_

Номер 5, 2020

Фрактальные дефекты в кристаллах моногерманидов переходных металлов $Mn_{1-x}Fe_xGe$, синтезированных под давлением	
Е. Г. Яшина, Е. В. Алтынбаев, Л. Н. Фомичева, А. В. Цвященко, С. В. Григорьев	3
Теоретическое моделирование энергии связи и колебательных частот молекул СО на биметаллических наночастицах PtSn	
Ю. В. Русалев, А. А. Терещенко, А. А. Гуда, А. В. Солдатов	9
Синтез и диагностика малых наночастиц золота и палладия на подложке CeO ₂ методом ИК-фурье-спектроскопии	
А. А. Терещенко, В. А. Поляков, А. А. Гуда, А. Н. Булгаков, А. Л. Тарасов, Л. М. Кустов, В. В. Бутова, А. Л. Тригуб, А. В. Солдатов	17
Формирование пленок Zn магнетронным напылением на подложках из стекла, кварца и кремния	
В. А. Полищук, В. В. Томаев, Н. Б. Леонов	31
Влияние температуры отжига и постоянного магнитного поля на распад закаленной бериллиевой бронзы БрБ-2	
Р. Пост, Ю. В. Осинская, Г. Вильде, С. В. Дивинский, А. В. Покоев	36
Перспектива применения различных форм гидроксиапатита для создания биологически активного скаффолда	
Е. А. Богданова, А. Г. Широкова, В. М. Скачков, Н. А. Сабирзянов	45
Рентгеноспектральные исследования атомной и электронной структуры нанокомпозита ПАНИ/Си	
В. А. Шматко, Т. Н. Мясоедова, А. Л. Тригуб, Г. Э. Яловега	51
Особенности повреждения поверхности ванадия при воздействии импульсного лазерного излучения	
И. В. Боровицкая, С. Н. Коршунов, А. Н. Мансурова, А. Б. Михайлова, В. В. Парамонова, Г. Г. Бондаренко, А. И. Гайдар, Е. Е. Казилин	56
Моделирование влияния полевой электронной эмиссии из катода с тонкой диэлектрической пленкой на вольт-амперную характеристику и устойчивость слаботочного газового разряда	
В. И. Кристя, Мьо Ти Ха	63
Резонансные межатомные оже-переходы	
В. И. Гребенников, Т. В. Кузнецова	68
Особенности самоорганизации пленок на основе триглицина под действием паров органических соединений	
А. С. Морозова, С. А. Зиганшина, А. А. Бухараев, М. А. Зиганшин, А. В. Герасимов	73
Длинноволновые осцилляции интенсивности дифракционных отражений электронов высокой энергии от растущей гетероэпитаксиальной пленки, обусловленные квантовым размерным эффектом, с учетом поглошения	
С. М. Шкорняков	82
Зависимость энергетического распределения отраженных ионов от вида атомного потенциала	
А. И. Толмачев, Л. Форлано	89
Влияние имплантации ионов углерода на поверхностные физико-химические свойства полилактида, гидроксиапатита и композита на их основе	
О. А. Лапуть, Д. А. Зуза, И. В. Васенина	93
Исследование непрерывного превращения в аустенитном сплаве 44НХТЮ после отжига	
Н. В. Редькина	103
Рентгеноспектральный микроанализ поверхности статеров фофорса 286/287 г.н.э.: новые данные о технологии серебрения боспорских монет	
М. Г. Абрамзон, Ю. Ю. Ефимова, Н. В. Копцева, М. П. Барышников, И. А. Сапрыкина, Т. Н. Смекалова	107

Contents

No. 5, 2020

On the Nature of Defects in Mr. E. C. Compounds Synthesized under High Dressure	
F G Lashing F V Altyphagy L N Formichaya A V Typyashchanko S V Grigoriay	3
L. O. Iushinu, E. V. Anynouev, E. N. Fomicheva, A. V. Tsvyashchenko, S. V. Orgonev	5
of CO Molecules on Bimetallic PtSn Nanoparticles	
Y. V. Rusalev, A. A. Tereshchenko, A. A. Guda, A. V. Soldatov	9
Synthesis and Characterization of Small Gold and Palladium Nanoparticles on CeO ₂ Substrate by Fourier Transform IR Spectroscopy	
A. A. Tereshchenko, V. A. Polyakov, A. A. Guda, A. N. Bulgakov, A. L. Tarasov, L. M. Kustov, V. V. Butova, A. L. Trigub, A. V. Soldatov	17
Formation of Zn Films by Magnetic Surface on Substructions from Glass, Quartz and Silicon	
V. A. Polishchuk, V. V. Tomaev, N. B. Leonov	31
Influence of Annealing Temperature and Constant Magnetic Field on the Decomposition of Quenched Beryllium Bronze BrB-2	
R. Post, J. V. Osinskaya, G. Wilde, S. V. Divinski, A. V. Pokoev	36
Prospects for Using Different Forms of Hydroxyapatite to Create a Biologically Active Scaffold	
E. A. Bogdanova, A. G. Shirokova, V. M. Skachkov, N. A. Sabirzyanov	45
X-Ray Spectroscopic Studies of the Atomic and Electronic Structure of the Nanocomposite PANI/Cu	
V. A. Shmatko, T. N. Myasoedova, A. L. Trigub, G. E. Yalovega	51
Peculiarities of Vanadium Surface Damage under Pulsed Laser Irradiation	
I. V. Borovitskaya, S. N. Korshunov, A. N. Mansurova, A. B. Mikhailova, V. V. Paramonova, G. G. Bondarenko, A. I. Gaidar, E. E. Kazilin	56
Modeling of Impact of the Field Electron Emission from the Cathode with an Insulating Film on the Voltage-Current Characteristic and Stability of the Low-Current Gas Discharge	
V. I. Kristya, Myo Thi Ha	63
Resonance Interatomic Auger Transitions	
V. I. Grebennikov, T. V. Kuznetsova	68
Features of Self-Organization of Films Based on Triglicin under the Influence of Vapors of Organic Compounds	
A. S. Morozova, S. A. Ziganshina, A. A. Bukharaev, M. A. Ziganshin, A. V. Gerasimov	73
Long-Wave Oscillations of the Intensity of Reflections of High-Energy Electrons from a Growing Heteroepitaxial Film, Caused by a Quantum Size Effect, Taiking into Account the Absorption	
S. M. Shkornvakov	82
Dependence of the Energy Distribution of Backscattered Ions on the Type of Atomic Potential	
A. I. Tolmachev, L. Forlano	89
Effect of Carbon Ion Implantation on Surface Physical and Chemical Properties of Polylactic Acid, Hydroxuapatite and Composite Material Based on Them	
O. A. Laput, D. A. Zuza, I. V. Vasenina	93
Study of Continuous Transformation in Austenic 44NHTYu Alloy after Annealing	
N. V. Redkina	103
X-ray Microanalysis of Surface of the 286/287 AD Staters of Thothorses: New Data on the Silvering Process of the Bosporan Coins	
M. G. Abramzon, Yu. Yu. Efimova, N. V. Koptseva, M. P. Baryshnikov, I. A. Saprykina, T. N. Smekalova	107

