственно, найденными по критерию максимального правдоподобия (тонкие линии).

распределения межуровневых расстояний в рассмотренной системе с предсказаниями теории квантового хаоса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрено каналирование позитронов с энергиями 20 и 40 ГэВ вблизи направления [100] кристалла кремния. Численными методами найдены все уровни энергии поперечного движения позитронов и соответствующие им волновые функции на участке (9) вблизи верхнего края потенциальной ямы. С помощью разработанных ранее методов [12, 13, 18] найдены относительный вклад областей регулярного движения в квазиклассическую среднюю плотность уровней энергии, а также вероятность туннельных переходов между такими областями. Согласно предсказанию [17], наличие таких переходов приводит к взаимному отталкиванию соседних уровней энергии, что модифицирует распределение межуровневых расстояний.

Статистический анализ массива межуровневых расстояний, выполненный в настоящей работе, показывает, что распределение Подольско–Нариманова [17] значительно лучше описывает характерные особенности данного массива по сравнению с распределением Берри–Робника [14], не учитывающим эффект туннелирования, сопровождаемого хаосом (chaos-assisted tunneling). О хорошем согласии фактического распределения с предсказаниями теории [17] свидетельствует также близость значений параметров распределения, извлекаемых из анализа динамики рассматриваемой системы, и значений, подбираемых по критерию максимального правдоподобия.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berry M.V.* // Proceedings of the Royal Society A. 1987. V. 413. P. 183.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1987.0109>
2. *Bohigas O., Giannoni M.-J.* Chaotic Motion and Random Matrix Theories // Lecture Notes in Physics. 1984. V. 209. P. 1–99.
https://doi.org/10.1007/3-540-13392-5_1
3. *Штокман Х.-Ю.* Квантовый хаос. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 376 с.
4. *Райхл Л.Е.* Переход к хаосу в консервативных классических и квантовых системах. М.–Ижевск: РХД, 2008. 756 с.
5. *Ахиезер А.И., Шульга Н.Ф.* Электродинамика высоких энергий в веществе. М.: Наука, 1993. 344 с.
6. *Ахиезер А.И., Шульга Н.Ф., Трутень В.И., Гриненко А.А., Сыщенко В.В.* // УФН. 1995. Т. 165. № 10. С. 1165.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0165.199510c.1165>
7. *Шульга Н.Ф., Сыщенко В.В., Нерябова В.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 3. С. 91.
<https://doi.org/10.1134/S1027451013020183>
8. *Шульга Н.Ф., Сыщенко В.В., Тарновский А.И., Исупов А.Ю.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 7. С. 72.
<https://doi.org/10.7868/S0207352815070197>
9. *Shul'ga N.F., Syshchenko V.V., Tarnovsky A.I., Isupov A.Yu.* // Nucl. Instrum. Methods B. 2016. V. 370. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.12.040>
10. *Shul'ga N.F., Syshchenko V.V., Tarnovsky A.I., Isupov A.Yu.* // J. Physics: Conference Series. 2016. V. 732. P. 012028.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/732/1/012028>
11. *Сыщенко В.В., Тарновский А.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 7. С. 84.
<https://doi.org/10.31857/S1028096021070207>
12. *Сыщенко В.В., Тарновский А.И., Исупов А.Ю., Соловьев И.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 3. С. 103.
<https://doi.org/10.31857/S1028096020030188>
13. *Shul'ga N.F., Syshchenko V.V., Tarnovsky A.I., Dronik V.I., Isupov A.Yu.* // J. Instrumentation. 2019. V. 14. P. C12022.
<https://doi.org/10.1088/1748-0221/14/12/C12022>
14. *Berry M.V., Robnik M.* // J. Phys. A.: Math. Gen. 1984. 17. P. 2413.
<https://doi.org/10.1088/0305-4470/17/12/013>
15. *Tureci H., Schwefel H., Stone A.D., Narimanov E.E.* // Optics express. 2002. V. 10. Issue 16. P. 752.
<https://doi.org/10.1364/OE.10.000752>
16. *Bolotin Y., Tur A., Yanovsky V.* Chaos: Concepts, Control and Constructive Use. Springer International Publishing Switzerland, 2017. 281 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-42496-5>
17. *Podolskiy V.A., Narimanov E.E.* // Phys. Lett. A. 2007. V. 362. P. 412.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2006.10.065>
18. *Сыщенко В.В., Тарновский А.И., Дроник В.И., Исупов А.Ю.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 3. С. 79.
<https://doi.org/10.31857/S1028096022030207>

19. *Feit M.D., Fleck J.A., Jr., Steiger A.* // J. Computational Physics. 1982. V. 47. P. 412.
[https://doi.org/10.1016/0021-9991\(82\)90091-2](https://doi.org/10.1016/0021-9991(82)90091-2)
20. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. В 10 томах. Том 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. 800 с.

Quantum Tunneling Effect on the Transverse Motion Energy Spectrum for the Channeling Positrons in the Silicon Crystal

V. V. Syshchenko^{1, *}, A. I. Tarnovsky², V. I. Dronik¹, A. Yu. Isupov²

¹*Belgorod State University, Belgorod, 308015 Russia*

²*Laboratory of High Energy Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia*

**e-mail: syshch@yandex.ru*

The charged particles motion in the crystal could be either regular or chaotic. In the quantum picture the chaos manifests itself in the statistical properties of the energy levels set. The systems with regular motion domains in the phase space separated by the chaotic one are of a particular interest. The possibility to tunnel between dynamically isolated domains of the phase space influences essentially on the energy levels statistics. This effect account leads to Podolskiy–Narimanov distribution function. The tunneling matrix elements for the transversal motion of 20 and 40 GeV positrons axially channeled in [100] direction of Si crystal are estimated in the present paper. The parameter of the Podolskiy–Narimanov distribution is derived from this estimation. It is demonstrated that this distribution successfully describes the level spacing statistics for the energy levels set of the positron transversal motion.

Keywords: regular dynamics, chaotic dynamics, quantum chaos, channeling, semiclassical approximation, level spacing statistics, Berry–Robnik distribution, dynamical tunneling, chaos-assisted tunneling, Podolskiy–Narimanov distribution.

УДК 530.132

МЕТОД КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ПРОХОЖДЕНИЯ ЧАСТИЦ ЧЕРЕЗ ВЕЩЕСТВО

© 2023 г. Н. В. Новиков*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nvnovikov65@mail.ru

Поступила в редакцию 10.10.2022 г.

После доработки 25.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Проведено сравнение метода Монте-Карло с детерминистическими методами на основе решения транспортного уравнения и методом молекулярной динамики. Проанализированы возможности часто используемых программ общего назначения (SRIM, PENELOPE, MCNP, FLUKA и GEANT4) для моделирования методом Монте-Карло процессов прохождения частиц через вещество. Обсуждаются возможные направления дальнейшего развития метода Монте-Карло.

Ключевые слова: метод Монте-Карло, SRIM, PENELOPE, MCNP, FLUKA, GEANT4.

DOI: 10.31857/S1028096023060122, **EDN:** DMNWKS

1. ВВЕДЕНИЕ

Задача прохождения частиц через вещество заключается в оценке изменения характеристик налетающей частицы и определения степени ее воздействия на материалы и структуру мишени. Актуальность этих исследований связана с широким применением ускоренных частиц для различных фундаментальных и прикладных задач, таких как:

- ускорительная техника;
- физика реакторов;
- эксперименты по обнаружению новых частиц в физике высоких энергий;
- моделирование процессов во вселенной и околоземном пространстве;
- сбои в работе электронной компонентной базы под действием излучения;
- создание материалов с новыми свойствами;
- использование электронной микроскопии для определения структуры образцов;
- радиационная защита при оценке поглощенной и эквивалентной доз облучения;
- оценка результатов лучевой терапии в томографии;
- радиационная химия в биохимических исследованиях воздействия излучения на ДНК.

Развитие ускорительной техники приводит к необходимости моделирования прохождения и отражения пучков заряженных частиц. Энергия частиц E в современных действующих и проекти-

руемых экспериментальных установках достигает 12 ГэВ в ускорительном комплексе NICA [1], 200 ГэВ в релятивистском коллайдере тяжелых ионов [2], 13 ТэВ (протоны) в большом адронном коллайдере [3, 4]. Использование современных ускорительных комплексов стимулирует развитие новых направлений фундаментальной физики, таких как поиск новых элементарных частиц.

Для энергетики актуальным продолжает оставаться описание нейтронно-физических процессов в активной зоне эксплуатируемых и проектируемых реакторов. В установках управляемого термоядерного синтеза особое внимание уделяется оценке воздействия потока ионов на конструкционные материалы и проблеме “первой стенки” этого реактора.

К источникам ионизирующего облучения в космическом пространстве кроме потока быстрых ионов с зарядом Z ($Z \leq 92$) [5] относится также электромагнитное излучение вспышек сверхновых и нейтронных звезд, квазаров, γ -всплесков [6]. Энергия отдельных ионов, электронов и γ -квантов в галактических космических лучах может превышать 10^7 ГэВ [7]. Кроме того, на защитные покрытия материалов в околоземном пространстве также влияют потоки магнитосферной и ионосферной плазмы, тепловых нейтронов и микрометеоритов [8]. Моделирование этих потоков важно при эксплуатации и проектировании космических аппаратов.

Эксперименты по определению стойкости элементов радиоэлектронной базы проводятся для обеспечения стабильной работы космических аппаратов и авиационных радиоэлектронных комплексов [9]. Сбои в элементах памяти и микропроцессорах бортовых компьютеров при воздействии космических излучений могут существенно уменьшать срок их службы. Измерения спектральных характеристик поглощения и пропускания, а также свойств полупроводниковых материалов зависят от поглощенной дозы и мощности дозы ионизирующего излучения [10, 11].

В материаловедении радиационные эффекты используют для создания композиционных материалов с определенными свойствами [12]. Под воздействием радиационной среды происходит не только распыление материала мишени и изменение рельефа поверхности, но и повреждение облученного материала — появление в нем электронно-дырочных пар и точечных дефектов [13, 14], связанных с нарушением периодической структуры кристалла. С увеличением времени облучения накопление в материале избыточного заряда, а также вакансий, межузельных атомов и замещений может привести к образованию пустот, аморфизации отдельных областей и радиационно-индуцированной сегрегации в сплавах [15]. Как правило, локальные неоднородности в материалах ухудшают их характеристики, вызывая пластические деформации, распухание, появление пор и трещин. Однако контролируемое создание дефектов, их эволюция, перестройка и аннигиляция с учетом поглощенной дозы, температуры, межфазовых границ и морфологии образца являются инструментами для изменения свойств материала [15]. Выбирая подходящие сорта ионов, их энергию, заряд и флуенс, можно контролировать в образце распределение поглощенной дозы и концентраций дефектов, объем дислокаций, размер зерна и расположение фазовых границ [16]. Распределение поглощенной энергии и дефектов в поверхностных слоях облученной мишени зависит не только от их количества и толщин, но и последовательности их расположения [17]. В общем случае эволюция электронно-дырочных пар и первичных дефектов в облученном материале зависит от внешних электромагнитных полей, времени и температуры. Актуальность таких исследований связана с развитием методики легирования полупроводниковых материалов.

Компьютерное моделирование неблагоприятных эффектов ионизирующих излучений на клеточном и субклеточном уровнях и построение детерминированной теории выживания клеток после облучения остаются проблемами современных радиобиологических исследований [18]. Оценка рисков для здоровья человека от воздействия низких доз радиации (порядка нескольких мкЗв) важна для сотрудников атомных электростанций и ускорителей, медицинского персонала при работе на томографах, для населения в обла-

стях с повышенным радиационным фоном, а также при подготовке длительных пилотируемых миссий по исследованию космоса. При разложении химических соединений под действием ионизирующего излучения (радиолизе) вблизи трека ионизирующей частицы могут образовываться свободные радикалы, а также отдельные молекулы и молекулярные ионы, причем как в основном, так и возбужденных состояниях. Эти физико-химические эффекты, связанные с воздействием ионизирующего излучения на клетку, ее ядро, хромосомы и ДНК, могут смещать равновесие химических реакций, в также инициировать и катализировать реакции, которые в обычных условиях не происходят.

По способу решения задачи прохождения частиц в среде вычислительные методы разделяются на три направления — решение транспортного уравнения, метод молекулярной динамики и метод статистических испытаний (Монте-Карло). Если рассматривать воздействие налетающих частиц на мишень, то перечисленные методы описывают только первый этап, длительность которого совпадает с характерным временем пролета через нее одной первичной частицы. Процессы, связанные с неравновесными распределениями концентраций вторичных частиц и температур, рассматривают с помощью других методов [15, 19].

Транспортное уравнение описывает эволюцию распределения плотности потока первичных частиц в аморфной среде [20] и отражает многократное рассеяние частиц в различных областях фазового пространства, которое характеризуется координатами и скоростями частиц. Численное решение интегро-дифференциального уравнения проводят с дополнительными условиями на границе областей разного состава. Эти условия определяют наличие внешних источников и условия отражения частиц на границах. Трудности в решении интегрального уравнения могут быть связаны с трехмерной геометрией мишени, вычислением плотности потоков вблизи раздела двух сред, а также рождением и транспортом вторичных частиц. При получении упрощенного численного решения для многократного рассеяния первичной частицы слоем вещества используют ряд приближений [21, 22]. В описании процесса прохождения частиц через вещество пренебрегают взаимодействием частиц пучка друг с другом и с атомами отдачи. Считают, что рассеяние происходит только на неподвижных атомах, т.е. при отсутствии их теплового движения. В аппроксимации интеграла столкновений, который характеризует источник частиц в фазовом пространстве, используют величину транспортного сечения, которую вычисляют, усредняя дифференциальное микроскопическое сечение с потоком частиц по углу рассеяния. Величины транспортных сечений для упругого и неупругого рассеяния зависят не только от потенциала взаимодействия частиц и плотности материала, но и от потока частиц в

этой области мишени. Кроме того, для упрощения решения часто используют приближение непрерывного замедления, в котором частица при движении в среде может терять энергию только малыми порциями, не рассеиваясь. Для легких ионов и электронов такое приближение может быть слишком сильным допущением. Таким образом, транспортное уравнение учитывает как упругие, так и неупругие столкновения налетающей частицы, но оценка коэффициентов (транспортных сечений), необходимых для решения интегрального уравнения, в задаче с заданной геометрией и составом мишени может стать самостоятельной и достаточно сложной задачей.

Методы молекулярной динамики основаны на решении кинетического уравнения движения ансамбля взаимодействующих частиц в жидких, твердых или газообразных средах с помощью статистической механики. С использованием различных межатомных потенциалов и законов классической механики рассматривается взаимодействие кластера из налетающих частиц с мишенью, в которой может содержаться от десятков тысяч до миллионов частиц, взаимодействующих между собой. Отдельная частица в методах молекулярной динамики может быть электроном, атомом, молекулой, кластером или макроскопическим фрагментом материала. К преимуществу метода молекулярной динамики относится возможность решения равновесных и неравновесных задач [23]. Программа Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) [24] использует метод молекулярной динамики для описания эволюции процесса взаимодействия от времени и температуры, что позволяет оценить изменение коэффициентов диффузии, теплопроводности и вязкости материала. Методы молекулярной динамики обоснованно применимы в области энергии налетающих частиц, в которой упругие потери энергии доминируют. Неупругие столкновения в этом случае считают поправкой, которую обычно учитывают путем введения силы трения. Из-за слабого влияния неупругих процессов в методе молекулярной динамики в качестве вторичных частиц рассматривают только атомы отдачи, а образованием электронно-дырочных пар и процессах возбуждения пренебрегают.

Для решения задачи прохождения частиц через вещество метод Монте-Карло [25, 26] является методом статистических испытаний в приближении бинарных столкновений. Решение задачи моделирования потоков частиц в сложной мишени состоит из большого количества отдельных шагов, каждый из которых относительно хорошо может быть описан в вероятностном смысле, но взятые вместе, они не поддаются анализу детерминистическими методами из-за их многообразия и специфичности. Описание бинарного процесса взаимодействия каждой отдельной частицы источника с одним из атомов мишени основано на выборке случайных чисел, что аналогично

бросанию костей в азартных играх и рулетке — отсюда и название “Монте-Карло”. Метод состоит в том, чтобы фактически следовать за каждой из частиц на протяжении всей ее истории от рождения до поглощения или утечки из зоны регистрации. При увеличении статистики, т.е. количества рассмотренных историй частиц источника, центральная предельная теорема позволяет вычислить реалистичное распределение потоков первичных и вторичных частиц в различных областях мишени. Ограничение метода связано с диапазоном энергии, в котором известны упругие и неупругие сечения взаимодействия, и вычислительными ресурсами для получения требуемой точности результатов расчета. К достоинствам метода можно отнести широкий диапазон энергии первичных частиц, возможность описания рождения и транспорта вторичных частиц. В связи с этим результаты расчетов методом Монте-Карло можно рассматривать как “численный эксперимент”. Однако методы моделирования Монте-Карло могут потребовать больших вычислительных мощностей, особенно если это касается редких событий в небольшой зоне регистрации сложного трехмерного объекта.

2. МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

Компьютерное моделирование процессов прохождения частиц через вещество методом Монте-Карло основано на задании источника частиц, использовании дифференциальных сечений взаимодействия частиц с атомами мишени, а также на описании детекторов первичных и вторичных частиц. В источнике учтены параметры падающего на мишень пучка — тип частицы, ее энергия, заряд, разброс по энергии, длительность импульса и размеры пучка с учетом его угловой расходимости. Описание детектора включает задание составов, плотности материалов и границ раздела между ними.

Алгоритм в методе Монте-Карло основан на моделировании каждого бинарного столкновения одной налетающей частицы с одним атомом мишени. История первичной частицы описывается от момента ее попадания в область вблизи детектора до ее утечки из зоны регистрации или поглощения в ней. Сначала на основе данных о направлении скорости и энергии частицы и плотности окружающих материалов определяют координаты, где происходит следующее столкновение, потери энергии частицы и ее энергию E в точке столкновения. Далее происходит розыгрыш атома, входящего в состав материала, с которым налетающая частица взаимодействует. Для быстрых столкновений используют приближение, в котором пренебрегают молекулярными эффектами и считают, что сечения взаимодействия не зависят от присутствия соседних атомов. После установления атома мишени вычисляют канал реакции из отношения парциальных сече-

ний к полному сечению взаимодействия с этим атомом при энергии E . Затем из дифференциального сечения этой реакции вычисляют угол рассеяния θ . Если неупругое столкновение приводит к рождению вторичных частиц, то на этом этапе расчетов также вычисляют их количество, энергию и угол вылета. При описании всего многообразия реакций считают, что волновые функции, соответствующие различным конечным состояниям налетающей частицы и атома мишени, не интерферируют между собой. Это приводит к отсутствию корреляции дифференциальных сечений, соответствующих различным каналам реакции, что дает возможность независимо описывать сечения упругого и различных неупругих каналов реакции.

В методе статистических испытаний на каждом шаге используется генератор случайных чисел. Результат моделирования регистрируемой детектором величины получается путем усреднения всех событий по большому количеству историй первичной частицы [27]. При этом постулируют, что при наборе статистики не меняются условия проведения эксперимента — параметры пучка, геометрия и материалы детектора, а также набор используемых физических моделей, описываемых дифференциальными сечениями взаимодействия. Такие условия моделирования означают небольшую величину потока и флуенса налетающих частиц. Отдельно стоит вопрос о выборе и размере зоны регистрации детектором. Объем этой области ограничен не только проникающей способностью и угловым распределением первичных частиц, но и пробегами вторичных частиц. С одной стороны, в нейтронно-физических расчетах из-за большого пробега вторичных нейтронов для описания потока нейтронов в качестве зоны регистрации в общем случае нужна вся активная зона реактора или достаточно большой ее фрагмент с заданными граничными условиями частичного или полного отражения. С другой стороны, при описании прохождения заряженных частиц и электромагнитного излучения через среду важной становится только область в окрестности трека первичной частицы с размерами порядка угловой расходимости первичного пучка и пробега вторичных частиц (электронов, атомов отдачи в ионно-атомных столкновениях и фрагментов ядерной реакции). Поэтому, например, при моделировании воздействия заряженных частиц на один из фрагментов мишени совсем не обязательно детально задавать геометрию вдали от зоны регистрации. Часто бывает достаточно рассмотреть геометрию детектора в виде двумерной многослойной структуры с радиальным размером порядка пробега вторичных частиц.

В различных областях детектора регистрируют распределение по объему потоков частиц, поглощенной энергии, накопленного заряда или количество электронно-дырочных пар, а также ко-

личество частиц, проходящих через отдельные фрагменты поверхностей. Для расчета функционалов используют свертку потока частиц с произведением сечения неупругого рассеяния и дополнительной эмпирической функции, характеризующей вычисляемую величину. Такую процедуру применяют, например, для расчета неупругих потерь энергии заряженных частиц, поглощенной и эквивалентной доз. В расчетах потерь энергии нейтронов и фотонов в качестве дополнительной функции при свертке с сечением и потоком используют KERMA-факторы (KERMA — Kinetic Energy Released in Material).

Расчеты методом Монте-Карло в детальном режиме, когда учитывается каждое столкновение, оправданы только в случае с малым сечением взаимодействия, например, $\sigma \sim 10^{-24} \text{ см}^2$ при взаимодействии нейтрона с ядром атома. Для электромагнитных процессов сечение взаимодействия составляет $\sigma \sim 10^{-16} \text{ см}^2$, и количество столкновений на единице длины трека становится значительным. Моделирование каждого столкновения в этом случае становится непрактичным из-за увеличения времени расчетов и оправдано только для тонких мишеней или в материалах с низкой плотностью. Для преодоления этой вычислительной трудности в методе Монте-Карло используют модель, в которой эффект от множества взаимодействий описывается на основе теории многократного рассеяния. Если столкновение происходит при больших прицельных параметрах (малых переданных импульсах), то флуктуации потерь энергии частицы в среде описываются распределением Гаусса. Когда переданный атому мишени импульс превышает порог образования δ -электрона, в распределении флуктуаций потерь энергии при малой толщине мишени могут появляться дискретные пики, а для описания потерь энергии используют модель на основе распределения Ландау. Эти две модели разброса потерь энергии заряженных частиц при многократном рассеянии являются в некотором смысле альтернативными. Асимметричное распределение Ландау симметричным не станет даже при увеличении толщины мишени и количества столкновений. Отметим, что большие потери энергии первичной частицы в распределении Ландау еще не означают anomalously большой поглощенной энергии в этой области мишени, так как этот избыток энергии уносят δ -электроны, которые, как правило, поглощаются в другой области мишени.

Программы на основе метода Монте-Карло отличаются между собой типом первичной частицы, диапазоном ее энергии, возможностью учета рождения и транспорта вторичных частиц, степенью детализации геометрии мишени. В табл. 1 приведены основные параметры рассмотренных в этом обзоре некоторых программ на основе метода Монте-Карло. Нижний предел энергии частицы в электромагнитных процессах ограничен приближением бинарных столкновений, которое

Таблица 1. Параметры программ на основе метода Мотне-Карло

Программа	Первичные частицы	$E_{\min}$, кэВ	$E_{\max}$, ГэВ	Вторичные частицы	Геометрия детектора
SRIM	AZ ($Z \leq 92$)	1	10	Атомы отдачи	До 20 слоев
PENELOPE	$\gamma, e^{\pm}$	0.1	1	$\gamma, e^{\pm}$	3D ^a
MCNPX	n	10^{-8}	0.02	n, γ	3D ^b
	γ	1	100	γ, e^{-}	
	e^{-}	1	1	γ, e^{-}	
	p	1000	0.15		
FLUKA	AZ	100	20000	Все частицы	3D ^a
	n	10^{-8}	0.02	n, γ	
	γ	1	10^7	γ, e^{-}	
	e^{-}	150	10^6	γ, e^{-}	
GEANT4	Адроны	1000	10^5	Все частицы	3D ^a
	$\gamma, e^{\pm}, \mu^{\pm}$	1	10^5		
	ν	1000	10^8		

Примечание. 3D^a — трехмерная геометрия с учетом поверхностей третьего порядка, 3D^b — 3D^a + копирование и клонирование сложных фрагментов.