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2020, № 5, с. 3–8

УДК 538.9

ФРАКТАЛЬНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ МОНОГЕРМАНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Mn_{1 – x}Fe_xGe, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2020 г. Е. Г. Яшина^{*a, b, c,*} *, Е. В. Алтынбаев^{*a, b, c,*}, Л. Н. Фомичева^{*c*}, А. В. Цвященко^{*c*}, С. В. Григорьев^{*a, b, c*}

^аПетербургский институт ядерной физики, НИЦ "Курчатовский институт", Гатчина, 188300 Россия ^bСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия ^cИнститут физики высоких давлений, Троицк, Москва, 142190 Россия *e-mail: iashina_eg@pnpi.nrcki.ru Поступила в редакцию 20.02.2019 г. После доработки 11.03.2019 г. Принята к публикации 20.03.2019 г.

Исследована мезоструктура моногерманидов переходных металлов $Mn_{1-x}Fe_xGe c x = 0.0-1.0$ методами малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и ультра МУРН. Показано, что при всех концентрациях *x* главным вкладом в интенсивность рассеяния является рассеяние на кристаллитах с резкой границей и размером порядка 1–10 мкм, которое описывается функцией квадрированного лоренциана. Кроме этого, обнаружен дополнительный вклад в интенсивность рассеяния, который является результатом рассеяния на ансамблях дефектов. Наличие этого вклада в интенсивности рассеяния характерно при рассеянии на соединениях с большим содержанием Mn и описывается степенной функцией с показателем n = 3. Дополнительное рассеяние, характерное для соединений, обогащенных Fe, описывается экспоненциальной функцией и, по-видимому, также является частью рассеяния на кристаллитах.

Ключевые слова: малоугловое рассеяние нейтронов, дефекты, фрактальная структура, моногерманиды переходных металлов, синтез под высокими давлением и температурой. **DOI:** 10.31857/S1028096020050209

введение

Одной из основных задач в физике конденсированного состояния является поиск взаимосвязей между изменениями в структуре кристаллов и свойствами материалов. В реальных твердых телах всегда присутствуют дефекты, которые зачастую формируют иерархическую структуру, изменяющуюся в процессе деформирования кристаллов. Эти изменения могут быть классифицированы как пластическая деформация и накопление дефектов. Накопление дефектов включают в себя их зарождение, развитие и взаимодействие на структурных уровнях различного масштаба, а также взаимодействие между этими уровнями. Увеличение плотности дефектов при деформации приводит к тому, что начинают проявляться коллективные свойства: устанавливается когерентная связь (корреляция) в ансамбле дефектов, что повышает энергию системы, а, следовательно, вынуждает ее стремиться к относительному минимуму полной энергии, что формирует дислокационные субструктуры [1]. Установление когерентной связи в ансамбле дефектов одного структурного уровня приводит к автолокализованному образованию, играющему роль исходного структурного элемента на более высоком уровне. Так, хаотические дислокационные структуры могут приводить к клубковым субструктурам, которые, в свою очередь, переходят в ориентированные ячейки. Иногда рассматривают иной сценарий каскадного перехода: разориентированные ячейки – полосовые структуры – субструктуры с непрерывной разориентацией. Формирование дислокационных субструктур отражает признаки самоорганизации дислокационных ансамблей [2]. Следствием установления иерархической соподчиненности структурных переходов является фрактальная структура распределения термодинамического потенциала дислокационного ансамбля в конфигурационном пространстве. Фрактальность системы коренным образом изменяет ее термодинамические и кинетические свойства. Это обусловлено разбиением конфигурационного пространства на множество областей, каждой из которых отвечает свой статистический ансамбль. В результате определение средних производится в два этапа: сначала усреднением по чистому ансамблю данной долины, а затем по ансамблю долин. Данный процесс удобно представить, как движение по узлам иерархического дерева Кейли, отвечающим долинам, к его стволу, причем роль времени играет величина пластической деформации [3, 4].