начинает выполняться, когда энергия частицы значительно превышает энергию связи валентных электронов и превышает сотни электрон-вольт. Поэтому в большинстве программ на основе метода Монте-Карло нижний предел энергии ионов, электронов и фотонов $E_{\min} \geq 1$ кэВ. В этом диапазоне энергия первичной частицы E превышает значение, характерное для тепловых колебаний атомов мишени, а результат моделирования методом Монте-Карло не зависит от температуры. Здесь также предполагается, что сечения взаимодействия описываются плавными функциями от энергии E без узких резонансов. Особый случай расчетов методом Монте-Карло представляет моделирование взаимодействия тепловых нейтронов, для которых диапазон энергии ограничен значением $E_{\min} = 10^{-5}$ эВ [28]. Столь низкое значение при взаимодействии нейтрона с ядром атома не нарушает условия применимости приближения бинарных столкновений, так как нейтрон с электронными оболочками атома не взаимодействует. В диапазоне энергии $E < 1$ МэВ в сечении взаимодействия нейтрона с ядром имеется большое количество разрешенных и неразрешенных резонансов, что приводит к необходимости подготовки сечений с учетом их зависимости от температуры.

Кроме программ, перечисленных в табл. 1, существует большое количество специализированных программ, настроенных на решение методом Монте-Карло задач определенного класса и для определенного вида мишеней. Эти специфические программы имеют ограниченную область применения, но их целевая направленность поз-

воляет упростить пользователю задание входных данных, сделать удобным формат представления результатов расчета и оптимизировать время расчета. В качестве примеров можно привести программы MARLOWE [29, 30] и OKSANA [31], которые предназначены для расчета распыления кристаллических и аморфных мишеней при бомбардировке ионами с небольшими неупругими потерями энергии [32].

3. МОДЕЛЬ ПРОХОЖДЕНИЯ ИОНОВ В ПРОГРАММЕ SRIM

Программа SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [33] оценивает упругие и неупругие потери энергии ионов [34] с энергией от 1 кэВ до 10 ГэВ и зарядом ядра $Z = 1-92$. На основе этих данных SRIM в многослойной (до 20 слоев) мишени моделирует угловые и энергетические распределения отраженных от поверхности и прошедших через многослойную мишень первичных ионов, их пробеги, распределения распыленных атомов, а также первичных дефектов по глубине слоя облученного материала. Программа распространяется бесплатно.

Упругие потери S_N энергии вычисляются теоретическими методами для ZBL-потенциала [34]. Неупругие потери энергии S_e в программе SRIM определяются на основе эмпирических методов, теоретических моделей [35] и большого количества экспериментальных данных [36]. В случае быстрых столкновений ($S_N \ll S_e$) потери энергии ионов приводят преимущественно к образованию электронно-дырочных пар, а в случае мед-

ленных столкновений ($S_N > S_e$) — к образованию дефектов в облученном материале.

В программе SRIM считают, что заряд иона q ($0 \leq q \leq Z$) по мере его замедления равен равновесному значению $\bar{q}$, которое связано с отношением потерь энергии этого иона и протона [37]. Эта упрощенная модель описания эволюции зарядового состояния иона не включает этап установления равновесного зарядового распределения. Отчасти такое упрощение связано с трудностями в измерении зарядовых распределений ионов в твердых мишенях [35] и ограниченным объемом экспериментальных данных [38]. Поправки к неупругим потерям энергии S_e можно вычислить только для ионов в состоянии, близком к равновесному $q \approx \bar{q}$ [39], когда сечения потери и захвата ионом одного электрона значительно превышают сечения процессов с двумя и более активными электронами. Теоретических методов описания неупругих потерь энергии ионов S_e с произвольным зарядом q и энергией E еще нет.

Разброс потерь энергии ионов, прошедших слой мишени, в программе SRIM описывает модель Гаусса. Ширина этого распределения сначала линейно возрастает с увеличением толщины мишени, затем достигает насыщения и потом уменьшается до нуля, когда глубина слоя становится соизмеримой с пробегом иона [40].

Для учета молекулярных эффектов при торможении ионов в многокомпонентных соединениях программа SRIM использует поправки к правилу Брэгга [41]. Измеренное торможение ионов в соединениях обычно менее чем на 20% отличается от предсказанного правилом Брэгга [42]. Эксперименты показали, что эффект неаддитивности тормозной способности многокомпонентной смеси уменьшается с увеличением массы атомов [36]. Наиболее сильно эти особенности, связанные силами Ван-дер-Ваальса, проявляются в молекулярных мишенях, содержащих атомы H, C, N, O, F, S и Cl. Например, вклад атомов углерода в тормозную способность углеводородов значительно зависит от типа химической связи (одинарной, двойной или тройной).

Степень первичных радиационных дефектов в единице объема в программе SRIM оценивается в количестве смещений на атом (сна), которое вызывает один первичный ион. Ион в упругом столкновении передает часть своего импульса атому мишени, и если величина этого импульса превышает пороговое значение ϵ_d , то атом мишени может покинуть узел кристаллической решетки. Порог для образования точечного дефекта для большинства материалов составляет $\epsilon_d = 15\text{--}50$ эВ [15], а энергия выбитых атомов может достигать сотен электрон-вольт [33], что делает их источником каскада упругих столкновений и наряду с первичным ионом еще одной причиной рождения новых дислокаций. Когда энергия первичного иона и выбитых атомов в атомном каскаде

уменьшается до значения, близкого к ϵ_d , при взаимодействии с атомом мишени они могут потерять всю энергию и занять одну из имеющихся вакансий в кристаллической решетке. Такой механизм замены в облученном материале тоже считается дефектом или дислокацией [33], плотность распределения которых выражается отношением количества сна к толщине слоя. В режиме полных каскадов ("Full Cascades") программа SRIM позволяет провести моделирование каскада атомных столкновений, регистрируя все события, которые происходят с каждым из вторичных атомов. Для расчета количества точечных дефектов в программе SRIM есть также упрощенный метод расчета на основе модели Кинчина—Пиза [43]. Этот метод без детального рассмотрения атомных каскадов оценивает приближенную зависимость количества вакансий от величины переданной атому мишени энергии в первом столкновении с ним налетающего иона. В этом случае расчеты каскада упругих столкновений по сравнению с режимом полных каскадов становятся на порядок быстрее, но не учитывают распределение выбитых атомов и процесс замены атома мишени в узлах кристаллической решетки. Эволюцию во времени первичных дефектов и электронно-дырочных пар в облученном материале, которая связана с процессами их дрейфа, диффузии, рекомбинации после их формирования, программа SRIM не рассматривает.

Преимущество SRIM по сравнению с методами молекулярной динамики [24] состоит в учете не только упругих (со всем атомом мишени), но и неупругих (с электронами атома) столкновений в процессе замедления ионов. Это позволяет описать всю предысторию замедления быстрого иона с энергией E от нескольких ГэВ до энергии, где начинают проявляться эффекты теплового движения атомов мишени.

4. ПРОГРАММА PENELOPE

Программа PENELOPE (PENetration and Energy LOss of Positrons and Electrons in matter) [44] предназначена для моделирования в трехмерной мишени траекторий электронов, позитронов и фотонов с энергией от 100 эВ до 1 ГэВ. Первичные частицы выпускаются из точечного источника с заданным энергетическим спектром и равномерным распределением направления вылета по отношению к оси пучка.

При взаимодействии фотонов с атомами учитывают рэлеевское и комптоновское рассеяние, фотоэлектрический эффект и образование электронно-позитронных пар. Фотоядерные реакции в программе PENELOPE не рассматривают. При рассеянии фотонов также принимают во внимание поляризационные эффекты и доплеровское уширение при комптоновском рассеянии. Моделирование транспорта электронов основано на учете упругого и неупругого рассеяния электро-

нов и позитронов, генерации тормозного излучения, процессах ионизации внутренних оболочек атома мишени и аннигиляции позитронов. В описании генерации рентгеновских лучей и оже-электронов в результате ионизации применяют релятивистское борновское приближение с использованием обобщенной силы осциллятора и базы данных сечений для K -, L - и M -оболочек атомов мишени.

Программа PENELOPE реализует алгоритм “смешанного” моделирования разброса потерь энергии [44], в котором сочетается моделирование “жестких” и “мягких” столкновений. “Жесткие” события приводят к рассеянию первичной частицы на большие углы, их описывают путем детального моделирования, а эффект многих “мягких” взаимодействий описывают моделью многократного рассеяния.

Детектор задают комбинаторной геометрией с помощью суперпозиции однородных бесструктурных областей, ограниченных плоскостями и поверхностями третьего порядка (цилиндрами, конусами, сферами, эллипсоидами и так далее). Регистрируют количество частиц и их энергию.

Отметим, что программа PENELOPE допускает также моделирование траекторий электронов и позитронов во внешних статических магнитных и электрических полях.

5. ПРОГРАММА MCNP

Программа MCNP (Monte-Carlo N-Particle) [45], созданная в Лос-Аламосе (США), является основным теоретическим инструментом для моделирования нейтронно-физических процессов в активной зоне реактора не только в подкритическом, но и надкритическом режиме, когда количество вторичных частиц возрастает в каждом последующем поколении. Первоначально программа была ориентирована для моделирования транспорта нейтронов с энергией в диапазоне до 20 МэВ. В качестве ядерных данных использовали оцененные сечения [46]. В поздних версиях программы была добавлена возможность моделирования транспорта фотонов (MCNP4), электронов (MCNP5), протонов (MCNPX) и некоторых ионов (MCNP6), а диапазон энергии первичных частиц расширен до 150 МэВ. Начиная с 2000–2003 гг. программа MCNP не распространяется в России даже на платной основе с условиями лицензирования. По оценкам разработчиков ресурсы, затраченные на создание этой программы, на момент 2000–2003 гг. составили приблизительно 500 человек/лет.

Нижняя граница диапазона энергии составляет 10^{-5} эВ для нейтронов, 1 кэВ для фотонов и электронов, 1 МэВ для ионов. Для задания трехмерной мишени используют комбинаторную геометрию, когда границы объектов определяют с помощью операций объединения и пересечения

различных объектов, а в описании границ используют поверхности третьего порядка. При задании сложных объектов с повторяющимися элементами и многоуровневой иерархией допускается применение операции переноса, поворота, копирования и клонирования. Для просмотра и тестирования трехмерной геометрии рекомендуется дополнительно использовать специальную программу.

В определении точечного, поверхностного или объемного источника частиц применяют независимые или взаимосвязанные распределения вероятности по энергии, времени, координатам в пространстве и направлению вылета частиц.

Результат моделирования транспорта нейтронов в значительной степени зависит от точности представления сечений. В области энергии нейтронов $E_n < 1$ МэВ учитывают разрешенные и неразрешенные резонансы в сечениях. Библиотеки дифференциальных и полных сечений взаимодействия нейтронов, а также KERMA-факторы готовят с помощью специальных программ [47] для заданной температуры. При представлении зависимости сечения от энергии $\sigma(E)$ в виде групповых констант $\sigma_j = \sigma(E_j)$ возможен учет влияния потерь энергии $E_i \rightarrow E_j$ на элементы групповой матрицы сечений $\sigma_{ij} = \sigma(E_i \rightarrow E_j)$ [47], которая описывает не только среднее значение сечения, но зависимость погрешности сечения от энергии. При задании некоторых материалов (вода, графит, BeO, ZrH) возможно подключение термализационной данных о молекулярных эффектах и связях атомов в кристаллической решетке. Эти поправки к дифференциальным сечениям взаимодействия важны для описания транспорта тепловых нейтронов. Программа MCNP вычисляет величины, связанные с током и потоком частиц через поверхность, поглощенную энергию и эквивалентную дозу, среднюю длину трека частицы и количество столкновений в единице объема.

6. ПРОГРАММА FLUKA

Программу FLUKA (FLUktuierende KAskade) [48, 49] создавали для моделирования экспериментов и приложений в области физики высоких энергий. Нижняя граница диапазона энергии первичных частиц соответствует порогу ядерной реакции (табл. 1). Программа распространяется бесплатно с плавающей по времени лицензией. Для редактирования трехмерной геометрии и визуализации результатов расчета FLUKA использует специальный интерфейс [50].

Программа FLUKA вычисляет количество и распределение столкновений, в которых трек первичной частицы разделяется на несколько новых треков. Такое событие, обусловленное рождением вторичных частиц, выглядит в экспериментах с фотоэмульсией как расщепление трека первичной частицы и связано с сечением неупру-

гого взаимодействия с ядром атома. Транспорт вторичных частиц моделируют для легких частиц с $Z \leq 2$. Тяжелый вторичный ион с $Z > 2$ в программе FLUKA рассматривают только как модельную частицу со средними значениями заряда ядра Z и массы A .

Перенос заряженных частиц описывают с помощью оригинального алгоритма многократного кулоновского рассеяния с учетом ядерных факторов [51] и методом однократного рассеяния. Флуктуации потерь энергии моделируют с помощью распределения Ландау. В описании ядерных реакций используют модель оптического потенциала, для аппроксимации вещественной и мнимой частей которого применяют несколько вариантов параметров потенциальной ямы в зависимости от энергии налетающей частицы E и ее массы A . Учитывают также каскады внутриядерных столкновений, которые приводят к перераспределению импульса первичной частицы между нуклонами в ядре. Каскад заканчивается образованием ядра в предравновесном состоянии, когда первичная частица и вторичные фрагменты покидают ядро или поглощаются. Адронные взаимодействия при энергии ниже нескольких ГэВ моделируют посредством резонансного образования и распада возбужденного ядра [52–54]. В области энергии столкновения $E > 5$ ГэВ/нуклон используют модели Грибова–Глаубера [55, 56] и кварк-глюонной струны [57].

7. ПРОГРАММА GEANT4

7.1. Среда программирования GEANT4

Набор библиотек GEANT4 (GEometry ANd Tracking 4) на языке программирования C++ [58] используют для создания программ компьютерного моделирования процессов прохождения частиц через вещество на основе метода Монте-Карло. Программное обеспечение GEANT4 разработано благодаря широкому международному сотрудничеству сообщества физиков и является скорее не готовым к использованию приложением, а “набором инструментов” для его создания. Использование GEANT4 требует некоторых навыков работы с языком программирования C++, чтобы объединить различные части инструментальной и классы данных в программу. Объектно-ориентированная структура в C++ позволяет добавлять в приложение новые компоненты, не затрагивая другую часть существующего кода и управлять данными, относящимися к разным моделям. Создание приложения в GEANT4 сводится к написанию программ на языке C++, которая связывает различные имеющиеся компоненты между собой. Используют инструменты для задания трехмерной геометрии всей мишени и детектора, характеристики материалов, из которых они состоят, при необходимости описывают электромагнитные поля и подключают различные па-

кеты данных физических процессов. Дистрибутив GEANT4 содержит несколько десятков готовых к использованию программ и наборов данных к ним. Каждая из этих программ в GEANT4 имеет свое описание, различные наборы возможных физических моделей, а также может отличаться допустимым диапазоном входных значений, синтаксисом задания входных параметров и форматом представления результатов расчета. Важным преимуществом GEANT4 и большей части приложений на ее основе является то, что они распространяются бесплатно.

В качестве налетающих частиц GEANT4 использует ионы, мезоны, лептоны, γ -кванты, нейтроны и другие элементарные частицы. Нижняя граница энергии частиц может достигать 10^{-5} эВ для нейтронов, ~ 250 эВ для γ -квантов, 1 кэВ для электронов и позитронов и 1 МэВ для остальных частиц. Верхняя граница диапазона энергии в большинстве случаев достигает значения 100 ТэВ (для мюонов и нейтрино до 1 ПэВ). При учете столь широкого диапазона энергии для описания взаимодействия налетающей частицы с атомом необходимо несколько моделей.

Программа GEANT4 может использовать данные других программ – дифференциальные сечения для фотонов и электронов (PENELOPE), библиотеки оцененных данных [46] для нейтронов и фотонов, потери энергии ионов [34], базы данных для индуцированного частицами рентгеновского излучения (PIXE) [59], возбужденных уровней ядер (RIPL) [60]. Преимущество GEANT4 по сравнению с программами, упомянутыми выше, состоит в возможности проведения расчетов с помощью одного и того же приложения, но для разных наборов данных. Например, транспорт электронов и фотонов можно описывать с использованием одного из наборов баз данных и сечений GEANT4, а можно применить модель и данные программы PENELOPE. Тогда сравнение этих двух вариантов расчета для одной и той же геометрии и составов материалов позволяет определить чувствительность результатов расчета к используемым моделям и данным. Особенно это важно для взаимодействия частиц с ядром атома, так как имеется более десятка комбинаций различных моделей с различными допустимыми диапазонами параметров.

7.2. Потери энергии ионов

Флуктуации потерь энергии заряженных частиц при электромагнитном взаимодействии в GEANT4 имеют непрерывную и дискретную составляющие. В тонкой мишени из-за рождения δ -электронов распределение потерь энергии асимметрично, но при увеличении толщины слоя асимметрия распределения Ландау уменьшается (но не пропадает). Неупругие потери энергии ионов с энергией $E > 1$ МэВ/нуклон в GEANT4 описывают моделью, учитывающей возможность

рождения в одном столкновении нескольких ($N_e \geq 0$) δ -электронов с энергией $E_e \geq 1$ кэВ и нескольких ($N_\gamma \geq 0$) фотонов с $E_\gamma \geq 1$ кэВ:

$$X(E, Z) + A \rightarrow X(E', Z) + A^{q+} + N_e e^-(E_e) + N_\gamma \gamma(E_\gamma).$$

Такой подход, пренебрегающий медленными электронами и фотонами, дает возможность в случае быстрых ионно-атомных столкновений оценить вклады различных фрагментов реакции в неупругие потери энергии:

$$S_e(E, Z) = S_e^X(E, Z) + S_e^e(E, Z) + S_e^\gamma(E, Z) \text{ для } E > 1 \text{ МэВ/нуклон,}$$

где $S_e^X(E, Z)$, $S_e^e(E, Z)$, $S_e^\gamma(E, Z)$ — неупругие потери энергии ионов отдачи, δ -электронов и быстрых γ -квантов соответственно.

7.3. Упругое рассеяние

Упругое рассеяние адронов описывают моделью GHEISHA [61], которая основана на параметризации экспериментальных сечений и применима во всем диапазоне энергии. Вычисления с помощью этой модели характеризуются высокой скоростью, но данные для больших углов рассеяния могут быть завышены. Кроме того, используют оптическую модель связанных каналов для взаимодействия нуклонов и нуклидов с массой $A = 24$ –122 или рассеяние в модели Глаубера [62] для всех долгоживущих адронов с энергией $E > 1$ ГэВ. Свойства ядер описываются энергией Ферми, радиусом ядра, кулоновским барьером и параметром деформации. Модель кирального фазового объема CHIPS (Chiral Invariant Phase Space) [63, 64] для описания упругого рассеяния адронов, γ -квантов и электронов любой энергии использует распределение Вудса–Саксона для промежуточных и тяжелых ядер и распределение Гаусса для легких ядер. Это позволяет учесть такие особенности дифференциальных сечений, как дифракционные минимумы.

7.4. Неупругое рассеяние

Классификацию физических моделей неупругого взаимодействия адронов с ядром по механизмам и времени протекания можно разделить на несколько групп.

1. В случае налетающих адронов с энергией $E < 200$ МэВ взаимодействие происходит со всем ядром или с фрагментом ядра из нескольких нуклонов. Время протекания реакции в этой области энергии обычно сравнимо с временем пролета налетающей частицы через ядро $t \sim 10^{-22}$ с.

2. Для описания образования и распада возбужденного ядра в предравновесном состоянии в столкновении частиц с энергией 50 МэВ/нуклон <

$E < 10$ ГэВ/нуклон используют модель квантовой молекулярной динамики (QMD — Quantum Molecular Dynamics) [65], которая была разработана специально для GEANT4. Ядро в ней рассматривают как среду, в которой после каждого столкновения добавляются новые частицы и дырки (экситоны). Распад ядра в виде эмиссии нуклонов и легких кластеров описывается механизмами испарения, ферми-распада ($A < 17$), мультифрагментации ($Z > 8$, $A > 16$), деления тяжелых ядер на два фрагмента ($A > 65$) и моделью скалывания. Ядро переходит в состояние равновесия, когда вероятности увеличения и уменьшения числа экситонов становятся примерно равными, а энергия возбуждения распределяется между оставшимися нуклонами.

3. В области энергии $0.3 < E < 10$ ГэВ/нуклон налетающая частица взаимодействует с отдельными нуклонами в ядре, что приводит к внутриядерным каскадам на этапе образования возбужденного ядра. Внутриядерный каскад основан на бинарном рассеянии нуклонов в поле оптического потенциала и принципе Паули. В классической модели внутриядерного каскада [66] нуклоны в ядре считают свободными, а ядро рассматривают как ферми-газ. Эта модель была уточнена методами квантовой молекулярной динамики для представления ядра в виде взаимодействующих нуклонов [67], когда в области энергии $E = 0.3$ –3 ГэВ/нуклон учитывают коллективные эффекты для распределения плотности в ядре, а также образование и распад резонансов. Кроме того, в случае столкновений с ядрами ионов, состоящих из нескольких нуклонов ($A < 19$), в области энергии $E < 2$ ГэВ/нуклон используют внутриядерный каскад Льежа (INCL — Intranuclear Cascade Model of Liège) [68] — только активные нуклоны участвуют в его образовании и распространении, а также в образовании резонансов и отражении на границе ядра.

4. В случае взаимодействия с ядром быстрых адронов ($E > 10$ –50 ГэВ/нуклон) все частицы представляют как стационарные состояния одномерной материальной системы, которая называется кварк-глюонной струной. Считают, что кварки и дикварки взаимодействуют друг с другом в глюонном поле, которое не рассеивается в пространстве. Струны могут взаимодействовать с нуклонами, что можно интерпретировать как возбуждение большого числа гармонических осцилляторов с кратными частотами. Изломы струны интерпретируют как испускание глюонов в ядре, которые сначала распадаются на пару кварк–антикварк, а затем происходит процесс адронизации в соответствии с моделями фрагментации (FRITIOF) ($10 < E < 20$ ГэВ) [69] или кварк-глюонной струнной модели (QGSM) ($9.5 < E < 25$ ГэВ) [70, 71].

7.5. Фотоны в GEANT4

При прохождении фотонов в среде программа GEANT4, как и PENELOPE, учитывает рэлеевское и комптоновское рассеяние, фотоэлектрический эффект и процесс рождения пар. Модель дискретной фотоионизации представляет сечения для каждой атомной оболочки и отвечает за образование электромагнитного каскада с флуоресценцией и эмиссией оже-электронов. Модели учитывают линейную поляризацию первичного γ -кванта и зависимость комптоновского рассеяния от спина. В релятивистском случае GEANT4 описывает излучение Черенкова с учетом его порогового характера и направленности. Модель внутриядерных каскадов для γ -квантов с энергией $E < 30$ МэВ учитывает некоторые коллективные ядерные эффекты, такие как гигантский дипольный резонанс.

7.6. Лептоны в GEANT4

При описании транспорта электронов и позитронов наряду с упругим и неупругим рассеянием учитывают тормозное излучение, ионизацию атома мишени и аннигиляцию позитронов. Процесс релаксации возбужденного атома или иона мишени после выбивания одного из электронов внутренней оболочки может привести к испусканию фотонов и оже-электронов. Для характеристики рентгеновского излучения, индуцированного частицами, применяют базу данных PIXE [59], а выход рентгеновских лучей описывают моделью Брандта и Лапицкого [72]. Программа GEANT4 позволяет смоделировать движение релятивистских электронов и позитронов во внешнем электромагнитном поле.