Кроме того, только в рамках фрактальной идеологии возможно последовательное описание ансамблей дефектов и скоплений микротрещин, в том числе и их пространственной организации. Наблюдение и взаимосвязь самих многомасштабных структур затруднительно, но возможно с помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). МУРН – универсальный и эффективный метод для решения подобных вопросов и широко применяется в исследованиях в области физики конденсированного состояния. В отличие от микроскопии. с помошью методов рассеяния нейтронов анализируется весь объем образца, что делает эти методы совершенно необходимыми для изучения трехмерных объектов. МУРН является одним из наиболее информативных методов изучения строения вещества на надатомных уровнях (от единиц нанометров до десятков микрометров). Из-за отсутствия у нейтрона электрического заряда, метод МУРН является неразрушающим и глубокопроникающим. Исследования с применением МУРН охватывают чрезвычайно широкий класс объектов: от структуры белков и вирусов в биологии, медицине и фармакологии до полимерных нанокомпозитных материалов, эмульсий и микроэмульсий в химии; от несоразмерных магнитных структур и критических флуктуаций при фазовых превращениях в физике конденсированных сред до фрактальных структур гранулированных материалов в материаловедении и металлургии и минералов в геологии [5-14].

Согласно концепции малоуглового рассеяния нейтронов на фрактальном объекте, интенсивность рассеяния нейтронов в зависимости от модуля вектора переданного импульса выражается как

$$I = \frac{A}{\left(1 + (Q\xi)^2\right)^{n/2}},$$
 (1)

где A — амплитуда рассеяния, ξ — корреляционная длина рассеивающего объекта, параметр n отвечает за его фрактальные свойства. При n = 4уравнение (1) дает классический случай рассеяния на нефрактальных трехмерных неоднородностях [7, 8], где рассеивающий объект представляет собой двухфазную систему с распределенными случайным образом частицами различной формы со средним размером ξ в однородном растворе или материале. При 4 > n > 3 уравнение (1) описывает рассеяние на поверхностных фракталах, представляющих собой частицу с плотным нефрактальным ядром, которое окружает фрактальный слой (фрактальная поверхность), при стремлении $n \to 3$ размер плотного ядра уменьшается, и когда n = 3 ядро исчезает, поверхностный фрактал превращается в логарифмический. Далее при 3 > n > 2 логарифмический фрактал переходит в объемный фрактал, который соответствует классическому представлению во фрактальной геометрии о самоподобном объекте, повторяющем свое геометрическое строение при любых масштабах. Размерность Хаусдорфа объемного фрактала D_н совпадает с полученным при рассеянии на нем параметром n в уравнении (1). При n = 2 уравнение (1) соответствует случаю рассеяния на двумерных нефрактальных объектах, иными словами, на плоских частицах со средним размером ξ.

В настоящей работе приведены результаты исследования методом МУРН и ультра МУРН мезоструктуры серии образцов Mn_{1-x}Fe_xGe, выращенных при высоком давлении и высокой температуре. Стоит отметить, что кроме структурного интереса к кристаллам, полученных в экстремальных условиях, интерес к данному соединению высок еще и потому, что моногерманиды переходных металлов с кристаллографической структурой типа В20 обладают уникальными магнитными свойствами [11-15]. Геликоидальный магнитный порядок в этих соединениях, обусловлен сосуществованием сильного изотропного ферромагнитного взаимодействия и антисимметричного взаимодействия Дзялошинского-Мория (модель Бака-Йенсена [16]), вызванного нарушением инверсионной симметрии в расположении атомов в кристалле. Период спиновой спирали в них меняется в зависимости от концентрации перехолного металла от нескольких единиц до нескольких сотен нанометров [17]. Модель Бака-Йенсена хорошо описывает магнитные свойства соединений на основе FeGe [11, 18], однако первопринципные расчеты для описания магнитной структуры соединения MnGe [19, 20] приводят к явному противоречию с экспериментальными данными и, таким образом, не подтверждают применимости модели Бака-Йенсена для соединения MnGe.

Ранее методом малоуглового рассеяния нейтронов исследована мезоструктура соединения $Mn_{1-x}Co_xGe$ в широком диапазоне концентраций x = 0.0-0.95 [10]. Экспериментальные зависимости I(Q), полученные для всего ряда образцов в диапазоне переданных импульсов (6 × × 10^{-2} нм⁻¹ < Q < 2.5 нм⁻¹), описываются степенной зависимостью Q^{-n} с показателем $n = 2.99 \pm 0.02$, который несет информацию о фрактальных свой-

ствах исследуемой системы. Полученная зависимость свидетельствует о том, что в надатомной структуре образцов доминирует ансамбль дефектов, описываемый логарифмической пространственной корреляционной функцией. Интересно отметить, что в изоструктурном соединении FeGe такие дефекты отсутствуют, то есть экспериментальные зависимости интенсивности хорошо описываются выражением Q^{-n} с показателем n = $= 4.1 \pm 0.1$, демонстрирующим наличие кристаллитов с однородным распределением плотности внутри него и резкой границей, характеризующей поверхность. Предполагается, что при нормальном давлении в соединениях Mn_{1-x}Co_xGe дефекты формируют структуру в виде логарифмического фрактала. Такой вид фрактала соответствует особому типу самоподобия с аддитивным законом масштабирования, а не мультипликативным, как в случае объемного фрактала [5, 10].