Лептоны не участвуют в сильном взаимодействии, но из-за волновых свойств релятивистских частиц при их прохождении ядро может перейти в предравновесное состояние с последующим распадом. Программа PENELOPE эти процессы не учитывает. В GEANT4 для релятивистских γ -квантов и лептонов рекомендуется использовать две комбинации моделей — каскада Бертини при $E < 3.5$ ГэВ и модели кварк-глюонной струны (QGS), $E > 3$ ГэВ или каскада Бертини ($E < 10$ ГэВ) и струнной модели FTF ($E > 10$ ГэВ).

7.7. Микродозиметрия в GEANT4

Проект GEANT4-DNA [18] был создан для моделирования биологических повреждений, вызванных ионизирующим излучением на клеточном и субклеточном уровнях. Для этого описывают взаимодействия электронов, а также легких атомов и ионов ($Z \leq 2$) в жидкой воде как основном компоненте биологической материи. Энергию возбуждения молекулы воды (~ 8 эВ), а энергию тяжелых частиц — до 100 эВ. Доминиру-

ющими процессами образования вторичных частиц в этой области энергии являются упругое рассеяние электронов и ионизация атомов. Для реализации в методе Монте-Карло моделей выживания клеток в микродозиметрии используют геометрию в субмикрометровом масштабе, когда задают ядра отдельных клеток, а в нанодозиметрии задают структуру и состав молекулы ДНК.

8. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО

В перспективе развития расчетов, основанных на методе Монте-Карло, можно выделить несколько направлений, которые связаны с улучшением физических моделей и расширением их диапазона, с учетом влияния погрешности используемых данных и стохастичности взаимодействия на результат расчетов, с унификацией задания геометрии мишени и зоны регистрации, оптимизацией вычислительных ресурсов для сокращения времени расчетов.

Продолжается работа по верификации используемых физических процессов и уточнению значений дифференциальных и полных сечений взаимодействия первичных частиц и потерь их энергии, а также состава, количества, распределений вторичных частиц. Особенно это важно для области на границах допустимого диапазона энергии и относится прежде всего к области низкой и сверхвысокой энергии первичных частиц. В случае низких энергий актуальным остается описание воздействия вторичных частиц на материал мишени. Считают, что доминирующими причинами повреждения молекулы ДНК в радиобиологии являются не потери энергии первичного ионизирующего излучения, а скорее процессы, связанные с воздействием на химические связи образовавшихся молекулярных радикалов, их диффузией и взаимодействием с атомами [18]. Современные модели Монте-Карло еще пока не учитывают такие физико-химические процессы.

Сейчас программы, использующие метод Монте-Карло, основаны на алгоритме, в котором информация о сечениях взаимодействия в виде функций $\sigma(E, \theta)$ загружается на стадии инициализации расчетов и далее в процессе моделирования уже не обновляется. В таком подходе частично теряется стохастичность процесса взаимодействия, так как при любом следующем столкновении такой же частицы с этой энергией используют тот же набор данных. Кроме того, формат данных в виде функции $\sigma(E, \theta)$ не отражает зависимость погрешности сечения от энергии столкновения E и угла рассеяния θ . Однако уже сейчас в нейтронных расчетах зависимость дисперсии групповых сечений $\sigma_{ij} = \sigma(E_i \rightarrow E_j)$ от энергии можно учитывать с помощью ковариационной матрицы [47], диагональные элементы которой соответствуют дисперсии сечения $\sigma(E)$. Что же касается стохастичности процесса взаимодействия адрона с яд-

ром, то один из вариантов учета этого эффекта состоит в развитии технологии использования файлов “random” [73], приготовленных с помощью программы TALYS [74]. В этом случае при каждом столкновении будут использованы сотни и даже тысячи наборов данных с небольшими вариациями параметров потенциала [75]. Для каждого столкновения выбор данных будет разыгрываться, что обеспечит стохастичность этого процесса и зависимость дисперсии сечений взаимодействия от энергии. Такой алгоритм розыгрыша с технологией хранения, анализа и управления массивами данных большого объема может стать обобщением классического метода Монте-Карло.

Задание трехмерной геометрии является неотъемлемой частью большинства приложений для моделирования физических процессов методом Монте-Карло. Это один из наиболее трудоемких элементов подготовки расчетов. Как правило, для визуализации заданной геометрии используют вспомогательные программы. В то же время часто бывает так, что одно и то же описание геометрии необходимо использовать в нескольких приложениях с разными механизмами моделирования или разными данными и моделями. Для аккуратного сравнения результатов моделирования, полученных с помощью различных приложений, перспективным является переход на универсальный формат задания трехмерной геометрии. Один из вариантов задания расположения отдельных твердых тел и материалов состоит в использовании инструментов автоматизированного проектирования и специализированного языка, например Geometry Description Markup Language (GDML) [76]. В будущем также может оказаться важным задание текстуры, локальных неоднородностей в облученных материалах и границ раздела между ними.

Увеличение вычислительной мощности связано с увеличением производительности графических процессоров, развитием технологии распределенных вычислений в виде многопоточности, более эффективным управлением памятью и улучшением методов визуализации данных.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре рассмотрены программы общего назначения для моделирования процессов прохождения частиц через вещество методом Монте-Карло. Преимущество метода Монте-Карло по сравнению с методом молекулярной динамики состоит в возможности использования при бинарных столкновениях комбинации различных теоретических моделей упругих и неупругих взаимодействий в широком диапазоне энергии. Кроме того, возможность задания практически неограниченного количества материалов в рамках трехмерной геометрии с многоуровневой иерархией позволяет задавать сложные объекты типа

целого космического аппарата или активной зоны реактора. Именно эти две ключевые особенности дают основания считать результаты расчетов на основе метода Монте-Карло “вычислительным экспериментом”. Однако метод молекулярной динамики по сравнению с Монте-Карло более точно описывает упругое взаимодействие одной налетающей частицы или целого ансамбля частиц с большим фрагментом мишени из нескольких тысяч атомов. Такие упругие процессы столкновения кластеров в модели бинарных столкновений адекватно описать сложно. К недостатку метода Монте-Карло относят необходимость использования больших вычислительных ресурсов. Многие современные программы для оптимизации расчетов применяют алгоритмы распараллеливания вычислений, относящиеся к разным историям одной и той же налетающей частицы, а при завершении расчетов делают статистическую обработку всех независимых событий, несмотря на то, на каком процессоре шел расчет истории. Тем не менее даже при такой оптимизации расчеты сложных трехмерных мишеней методом Монте-Карло для получения достаточной точности в случае отдельных фрагментов мишени могут проходить неделями и даже месяцами. В отношении вычислительных ресурсов учет многократного рассеяния методами численного решения транспортного уравнения намного эффективнее, но требует настройки транспортных сечений под каждую мишень определенного состава и геометрии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект “Ядерная и радиационная физика”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nuclotron-Based Ion Collider fAcility (NICA). <https://nica.jinr.ru/ru/>
2. Adams J., Aggarwal M.M., Ahammed Z. et al. // Nucl. Phys. A. 2005. V. 757. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.nuclphysa.2005.03.085>
3. Aad G., Abajyan T., Abbott B. et al. (ATLAS Collaboration) // Phys. Lett. B. 2012. V. 716. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2012.08.020>
4. Chatrchyan S., Khachatryan V., Sirunyan A.M. et al. (CMS Collaboration) // Phys. Lett. B. 2012. V. 716. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2012.08.021>
5. Модель космоса. Т. II. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов / Ред. Новиков Л.С. М.: Изд-во НИИЯФ МГУ, 2007. 1145 с.
6. Рубин С.Г. Устройство нашей Вселенной. Фрязино: Век-2, 2006, 312 с.
7. Панасюк М.И. Странники Вселенной или эхо Большого взрыва. Фрязино: Век-2, 2005. 184 с.

8. Акишин А.И. Космическое материаловедение. М.: НИИЯФ МГУ, 2007. С. 209.
9. Чумаков А.И. Действие космической радиации на интегральные схемы. М.: Радио и связь, 2004. 320 с.
10. Зебреев Г.И. Радиационные эффекты в кремниевых интегральных схемах высокой степени интеграции. М.: НИЯУ МИФИ, 2010. 148 с.
11. Танеро К.И., Улимов В.Н., Членов А.М. Радиационные эффекты в кремниевых интегральных схемах космического применения. М.: Изд-во БИНОМ Лаборатория знаний, 2014. 302 с.
12. Zhang Y., Weber W. J. // Appl. Phys. Rev. 2020. V. 7. P. 041307.
<https://doi.org/10.1063/5.0027462>
13. Lindhard J., Nielsen V., Scharff M. et al. // Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 1963. V. 33. № 10. P. 1.
14. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. М.: Атомиздат, 1979. 295 с.
15. Nordlund K. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 520. P. 273.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.04.028>
16. Chen S., Tamagno P., Bernard D. et al. // Results Phys. 2020. V. 7. P. 03023.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103023>
17. Novikov N.V., Chechenin N.G., Shirokova A.A. // Rad. Eff. Defects Solids. 2021. V. 176. P. 1107.
<https://doi.org/10.1080/10420150.2021.2007915>
18. Incerti S., Baldacchino G., Bernal M. et al. // Int. J. Model. Simul. Sci. Comput. 2010. V. 1. P. 157.
<https://doi.org/10.1142/S1793962310000122>
19. Комаров Ф.Ф. // УФН. 2017. Т. 187. С. 465.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.10.038012>
20. Lewis H.W. // Phys. Rev. 1950. V. 78. P. 526.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.78.526>
21. Калашников Н.П., Ремизович В.С., Рязанов М.И. Столкновения быстрых заряженных частиц в твердых телах. М.: Атомиздат, 1980. 272 с.
22. Аккерман А.Ф. Моделирование траекторий заряженных частиц в веществе. М.: Энергоатомиздат, 1991. 200 с.
23. Wood W.W., Parker F.R. // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 720.
<https://doi.org/10.1063/1.1743822>
24. Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1.
<https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
25. Ulam S.M., Neumann J. // Bull. Amer. Math. Soc. 1947. V. 53. P. 1120.
26. Metropolis N., Ulam S. // J. Am. Stat. Assoc. 1949. V. 44. № 247. P. 335.
27. Соболев И.М. Метод Монте-Карло. М.: Наука, 1968. 80 с.
28. Brown D.A., Chadwick M.B., Capote R. et al. // Nucl. Data Sheets. 2018. V. 148. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.nds.2018.02.001>
29. Robinson M.T., Torrens I.M. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 5008.
30. Robinson M.T. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 10717.
31. Shulga V.I. // Rad. Eff. Defects Solids. 1984. V. 82. P. 169.
32. Шульга В.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 6. С. 109.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819060131>
33. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 1818.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>
34. Ziegler J.P., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. N.Y.: Pergamon Press, 1985.
35. Белкова Ю.А., Новиков Н.В., Теплова Я.А. Экспериментальные и теоретические исследования процессов взаимодействия ионов с веществом. М.: НИИЯФ МГУ, 2019. 233 с.
36. Paul H. Stopping Power Graphs. www.exphys.unilinz.ac.at/stopping/.
37. Brandt W., Kitagawa M. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 5631.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.5631>
38. Novikov N.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2021. V. 506. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.09.002>
39. Novikov N.V. // Rad. Phys. Chem. 2021. V. 189. P. 109699.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109699>
40. Новиков Н.В., Теплова Я.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 3. С. 32.
<https://doi.org/10.31857/S1028096020030140>
41. Bragg W.H., Kleeman R. // Phil. Mag. 1905. V. 10. P. 318.
42. Sigmund P. Particle Penetration and Radiation Effects. Volume 2: Penetration of Atomic and Molecular Ions. N.Y.—Dordrecht—London: Springer Cham Heidelberg, 2014. 602 p.
43. Kinchin G.H., Pease R.S. // Rep. Prog. Phys. 1955. V. 18. P. 1.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/18/1/301>
44. Sempau J., Fernandez-Varea J.M., Acosta E., Salvat F. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 207. P. 107.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00453-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00453-1)
45. Goorley T., James M., Booth T., Brown F. et al. // Nucl. Technol. 2012. V. 180. P. 298.
<https://doi.org/10.13182/NT11-135>
46. Chadwick M.B., Obložinsky P., Herman M. et al. (CSEWG Collaboration) // Nucl. Data Sheets. 2006. V. 107. P. 2931.
<https://doi.org/10.1016/j.nds.2006.11.001>
47. MacFarlane R.E., Muir D.W. The NJOY Nuclear Data Processing System. Version 91, Los Alamos National Laboratory Report LA-12740-M. 1994.
48. Ferrari A., Sala P.R., Fasso A., Ranft J., FLUKA: a Multi-Particle Transport code. CERN-2005-10, INFN/TC 05/11, SLAC-R-773. 2005.
www.fluka.org/fluka.php
49. Battistoni G., Cerutti F., Fasso A., Ferrari A., Muraro S., Ranft J., Roesle S., Sala P.R. // AIP Conf. Proc. 2007. V. 896. P. 31.
<https://doi.org/10.1063/1.2720455>
50. Vlachoudis V. FLAIR: FLUKA Advanced Interface. <http://www.fluka.org/flair>

51. *Ferrari A., Sala P.R., Guaraldi R., Padoani F.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1992. V. 71. P. 412. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(92\)95359-Y](https://doi.org/10.1016/0168-583X(92)95359-Y)
52. *Ferrari A., Sala P.R.* // Proc. Workshop on Nuclear Reaction Data and Nuclear Reactors Physics, Design and Safety / Eds. Gandini A., Reffo G. 1998. V. 2. P. 424.
53. *Collazuol G., Ferrari A., Guglielmi A., Sala P.R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2000. V. 449. P. 609. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)00152-2](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)00152-2)
54. *Bohlen T.T., Cerutti F., Chin M.P.W. et al.* // Nucl. Data Sheets. 2014. V. 120. P. 211. <https://doi.org/10.1016/j.nds.2014.07.049>
55. *Glauber R.J., Matthiae G.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1970. V. 21. P. 135. [https://doi.org/10.1016/0550-3213\(70\)90511-0](https://doi.org/10.1016/0550-3213(70)90511-0)
56. *Gribov V.N.* // Sov. Phys. JETP. 1969. V. 29. P. 483.
57. *Capella A., Sukhatme U., Tan C.-I., Tran J.* // Phys. Rep. 1994. V. 236. P. 225. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(94\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0370-1573(94)90064-7)
58. *Allison J., Amako K., Apostolakis J. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 835. P. 186. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2016.06.125> (geant4.web.cern.ch)
59. *Campbell J.L., Hopman T.L., Maxwell J.A., Nejedly Z.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2000. V. 170. P. 193. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(00\)00156-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(00)00156-7)
60. *Capote R., Herman M., Oblozinsky P. et al.* // Nucl. Data Sheets. 2009. V. 110. P. 3107. <https://doi.org/10.1016/j.nds.2009.10.004>
61. *Fesefeldt H.C.* Simulation of Hadronic Showers, Physics and Application. Technical Report PITHA 85-02. 1985. <https://inspirehep.net/literature/17633>
62. *Glauber R.J.* // High Energy Physics and Nuclear Structure / Ed. Devons S. New York: Plenum Press, 1970. P. 207.
63. *Degtyarenko P.V., Kossov M.V., Wellisch H.P.* // Eur. Phys. J. A. 2000. V. 8. P. 217. <https://doi.org/10.1007/s100500070108>
64. *Kossov M.V.* // Eur. Phys. J. A. 2002. V. 14. P. 265. <https://doi.org/10.1140/epja/i2001-10211-3>
65. *Niita K., Chiba S., Maruyama T., Maruyama T., Takada H., Fukahori T., Nakahara Y., Iwamoto A.* // Phys. Rev. C. 1995. V. 52. P. 2620. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.52.2620>
66. *Bertini H.W.* // Phys. Rev. 1963. V. 131. P. 1801. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.131.1801>
67. *Folger G., Ivanchenko V., Wellisch J.P.* // Eur. Phys. J. A. 2004. V. 21. P. 407. <https://doi.org/10.1140/epja/i2003-10219-7>
68. *Boudard A., Cugnon J., David J.-C., Leray S., Mancusi D.* // Phys. Rev. C. 2013. V. 87. P. 014606. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.87.014606>
69. *Nilsson-Almqvist B., Stenlund E.* // Comput. Phys. Commun. 1987. V. 43. P. 387. [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(87\)90056-7](https://doi.org/10.1016/0010-4655(87)90056-7)
70. *Kaidalov A.B.* // Phys. Lett. B. 1982. V. 116. P. 459. [https://doi.org/10.1016/0370-2693\(82\)90168-X](https://doi.org/10.1016/0370-2693(82)90168-X)
71. *Andersson B., Gustafson G., Ingelman G., Sjostrand T.* // Phys. Rep. 1983. V. 97. P. 31. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(83\)90080-7](https://doi.org/10.1016/0370-1573(83)90080-7)
72. *Brandt W., Lapicki G.* // Phys. Rev. A. 1981. V. 23. P. 1717. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.23.1717>
73. *Rochman D., Koning A.J., Sublet J.Ch., Fleming M. et al.* // EPJ Web Conf. 2017. V. 146. P. 02006. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201714602006>
74. *Koning A.J., Rochman D.* // Nucl. Data Sheets. 2012. V. 113. P. 2841. <https://doi.org/10.1016/j.nds.2012.11.002> (<http://www.talys.eu>)
75. *Koning A., Delaroche J.* // Nucl. Phys. A. 2003. V. 713. P. 231. [https://doi.org/10.1016/S0375-9474\(02\)01321-0](https://doi.org/10.1016/S0375-9474(02)01321-0)
76. *Chytracze R., McCormick J., Pokorski W., Santin G.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2006. V. 53. P. 2892. <https://doi.org/10.1109/TNS.2006.881062>

Monte Carlo Computer Simulation Method for Solving the Problem of Particle Passage through Matter

N. V. Novikov*

Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: nynovikov65@mail.ru

The Monte Carlo method is compared with the deterministic methods based on the solution of the transport equation and the molecular dynamics methods. The capabilities of commonly used general-purpose programs (SRIM, PENELOPE, MCNP, FLUKA, and GEANT4) for Monte Carlo simulation of the processes of particle passage through matter are analyzed. Possible ways for further development of the Monte Carlo method are discussed.

Keywords: Monte Carlo method, SRIM, PENELOPE, MCNP, FLUKA, GEANT4.

УДК 543.428

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПЕРСПЕКТИВНЫХ Тi-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2023 г. И. К. Аверкиев^а*, О. Р. Бакиева^а, В. В. Кривенцов^б

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
Ижевск, 426008 Россия

^бФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”,
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: averkiev1997@mail.ru

Поступила в редакцию 20.07.2022 г.

После доработки 14.09.2022 г.

Принята к публикации 14.09.2022 г.

Проведено комплексное исследование локальной атомной структуры соединений титана, полученных методом механоактивации (Ti-Al-C , Ti_2AlC), и реперных образцов (Ti , TiH_2) с помощью EXAFS- и EXELFS-спектроскопии. Анализ локальной атомной структуры гидрида титана показал, что присутствие водорода расширяет кристаллическую решетку и приводит к изменению параметров локальной атомной структуры. Это изменение наблюдается в EXAFS- и EXELFS-спектрах. Показано, что после механоактивации происходит уменьшение координационных чисел, что может свидетельствовать об образовании многофазной системы. Дальнейший отжиг приводит к образованию соединения Ti_2AlC , что подтверждают результаты модельных расчетов.

Ключевые слова: МАХ-фаза, термическое воздействие, EXELFS-спектроскопия, EXAFS-спектроскопия, длина химической связи, локальная атомная структура.

DOI: 10.31857/S1028096023060055, **EDN:** DHWSDK

ВВЕДЕНИЕ

Семейство соединений МАХ-фаз включает слоистые тройные карбиды и нитриды переходных 3d-металлов. Обозначение МАХ-фазы связано с его химическим составом, где М – переходный 3d-металл (Ti , Cr , Nb , V и другие), А – элемент подгрупп IIIA или IVA (Al , Si , In , Ge , Sn и другие), Х – легкий элемент, С и/или N [1]. Соединения этого класса обладают высокими твердостью, температурой плавления, коррозионной стойкостью и низким коэффициентом расширения, которые характерны для керамических материалов, однако МАХ-фазы обладают хорошей электро- и теплопроводностью, которые свойственны металлам [2]. Сочетание металлических и диэлектрических свойств обеспечило использование МАХ-фаз в различных приложениях, в том числе в качестве высокотемпературных конструкционных материалов и покрытий [3, 4], коррозионностойких покрытий [5], катализаторов [6], материалов для преобразования солнечной энергии [7] и хранения водорода [8], прекурсоров для двумерных карбидов и нитридов [9]. Такое разнообразие свойств в первую очередь обусловлено слоистой атомной структурой с различными типами химической связи и, как следствие, анизотропией кристаллической решетки [10]. В этих

соединениях локализация легких элементов может определять конечные функциональные свойства материала.

Ранее локальную атомную структуру МАХ-фаз исследовали в основном относительно атома переходного 3d-металла, без рассмотрения локальной координации легких элементов. Классическим методом исследования локального атомного окружения является EXAFS-спектроскопия (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure). В основе этого метода лежит регистрация когерентного рассеяния фотоэлектронов на локальном окружении возбуждаемого атома. Высокоинтенсивное синхротронное излучение позволяет возбуждать внутренний К-уровень атома металла, в результате анализ EXAFS-спектров дает информацию о парциальных длинах химической связи металла, параметрах тепловой дисперсии и координационных числах. Использование электронного пучка предусматривает возможность количественной оценки параметров локального окружения легких элементов с помощью анализа протяженной тонкой структуры потерь энергии электронов (EXELFS – Extended Electron Energy Loss Fine Structure) [11, 12]. Изменение энергии падающего электронного потока позволяет получать экспериментальные EXELFS-спектры за М-краями возбуждения 3d-металла и К-краем

возбуждения легкого элемента (Li–F) на одной глубине анализа. Таким образом, целью настоящей работы был комплексный анализ соединений титана, полученных методом механоактивации (Ti–Al–C, Ti₂AlC), и реперных образцов (Ti, TiH₂) с помощью EXAFS- и EXELFS-спектроскопии и характеристика локальной атомной структуры относительно атомов металла и легкого элемента.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе тестовыми объектами были титановая фольга и порошок гидрида титана (99.4%) с частицами размером не более 500 мкм. Объекты исследования – порошок состава Ti–Al–C, синтезированный методом механоактивации, и этот же порошок после высокотемпературного отжига, в результате которого образуется фаза Ti₂AlC [13]. Исходными материалами при механоактивации были порошки титана, алюминия и углерода. В качестве модифицирующего агента использовали петролейный эфир, чтобы избежать холодной сварки, слипания частиц порошка с шариками и агломерации порошка при помолу. Размер частиц в полученном порошке не превышал 5 мкм. Для образования фазы Ti₂AlC необходим последующий отжиг порошков, который проводили при 1000°C в течение 1 ч в атмосфере аргона.

Локальную атомную структуру исследовали методами EXAFS- и EXELFS-спектроскопии. Экспериментальные EXAFS-спектры были получены в режиме выхода флуоресценции на экспериментальной станции EXAFS-спектроскопия канала 8 ВЭПП-3 в ЦКП “СЦСТИ”, Новосибирск. В качестве источника рентгеновского излучения использовалось ускорительное кольцо ВЭПП-3 с энергией электронного пучка 2 ГэВ при среднем токе 90 мА. Монохроматизации излучения достигали с помощью разрезного моноблочного кристалла-монохроматора Si(111). EXAFS-спектры были получены вблизи *K*-края поглощения Ti ($E_{\text{св}} = 4966$ эВ). Шаг при измерении EXAFS-спектров составлял ~1.5 эВ.

Обработку EXAFS-спектров проводили по стандартной методике с помощью программ Viper и FEFF-7 [14–16]. Функции радиального распределения атомов были рассчитаны из нормированных осциллирующих частей $k^2\chi(k)$ при использовании обратного фурье-преобразования.