В настоящей работе исследован ряд твердых растворов Mn_{1 – x}Fe_xGe, синтезированных под давлением, методом МУРН в широком интервале переданных импульсов [10⁻⁴-10⁻¹] Å⁻¹ с целю проследить эволюцию морфологии неоднородностей и дефектов при изменении от концентрации растворов. Показано, что в экспериментах по МУРН на образцах $Mn_{1-x}Fe_xGe$ при всех концентрациях х главный вклад в интенсивность рассеяния дает рассеяние на кристаллитах с резкой и четкой границей и размером порядка 1–10 мкм, которое описывается степенной функцией $I \sim Q^{-n}$ с показателем n = 4. Кроме того, можно выделить вклад, который является результатом рассеяния на ансамблях дефектов, которые характеризуются степенной функцией Q^{-n} с показателем n = 3 и соответствует логарифмической пространственной корреляционной функции дефектов. Это рассеяние особенно заметно для соединений с большой концентрацией Mn.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОД ИХ СИНТЕЗА

Образцы твердых растворов квазибинарного соединения $Mn_{1-x}Fe_xGe$ (с x = 1.0-0.0, с шагом 0.1) с кубической структурой типа B20 были синтезированы при давлении порядка 8 ГПа. Для генерации высокого давления использовались камеры типа "тороид" [21]. Поскольку фазовые диаграммы MnGe и FeGe сильно различаются [22–24], синтез для каждого из смешанных соединений проводился при разных температурах. Для достижения высоких температур использовался косвенный нагрев, который заключается в использовании трубчатого нагревателя NaCl, внутри которого располагается защитный контейнер и смесь исходных компонентов. Смесь плавится пропусканием через нее электрического тока. Мощность, при которой происходит плавление,

фиксируется. Затем смесь остужается до комнатной температуры и происходит кристаллизация образцов. После этого при атмосферном давлении проводился рентгенофазовый анализ (РФА) с целью определения фазового состава образцов. Выбор условий синтеза проводился по результатам РФА путем изменения мощности нагревателя при одном и том же давлении и составе. Процедура синтеза при различных условиях проводилась до тех пор, пока РФА обнаруживал заметное содержание примеси в образце. Следовательно, для каждого состава подбирается свой температурный режим, при котором образец оказывается с максимальным содержанием фазы В20. Синтез образцов моногерманидов переходных металлов является непростой задачей: чтобы получить один образец с подавляющим количеством (около 99%) фазы с кубической структурой типа В20, предварительно проводится по 3-5 процессов синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО МАЛОУГЛОВОМУ РАССЕЯНИЮ НЕЙТРОНОВ НА ОБРАЗЦАХ Mn_{1 - x} Fe_xGe

Эксперимент по МУРН проводился на установке SANS-1 нейтронного центра MLZ. Измерения проводились с длиной волны нейтронов $\lambda = 6$ Å при трех расстояниях детектор-образец (2.2, 8, 20 м) и с длиной волны нейтронов $\lambda = 12 \text{ Å}$ и расстоянием детектор-образец 20 м. Эксперимент по ультра МУРН проводился на установке KWS-3 нейтронного центра MLZ с использованием длины волны нейтронов $\lambda = 12$ Å и расстоянием детектор-образец 10 м с фокусировкой нейтронного пучка уникальным тороидальным зеркалом. Измерения проводили при комнатной температуре при нулевом магнитном поле на образцах $Mn_{1-x}Fe_xGe$ (x = 1, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.25, 0.2, 0.1, 0), которые были растерты в порошок и помещены между двумя циркониевыми стеклами, так, что толщина образца составляла 0.1. Поскольку рассеяние изотропно, двумерные карты интенсивности усреднялись по угловой компоненте, и анализировались одномерные интенсивности рассеяния нейтронов в зависимости от модуля переданного импульса. На рис. 1 изображены интенсивности рассеяния нейтронов в двойном логарифмическом масштабе для всей серии образцов Mn_{1 – x}Fe_xGe. Экспериментальные точки являются комбинированным результатом исследований методами ультра МУРН и МУРН в широком диапазоне переданных импульсов.

В ходе обработки данных было установлено, что интенсивность рассеяния нейтронов состоит из трех вкладов. Первый вклад следует приписать рассеянию на кристаллитах с характерной длиной ξ, которые имеют четкую нефрактальную



Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния от переданного импульса для образцов $Mn_{1-x}Fe_xGe$ (x = 1, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.25, 0.2, 0.1, 0) (открытые символы) и соответствующие им аппроксимирующие кривые (серая линия), описываемые уравнением (1).

границу. Его можно представить в виде функции квадрированного лоренциана:

$$I_1 = \frac{A}{\left(1 + \left(Q\xi\right)^2\right)^2},$$
 (2)

где A — амплитуда рассеяния, ξ — корреляционная длина рассеивающего объекта. Этот вклад является основным при всех концентрациях х. Следует отметить, что асимптотикой уравнения (2) при $Q/\xi \ll 1$ является выражение $I_1 \sim Q^{-n}$ с показателем n = 4, которое использовалось ранее при описании рассеяния на мезоструктуре соединения FeGe в диапазоне переданных импульсов $[5 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2}]$ Å⁻¹ [10]. На рис. 1 на экспериментальные точки зависимостей малоуглового рассеяния для соединений Mn_{1 – x}Fe_xGe наложены аппроксимирующие кривые, задаваемые уравнением (2). Значения параметра ξ в зависимости от концентрации х представлены на рис. 2. Следует отметить, что в данном случае истинное значение параметра ξ искажается за счет наложения прямого пучка нейтронов в ультрамалых углах рассе-



Рис. 2. Зависимость параметра ξ в образцах соединений $Mn_{1-x}Fe_xGe$ от концентрации *x*.