Экспериментальные спектры энергетических потерь электронов были получены в геометрии обратного рассеяния вторичных электронов поверхностью образца на оже-спектрометре JAMP-10S (JEOL) в вакууме не хуже, чем 10^{-7} Па. Наличие посторонних примесей контролировали методом электронной оже-спектроскопии в течение всего эксперимента, их концентрация не превышала 1 ат. %. EXELFS-спектры были получены за $M_{2,3}$ -краем возбуждения Ti ($E_{\text{св}} = 34$ эВ) и *K*-краем

возбуждения C ($E_{\text{св}} = 284$ эВ) в интегральном режиме (режим BBM – Beam Brightness Modulation) при энергии падающих электронов 900 эВ, что соответствует глубине анализа 5 нм. Анализ протяженной тонкой структуры спектров энергетических потерь электронов проведен методом фурье-преобразования нормированных осциллирующих частей спектра.

Проведен расчет модельных систем, т.е. нормированных осциллирующих частей спектров для соединений: Ti (пр. гр. $P6_3/mmc$, $a = 2.950$, $c = 4.685$ Å), Ti₂AlC (пр. гр. $P6_3/mmc$, $a = 3.058$, $c = 13.652$ Å), TiH₂ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 4.454$ Å), графита (пр. гр. $P6_3/mmc$, $a = 2.456$, $c = 6.709$ Å). С использованием таблиц FEFF [16] получены соответствующие функции радиального распределения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены фурье-образы, полученные по данным EXAFS- и EXELFS-спектроскопии для титановой фольги, в сравнении с модельными расчетами. Форма и положение пиков показывают хорошее качественное и количественное (табл. 1) соответствие результатов, полученных с использованием как синхротронного, так электронного возбуждения. Наблюдается уширение экспериментального пика на рис. 1а, по сравнению с модельными расчетами, что может быть связано с дисперсией межатомных расстояний в результате тепловых колебаний атомов.

Анализ экспериментальных EXAFS-спектров гидрида титана показывает хорошее соответствие межатомного расстояния Ti–Ti модельным расчетам (рис. 2а). В EXAFS-спектроскопии атом водорода с единственным электроном не вносит заметный вклад в обратное рассеяние и, как следствие, отсутствуют межатомные расстояния, соответствующие Ti–H. Данная тенденция наблюдается как в модельных расчетах, так и при анализе экспериментальных спектров. Однако по сравнению с металлической титановой фольгой увеличиваются межатомные расстояния во всех координационных сферах. Это связано с тем, что водород с единственным электроном не вносит заметный вклад в обратное рассеяние, но проявляет себя как атом, расширяющий решетку. Однако узел решетки, занимаемый водородом, не может быть определен по расширению решетки. Таким образом, атом водорода, находясь между атомом, поглотившим рентгеновское излучение, и атомом-соседом, на котором рассеялся фотоэлектрон, будет изменять фазовый сдвиг и амплитуду (будет меняться длина химической связи и координационное число). Соответствующие изменения могут быть использованы для качественного определения содержания водорода.

Анализ EXELFS-спектров (рис. 2б) показывает, что кроме связей, относящихся к гидриду ти-

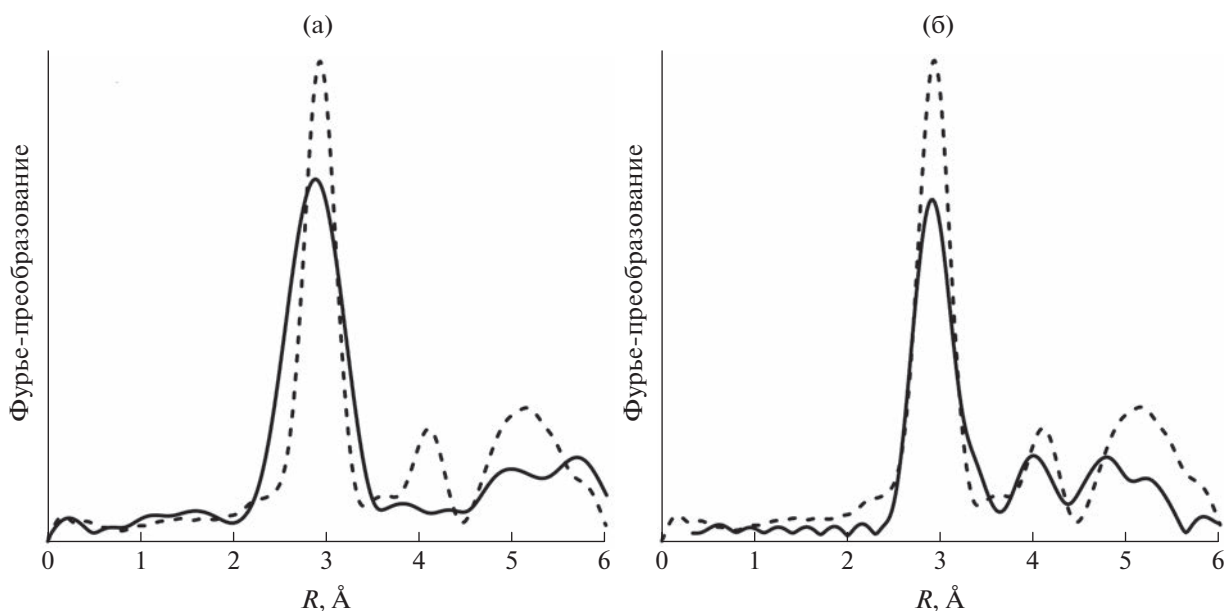


Рис. 1. Фурье-преобразование нормированных осциллирующих частей для титановой фольги по результатам расчета (штриховая линия) и экспериментальным данным (сплошная линия): а – EXAFS; б – EXELFS.

тана, присутствует связь Ti–O. Это может быть связано с глубиной анализа при электронном возбуждении, которая не превышала 5 нм, т.е. анализ проводился в пределах нескольких десятков атомных слоев. Благодаря естественной адсорбции кислорода на поверхности порошка TiH_2 неизбежно образуются оксиды титана [17, 18]. Аналогичная картина окисления поверхностных слоев наблюдается и в случае порошка после механоак-

тивации (рис. 3б). Можно предположить, что отличия параметров локальной атомной структуры, определенных по экспериментальным данным и в результате соответствующих модельных расчетов, связаны с образованием нестехиометрических соединений титана, кислорода и водорода [19].

Анализ EXAFS-спектров порошка после механоактивации (рис. 3а) показывает межатомные расстояния, соответствующие парам атомов Ti–

Таблица 1. Модельные и экспериментальные значения параметров локального атомного окружения титана и углерода (длина химической связи $R (\pm 0.10 \text{ Å})$, координационное число $N (\pm 5\%)$)

Образцы		$R, \text{Å}$			N		
		EXAFS	EXELFS	Модель	EXAFS	EXELFS	Модель
Ti	Ti–Ti	2.86	2.89	2.93	11.9	4.7	12.0
TiH_2	Ti–H/O	–	1.84	1.92	–	2.1	8.0
	Ti–Ti	3.13	2.96	3.15	11.8	8.9	12.0
Порошок после механоактивации	Ti–C/O	1.94	1.78	2.11	8.7	5.9	6.0
	Ti–Ti	2.95	2.94	3.07	2.2	1.7	6.0
	C–C (графит)	–	1.46	1.41	–	1.7	6.0
	C–Ti	–	2.02	2.05	–	5.1	6.0
	C–C	–	3.10	3.06	–	3.6	6.0
Порошок после отжига (Ti_2AlC)	Ti–C	2.15	1.90	2.11	3.2	8.3	6.0
	Ti–Ti	3.03	2.74	3.07	5.7	4.5	6.0
	Ti–Al	4.14	4.17	3.72	6.2	3.4	6.0
	C–C (графит)	–	1.44	1.41	–	5.9	6.0
	C–Ti	–	2.08	2.05	–	3.8	6.0
	C–C	–	3.22	3.06	–	2.4	6.0

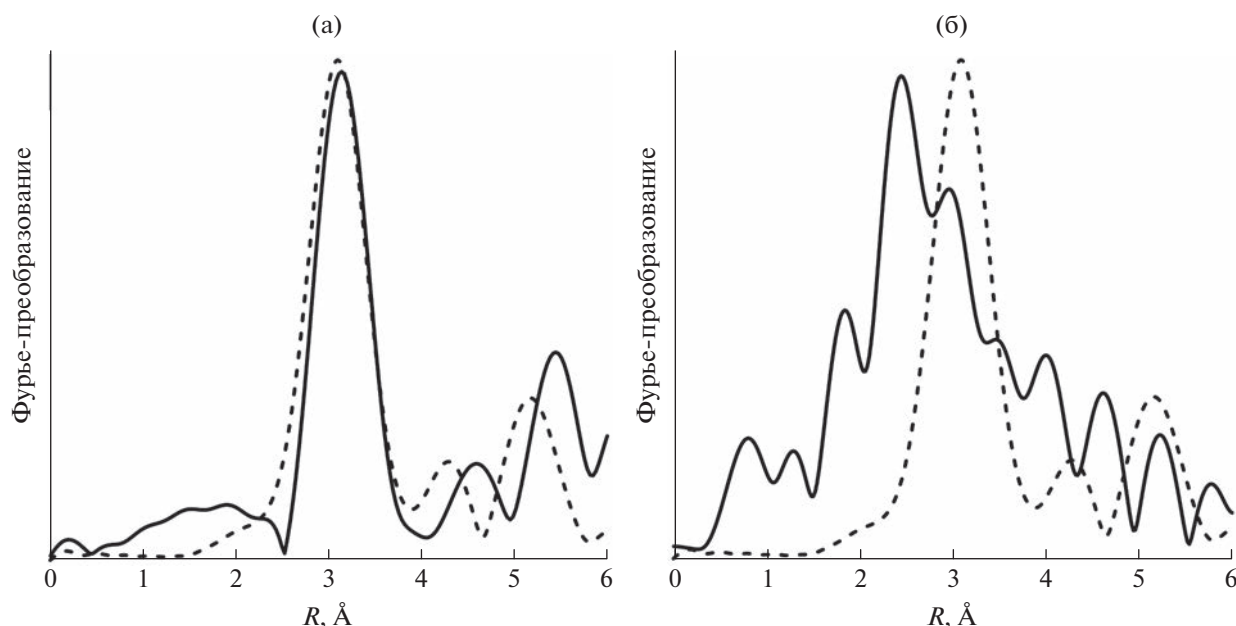


Рис. 2. Фурье-преобразование нормированных осциллирующих частей для порошка гидрида титана по результатам расчета (штриховая линия) и экспериментальным данным (сплошная линия): а – EXAFS (с поправкой на фазовый сдвиг); б – EXELFS.

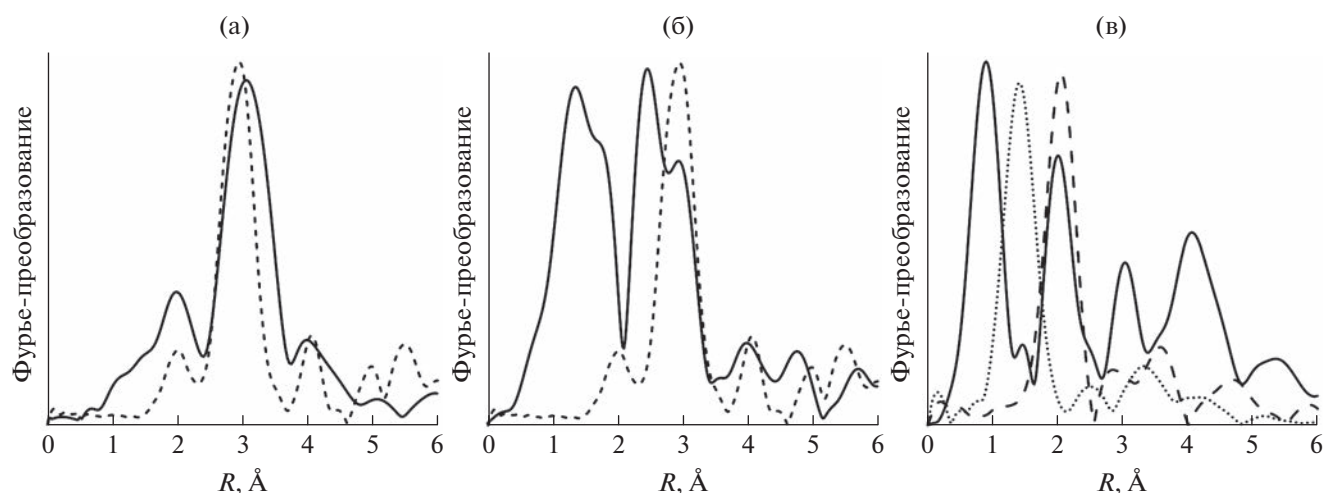


Рис. 3. Фурье-преобразование нормированных осциллирующих частей для порошка после механоактивации по результатам расчета для соединения Ti_2AlC (штриховая линия), графита (пунктирная линия) и экспериментальным данным (сплошная линия): а – EXAFS, K -край поглощения Ti; б – EXELFS, $M_{2,3}$ -край возбуждения Ti; в – EXELFS, K -край возбуждения C.