яния. Тем не менее, можно с уверенностью утверждать, что во всех образцах исследуемой серии размеры кристаллитов варьируются в пределах от одного до нескольких микрометров.

Следует отметить, что уравнение (2) неидеально описывает экспериментальные данные, представленные на рис. 1. Дополнительный вклад в интенсивность рассеяния на мезоструктуре $Mn_{1-x}Fe_xGe$ можно выделить, вычитая из экспериментальной зависимости соответствующую ей аппроксимирующую кривую, задаваемую уравнением (2). Разностные кривые представлены на рис. 3, 4.

Видно, что разностная кривая для образца $Mn_{0.2}Fe_{0.8}$ Ge хорошо описывается суммой еще двух вкладов: экспоненциального вклада в диапазоне переданных импульсов $[10^{-3}-10^{-2}]$ Å⁻¹ и кубического вклада в диапазоне $[10^{-2}-10^{-1}]$ Å⁻¹ (рис. 3). Границы диапазонов варьируется для разных *х* (например, рис. 4). При больших концентрациях железа доминирует вклад, описываемый экспоненциальной функцией

$$I_2 = B \times \exp(-Q/\delta), \tag{3}$$

а при больших концентрациях марганца усиливается рассеяние, описываемое кубическим законом:

$$I_3 = C \times Q^{-3} + \text{const.}$$
 (4)

Разностная кривая для образца $Mn_{0.2}Fe_{0.8}$ Ge на рис. 4 хорошо описывается суммой двух этих функций:

$$I_{2,3} = B \times \exp\left(-\frac{Q}{\delta}\right) + C \times Q^{-3} + \text{const.}$$
 (5)

С уменьшением концентрации железа, в интенсивности рассеяния возрастает кубический вклад (уравнение (4)), который максимален для образца MnGe (рис. 4). В этом случае кубический вклад в рассеяние доминирует над экспоненци-



Рис. 3. Разностная кривая для образца $Mn_{0,2}Fe_{0,8}Ge$ (открытые символы) и соответствующая аппроксимирующая кривая, полученная с использованием уравнения (5) (серая линия), которая является суммой кубической функции *1*, экспоненциальной функции *2* и константы, описывающей фон *3*.

альным вкладом настолько, что возможно определение корреляционной длины рассеивающего объекта. В этом случае третий вклад в рассеяние следует описать степенной функцией с учетом размера рассеивателя:

$$I_{\rm 3MnGe} = \frac{C}{\left(1 + \left(Q\zeta\right)^2\right)^{3/2}} + \text{const.}$$
(6)

Кроме того, в диапазоне переданных импульсов меньших, чем 2×10^{-3} Å⁻¹ слабо различим экспоненциальный вклад (уравнение (3)). Возможно, что источником этого вклада являются также кристаллиты, форма которых влияет на рассеяние и незначительно искажает функцию квадрированного лоренциана (уравнение 2). Таким образом, учитывая, во-первых, тот факт, что характерные размеры для вкладов, описываемых уравнениями (2) и (3) близки, во-вторых, что формфакторы имеют одинаковый физический смысл (резкая граница неоднородности), можно сделать вывод о едином источнике рассеяния, обеспечивающем появление этих двух вкладов.

Таким образом, характер интенсивности рассеяния нейтронов на образцах твердых растворов квазибинарного соединения $Mn_{1-x}Fe_xGe$ свидетельствует о том, что рассеяние в основном происходит на кристаллитах с четкой нефрактальной границей и размером в несколько микронов. Однако, внутри кристаллитов присутствует дефектная структура, рассеяние на которой описывается кубическим законом в обратном пространстве и имеет пространственную организацию в виде логарифмического фрактала [5, 9, 10]. Амплитуда



Рис. 4. Разностная кривая для образца MnGe (открытые символы) и соответствующая аппроксимирующая кривая, полученная с использованием уравнения (6) (серая линия), которая является суммой кубической функции, учитывающей конечный размер рассеивателя *1* и константы, описывающей фон *2*.

этого рассеяния растет с увеличением концентрации марганца, а в случае чистого MnGe кроме фрактальной организации ансамбля дефектов определяется и его корреляционная длина $\zeta = 210 \pm 10 \text{ Å}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследования мезоструктуры моногерманидов переходных металлов Mn_{1-x}Fe_xGe в диапазоне концентраций x = 1.0 - 0.0 методом малоуглового рассеяния нейтронов в широком диапазоне переданных импульсов $[2 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-1}]$ Å⁻¹. Обнаружено рассеяние двух типов. Рассеяние на кристаллитах характеризуется суммой квадрированного лоренциана и экспоненциальной функции, а рассеяние на ансамбле дефектов описывается кубическим законом. Отметим, что закон рассеяния Q^{-3} также характерен для рассеяния на дефектах в соединении Mn_{1 – x}Co_xGe [10]. По всей видимости, структура логарифмического фрактала типична для ансамбля дефектов, возникающего при охлаждении кристаллов, стабилизируемых синтезом при высоком давлении.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят за поддержку Российский Научный Фонд (грант № 17-12-01050) и за помощь в проведении экспериментов ответственным за нейтронные станции KWS-3 и SANS-1 В. Wu и А. Heinemann.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hansen N., Kuhlman-Wilsdorf D. // Mter. Sci. Eng. 1986. V. 81. P. 38.
- 2. Наймарк О.Б. // Физ. мезомех. 2003. Т. 6. № 4. С. 45.
- Олемской А.И., Флат А.Я. // УФН. 1993. V. 162. № 12. Р. 1.
- Олемской А.И., Скляр И.А. // УФН. 1992. V. 162. № 6. Р. 29.
- Iashina E.G., Velichko E.V., Filatov M.V., Bouwman W.G., Duif C.P., Brulet A., Grigoriev S.V. // Phys. Rev. E. 2017. V. 96. P. 1.
- Munoz A., Monge M.A., Savoini B., Pareja R., Radulescu A. // Int. J. Refract. Metals. Hard. Mater. 2016. V. 61. P. 173.
- Bahadur J., Melnichenko Y.B., He L., Contescu C.I., Gallego N.C., Carmichael J.R. // Carbon. 2015. V. 95. P. 535.
- Yang R., He Sh., Hu O., Sun M., Hu D., Yi J. // Fuel. 2017. V. 197. P. 91.
- 9. *Яшина Е.Г., Григорьев С.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 9. С. 5.
- Сафиулина И.А., Алтынбаев Е.В., Яшина Е.Г., Неіпетапп А., Фомичева Л.Н., Цвященко А.В., Григорьев С.В. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 4.
- Altynbaev E., Siegfried S.-A., Dyadkin V., Moskvin E., Menzel D., Heinemann A., Dewhurst C., Fomicheva L., Tsvyashchenko A., Grigoriev S. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 174420.
- Altynbaev E.V., Sukhanov A.S., Siegfried S.-A., Dyadkin V.A., Moskvin E.V., Menzel D., Heinemann A., Schrayer A., Fomicheva L.N., Tsvyashchenko A.V., Grigoriev S.V. // J. Surf. Investigation. 2016. V. 10. P. 777.

- Martin N., Deutsch M., Bert F., Andreica D., Amato A., Boni P., De Renzi R., Rossler U.K., Bonville P., Fomicheva L.N., Tsvyashchenko A.V., Mirebeau I. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 174405.
- Altynbaev E., Siegfried S.-A., Moskvin E., Menzel D., Dewhurst C., Heinemann A., Feoktystov A., Fomicheva L., Tsvyashchenko A., Grigoriev S. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 174403.
- Lebech B., Bernhard J., Freltoft T. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 6105.
- 16. Bak P., Jensen M.H. // J. Phys. C. 1980. V. 13. P. L881.
- Grigoriev S.V., Potapova N.M., Siegfried S.-A., Dyadkin V.A., Moskvin E.V., Dmitriev V., Menzel D., Dewhurst C.D., Chernyshov D., Sadykov R.A., Fomicheva L.N., Tsvyashchenko A.V. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 207201.
- Grigoriev S.V., Maleyev S.V., Okorokov A.I., Chetverikov Y.O., Boni P., Georgii R., Pranzas K. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. № 21. P. 214414.
- Koretsune T., Nagaosa N., Arita R. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 13302.
- Gayles J., Freimuth F., Schena T., Lani G., Mavropoulos P., Duine R., Blugel S., Sinova J., Mokrousov Y. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 036602.
- 21. Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V. // High Press. Res. 2004. V. 24. P. 371.
- 22. Arras E., Caliste D., Deutsch T., Lancon F., Pochet P. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. № 17. P. 174103.
- 23. *Tonkov E.I.* // High Pressure Phase Transformations: A Handbook CRC Press, 1992.
- 24. Zhuang Y.H., Chen X., Yan J.L., Li R.F., Ma C.H. // J. Alloys Comp. 2008. V. 465. № 1. P. 216.

On the Nature of Defects in Mn₁₋, Fe, Ge Compounds Synthesized under High Pressure

E. G. Iashina^{1, 2, 3, *}, E. V. Altynbaev^{1, 2, 3}, L. N. Fomicheva³, A. V. Tsvyashchenko³, S. V. Grigoriev^{1, 2, 3}

¹Petersburg Nuclear Physics Institute, National Research Center "Kurchatov Institute", Gatchina, Leningrad oblast, 188300 Russia

²Saint Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

³Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow, 142190 Russia

*e-mail: iashina_eg@pnpi.nrcki.ru

The mesostructured of transition-metal monogermanides $Mn_{1-x}Fe_xGe$ is studied by small-angle neutron scattering (SANS) and ultra SANS in a wide range of concentrations x = 0.0-1.0. It was shown that the main contribution to the scattering intensity for all concentrations x is scattering on crystallites with a sharp boundary and a size of about $1-10 \mu m$, which is described by the square of the Lorentzian function. Furthermore the additional part to the scattering intensity was found. In case of the manganese-rich samples this contribution is well described by a power function Q^{-n} with the exponent n = 3, which correspond to scattering by ensemble of defects. The typical to the iron-rich samples additional contribution to the scattering intensity is described by an exponential function and, apparently, is also part of the scattering on sharp crystallite boundary.

Keywords: small-angle neutron scattering, defects, fractal structure, transition metal monogermanides, synthesis under high pressure and temperature.

УДК 544.478:541.183.183.7

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЧАСТОТ МОЛЕКУЛ СО НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ PtSn

© 2020 г. Ю. В. Русалев^{а, *}, А. А. Терещенко^а, А. А. Гуда^а, А. В. Солдатов^а

^aМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия *e-mail: yuri.rusalev@gmail.com Поступила в редакцию 06.07.2019 г. После доработки 30.08.2019 г.

Принята к публикации 30.08.2019 г.