C, Ti–Ti и Ti–Al. Отличия от соответствующего модельного расчета могут быть связаны с образованием частиц типа Ti–Al–C без образования химических связей между элементами в результате механоактивации [19].

Анализ EXELFS-спектров, полученных при возбуждении K -края поглощения углерода, также позволяет определять параметры связи Ti–C. Амплитуда обратного рассеяния, рассчитанная для процесса возбуждения атома титана, почти в два

раза меньше амплитуды, рассчитанной для атома углерода (рис. 4). То есть вклад в осциллирующую структуру спектров энергетических потерь электронов от рассеяния на атомах углерода будет больше, чем от рассеяния на атомах титана. Это объясняет некоторые различия результатов, полученных по экспериментальным EXELFS-спектрам за $M_{2,3}$ -краем возбуждения титана и K -краем возбуждения углерода (табл. 1).

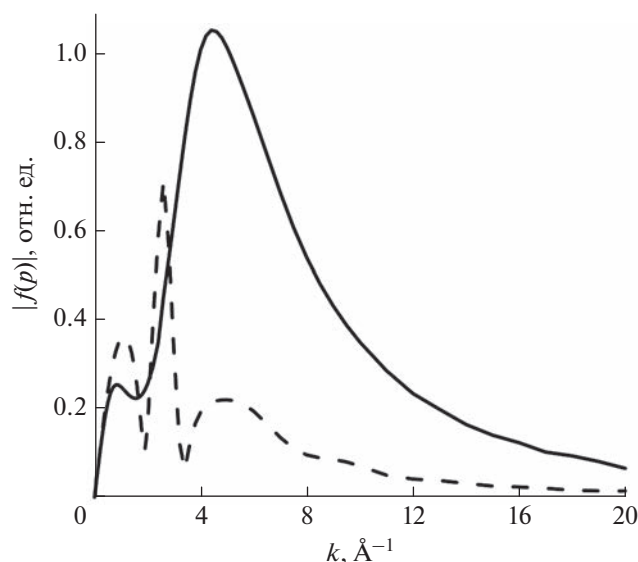


Рис. 4. Амплитуды обратного рассеяния для $M_{2,3}$ -края возбуждения титана (штриховая линия) и K -края возбуждения углерода (сплошная линия).

Результат анализа EXELFS-спектров за K -краем возбуждения углерода представлен на рис. 3в в сравнении с модельными расчетами для графита и соединения Ti_2AlC . Наблюдается хорошее соответствие экспериментальных данных модельным расчетам. Можно отметить, что суперпозиция фурье-образов графита и Ti_2AlC описывает несимметричные пики, являющиеся суммой нескольких межатомных расстояний. Интенсивный пик в области $1 \text{ \AA}$, вероятно, является артефактом обработки экспериментальных данных и не имеет физического смысла.

В результате отжига механоактивированного порошка образуется соединение Ti_2AlC , что подтверждается хорошим соответствием параметров локальной атомной структуры, полученным по данным EXAFS и в результате модельных расчетов (рис. 5а, табл. 1). Анализ EXELFS-спектров за $M_{2,3}$ -краем возбуждения титана также показывает хорошее соответствие модельным расчетам, однако сказывается окисление поверхности соединения Ti_2AlC [20, 21] и образование межатомных связей $Ti-O$ длиной $\sim 2 \text{ \AA}$ (рис. 5б). Анализ EXELFS-спектров за K -краем возбуждения углерода (рис. 5в) показал, что после термического воздействия происходит рост координационных чисел и появляется пик на расстоянии $1.44 \text{ \AA}$, который можно отнести к расстоянию $C-C$ в графите. Это говорит о том, что в результате отжига порошка происходит графитизация углерода.

ВЫВОДЫ

Проведено исследование локальной атомной структуры порошков титана, полученных методом механоактивации с последующим отжигом ($Ti-Al-C$, Ti_2AlC), и реперных образцов (Ti , TiH_2) с помощью EXAFS- и EXELFS-спектроскопии. Анализ локальной атомной структуры гидрида титана показал, что внедрение водорода расширяет кристаллическую решетку — увеличиваются межатомные расстояния во всех координационных сферах по сравнению с расстояниями в металлическом титане. Это изменение наблюдается в EXAFS- и EXELFS-спектрах. Установлено, что после механоактивации происходит уменьшение координационных чисел, что может указывать на образование многофазной системы. Дальнейший отжиг приводит к образованию соединения

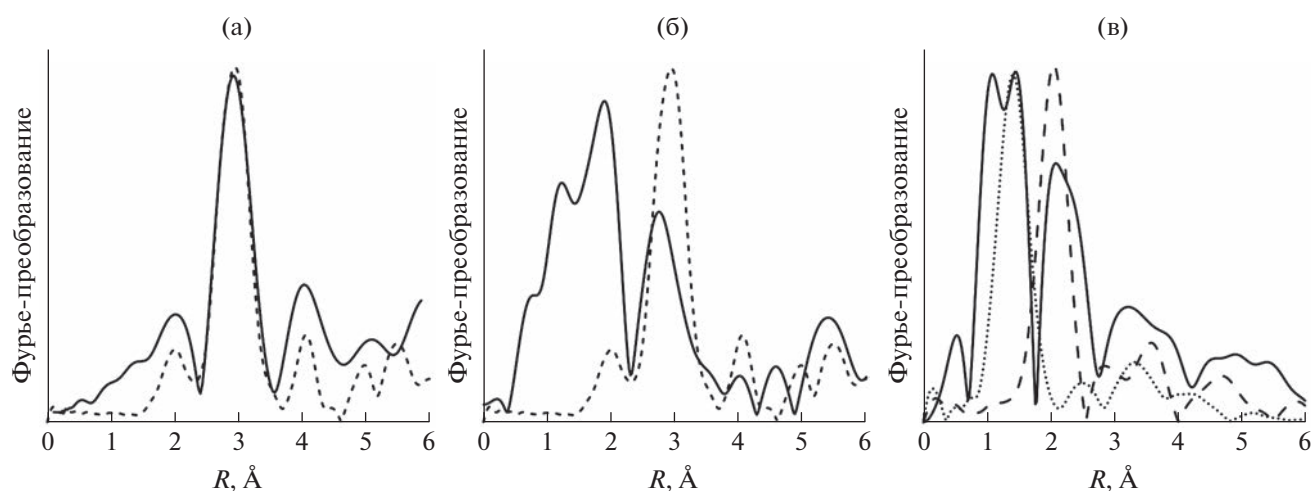


Рис. 5. Фурье-преобразование нормированных осциллирующих частей для порошка после отжига по результатам расчета для соединения Ti_2AlC (штриховая линия), графита (пунктирная линия) и экспериментальным данным (сплошная линия): а — EXAFS, K -край поглощения Ti ; б — EXELFS, $M_{2,3}$ -край возбуждения Ti ; в — EXELFS, K -край возбуждения C .

Ti₂AlC, что подтверждается результатами модельных расчетов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-263). Эксперименты проводились с использованием УНУ “Станция EXAFS спектроскопии”. Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН. В работе использовалось оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sokol M., Natu V., Kota S., Barsoum M.W. // Trends Chem. 2019. V. 1. № 2. P. 210. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.02.016>
2. Barsoum M.W. // Progress Solid State Chem. 2000. V. 28. № 1–4. P. 201. [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6)
3. Smialek J.L. // Metall. Mater. Trans. A. 2018. V. 49. № 3. P. 782. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4346-9>
4. Gonzalez-Julian J., Mauer G., Sebold D., Mack D.E., Vassen R. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 4. P. 2362. <https://doi.org/10.1111/jace.16935>
5. Wang Z., Ma G., Li Z. et al. // Corrosion Sci. 2021. V. 192. P. 109788. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109788>
6. Chirica I.M., Mirea A.G., Neatu S. et al. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. № 35. P. 19589. <https://doi.org/10.1039/D1TA04097A>
7. Sarwar J., Shrouf T., Srinivasa A. et al. // Sol. En. Mater. Sol. Cells. 2018. V. 182. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.03.018>
8. Lakhnik A.M., Kirian I.M., Rud A.D. // Int. J. Hydrogen En. 2022. V. 47. № 11. P. 7274. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.081>
9. Naguib M., Kurtoglu M., Presser V. et al. // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 37. P. 4248. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>
10. Magnuson M., Mattesini M. // Thin Solid Films. 2017. V. 621. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.005>
11. Bakieva O.R., Nemtsova O.M. // J. Electron Spectr. 2018. V. 222. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2017.10.004>
12. Бакиева О.Р., Немцова О.М., Сурнин Д.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 10. С. 53. <https://doi.org/10.7868/S0207352815060049>
13. Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Demakov S.L. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 273. P. 125114. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125114>
14. Кочубей Д.И. EXAFS-спектроскопия в катализе. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1992. 145 с.
15. Klementiev K.V. Code VIPER for Windows (freeware: http://www.desy.de/_klmn/viper.html).
16. Rehr J.J. FEFF Project (<https://feff.phys.washington.edu/feffproject-feff.html>)
17. Wang C., Zhang Y., Wei Y. et al. // Powder Technol. 2016. V. 302. P. 423. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.09.005>
18. Novikova M.B., Ponomarenko A.M. // Metal Sci. Heat Treatment. 2008. V. 50. № 7–8. P. 355. <https://doi.org/10.1007/s11041-008-9072-x>
19. Аверкиев И.К., Бакиева О.Р. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 9. P. 73. <https://doi.org/10.31857/S1028096022050041>
20. Dahlgvist M., Alling B., Abrikosov I.A. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. № 2. P. 024111. <https://doi.org/10.1103/physrevb.81.024111>
21. Nelson J.R., Needs R.J., Pickard C.J. // Phys. Rev. Mater. 2021. V. 5. № 12. P. 123801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.123801>

A Comprehensive Study of the Local Atomic Structure of Promising Ti-Containing Compounds

I. K. Averkiev^{1, *}, O. R. Bakieva¹, V. V. Kriventsov²

¹Udmurt Federal Research Center Ural Branch of the RAS, Izhevsk, 426008 Russia

²Boreskov Institute of Catalysis Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: averkiev1997@mail.ru

A comprehensive study of the local atomic structure of titanium compounds obtained by mechanical activation (Ti–Al–C, Ti₂AlC) and reference samples (Ti, TiH₂) using EXAFS and EXELFS spectroscopy has been carried out. An analysis of the local atomic structure of titanium hydride shows that the presence of hydrogen expands the crystal lattice and leads to a change in the parameters of the local atomic structure. This change is observed both in the EXAFS and EXELFS spectra. It is shown that after mechanical activation, the coordination numbers decrease, which may indicate the formation of a multiphase system. Further annealing leads to the formation of the Ti₂AlC compound, which is confirmed by the results of model calculations.

Keywords: MAX phase, heat treatment, EXELFS spectroscopy, EXAFS spectroscopy, chemical bond length, local atomic structure.