Адсорбция молекул CO наночастицами Pt и Pt–Sn была изучена с помощью расчетов из первых принципов. Были рассчитаны длины связей Pt–C, C–O, энергия адсорбции и частоты колебаний адсорбированных молекул на поверхности наночастиц в различных позициях. Рассчитанные значения согласуются с экспериментальными данными. Также наблюдалась сегрегация биметаллических наночастиц. Выяснено, что конфигурация наночастицы, в которой атомы платины находятся в ядре, а атомы олова на поверхности, энергетически наиболее выгодна. Было также исследовано влияние атомов Sn вблизи Pt на плотность электронных состояний платины и частоту колебания адсорбированных на ней молекул CO. Установлено, что Sn в первой координационной сфере понижает частоту колебания молекулы CO. Полученные результаты позволят проводить количественную интерпретацию инфракрасных спектров биметаллических наночастиц в ходе каталитической реакции для анализа морфологии их поверхности, построенные карты энергии адсорбции – предсказывать заселенность неэквивалентных позиций адсорбции при разных температурах и давлении газа.

Ключевые слова: катализаторы, наночастицы, платина, олово, окисление СО, адсорбция, теория функционала плотности, расчеты ab initio, молекулы-пробы, монооксид углерода. **DOI:** 10.31857/S1028096020050143

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы платины являются эффективными катализаторами реакций окисления в гетерогенном катализе, а также наиболее эффективными электрокатализаторами, используемыми в топливных элементах с протонообменными мембранами. Тем не менее, два фактора препятствуют их дальнейшему крупномасштабному применению: высокая стоимость и склонность к отравлению остатками СО, содержащимися в газе реформинга [1-3]. Добавление атомов олова в наночастицы платины улучшает их стабильность, сохраняя при этом высокую каталитическую активность. Так, в [4] показано, что структуры типа ядро-оболочка Pt-Sn@Pt более устойчивы к отравлению угарным газом, чем обычные катализаторы на основе чистой Pt. Катализаторы Pt-Sn характеризуются также лучшей активностью, селективностью и устойчивостью к дезактивации по сравнению с аналогичными катализаторами Pt в реакциях гидрирования [5], дегидрирования [6] и окисления этанола, метанола [7] и оксида углерода [8, 9].

Для разработки новых нанокатализаторов необходимо детально понимать структуру поверхности активных фаз, участвующих в реакции, и связь структуры с каталитическими свойствами. При синтезе биметаллических наночастиц могут образовываться различные интерметаллические соединения, например, упорядоченные сплавы Pt₃Sn и PtSn. Начальная форма, размер, отношение Pt/Sn, а значит, и свойства катализатора сильно зависят от методики синтеза наночастиц [10]. Авторы отмечают, что некоторые наночастицы образуют структуры ядро—оболочка, где Sn в основном изначально сегрегируется на поверхности.

Молекулы СО обычно используют в качестве молекулярного зонда при измерении рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) [8, 11] для исследования природы и концентрации фаз на поверхности металлических наночастиц. Исследования проводят непосредственно после синтеза, вовремя и после протекания каталитической реакции для наблюдения перестройки поверхности. Было обнаружено [8, 12], что при взаимодействии наночастиц PtSn с атмосферой O_2 или CO может происходить сегрегация фаз Pt и Sn, а также образовываться оксид олова. В [8] в экспериментах РФЭС было установлено, что в атмосфере водорода Pt и Sn перемешаны случайным образом. Однако при переключении на смесь CO и O_2 атомы Pt и Sn становятся подвижными и образуют домены из металлической платины и оксида олова. Также было установлено, что Pt и Sn остаются в одной наночастице.

Наночастицы чистой Pt и сплава Pt-Sn на подложках были также исследованы с помощью инфракрасной спектроскопии [10, 11, 13-16]. Стоит отметить, что СО адсорбируется только на атомах Pt. В ходе экспериментов было выяснено. что добавление Sn снижает частоту карбонильного пика, соответствующего адсорбции на одном атоме Pt. Также было установлено, что в присутствии Sn нет карбонильных пиков, соответствующих адсорбции между двумя атомами, а при большой степени покрытия слабо изменяется энергия адсорбции, что свидетельствует об уменьшении диполь-дипольного взаимодействия между адсорбированными молекулами СО. Это значит, что атомы Pt на поверхности находятся между атомами Sn, на котором CO не может адсорбироваться. При изменении температуры в атмосфере СО также наблюдается сдвиг пика линейных карбонилов, объясняемый сегрегацией Sn на поверхности наночастиц [11]. Таким образом, поверхность наночастицы PtSn подвергается значительным изменениям, зависящим от температуры и атмосферы во время предварительной обработки, самой реакции и постобработки [17-19].

Существует ряд теоретических работ, описывающих взаимодействие СО со сплавами PtSn [20-24]. Полученные значения энергии адсорбции лежат в интервале 0.6-2 эВ, расстояния Pt-C, С-О равны 1.7–1.9, 1.1–1.2 Å соответственно, частоты колебаний составляют 1950-2100 см⁻¹ в случае линейных карбонилов. Оказалось, что рассчитанные значения зависят от расстояний между адсорбированными молекулами и окружения металлического центра. Описанные выше результаты были получены для периодических структур. Однако на поверхности малых нанокластеров металла присутствует множество неэквивалентных позиций с низкой координацией, учет которых необходим для правильной интерпретации экспериментальных данных, как было показано для нанокластеров чистого палладия [25]. Целью настоящей работы было моделирование из первых

принципов взаимодействия CO с поверхностью биметаллических наночастиц PtSn. С помощью расчетов исследовано влияние окружения олова на частоты колебания молекул CO, адсорбированных на атомах платины, а также изучено равновесное распределение атомов олова на поверхности наночастиц и его влияние на спектр колебаний молекул CO.

МЕТОДЫ

Все расчеты были проведены в рамках теории функционала электронной плотности с помощью программного комплекса VASP 5.4 [26–28] с обменно-корреляционным функционалом PAW-rP-BE [29]. Наночастицы металлов и сплавов размером 55 атомов помещали в центр кубической суперъячейки с ребром 30 Å, что обеспечивало расстояние между соседними наночастицами не менее 15 Å. Размер базиса плоских волн определялся кинетической энергией 400 эВ. Для расчета в обратном пространстве использовали одну k-точку.

Координаты атомов в нанокластере оптимизировали до тех пор, пока разница сил межатомного взаимодействия не уменьшалась до 0.05 эВ/Å. Для расчета колебаний частот молекул СО использовали метод конечных разностей. Рассматривали смещения \pm 0.02 Å по трем направлениям. Замораживали все атомы металла, находящиеся на расстояниях более 3 Å от атома углерода. Энергию адсорбции СО (E_{ads}) вычисляли по формуле:

$$E_{\rm ads} = E_{\rm tot} - N_{\rm CO} E_{\rm CO} - E_{\rm cl},\tag{1}$$

где E_{tot} — это энергия кластера, N_{CO} — количество молекул CO, E_{CO} — энергия молекулы CO, E_{cl} — энергия кластера с учетом дефектов поверхности, вызванных адсорбцией CO. Для того чтобы учесть эти эффекты, по окончании расчета геометрической оптимизации кластера молекулу CO удаляли и рассчитывали равновесную структуру и ее полную энергию без молекулы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве модели наночастиц были использованы 55-атомные кластеры диаметром ~1.1 нм. Рассматривали модели трех видов со стехиометрией $Pt_{43}Sn_{12}$: фрагмент кристалла Pt_3Sn (далее $Pt_{43}Sn_{12}$ /кристалл); модель оболочка—ядро, в которой атомы Pt располагаются в ядре (далее $Pt_{43}Sn_{12}/Pt_{ядро}$); модель оболочка—ядро, в которой атомы олова располагаются в ядре (далее $Pt_{43}Sn_{12}/Sn_{ядро}$). В качестве модельной выбрана структура чистой наночастицы Pt_{55} , содержащей 55 атомов платины. Каждая наночастица имеет





Рис. 1. 55-Атомные нанокластеры Pt_{55} (а) и $Pt_{43}Sn_{12}$: 6 – $Pt_{43}Sn_{12}$ /кристалл; в – $Pt_{43}Sn_{12}$ / Pt_{gdpo} ; г – $Pt_{43}Sn_{12}$ / $Pt_{оболочка}$. Светлые шарики – атомы Pt, темные – атомы Sn. Цифры – значения энергии связи на атом в эВ.



Рис. 2. Расчет полной энергии системы: а – плоскость XZ, в которой производился расчет, серым цветом выделены атомы с координатами (0, 0) и (2.4, -0.2), лежащие в этой плоскости; б – сечение полной энергии системы $Pt_{55}CO_1$ в плоскости XZ, по осям – координаты молекулы CO, черные точки обозначают сетку, по которой перемещалась молекула CO.

грани (100) и (111). Расчет энергии связи после геометрической оптимизации в пересчете на один атом показывает (рис. 1), что самая устойчивая конфигурация биметаллических кластеров это когда атомы олова расположены на поверхности, а платины — внутри.

На поверхности наночастицы Pt₅₅ было построено сечение полной энергии при различных положениях адсорбированной молекулы CO (рис. 2). Молекула CO перемещалась по сетке из 254 точек в плоскости над поверхностью наночастицы. В каждой точке рассчитывали полную энергию системы. На рис. 2 изображена карта энергии. На этой карте наблюдаются два минимума полной энергии системы с координатами (0, 1.8) и (1.5, 1.35), которые соответствуют адсорбции на одном атоме Pt (линейный карбонил) и между двух атомов Pt (позиция "мостик"). Первый минимум энергии более доступен при адсорбции молекулы CO из газовой фазы, так как он находится выше над поверхностью наночастицы. Второй минимум будет занят при больших степенях покрытия, так как он менее доступен для молекул в газе, и молекуле CO требуется преодолеть потенциальный барьер, чтобы его занять.



Рис. 3. 55-атомные нанокластеры Pt_{55} (а) и $Pt_{54}Sn_1$ с различным расположением атома Sn и одной молекулой CO в центре поверхности (100): 6 – $Pt_{54}Sn_{1$ угол; в – $Pt_{54}Sn_{1}$ снизу; г – $Pt_{54}Sn_{1$ край.

В центр поверхности (100) оптимизированного кластера Pt₅₅ была помещена одна молекула СО (рис. 3а) в позиции линейной адсорбции на одном атоме Pt. Для нее была проведена геометрическая оптимизация и рассчитана частота колебаний. Для того чтобы смоделировать влияние Sn в окружении Pt на частоту и энергию адсорбции молекулы СО, были созданы следующие три модели кластеров: Pt₅₄Sn_{1угол}, Pt₅₄Sn_{1снизу}, Pt₅₄Sn_{1край} (рис. 3б-3г). В этих моделях атом Pt в первой, второй и третьей координационной сферах с адсорбированной молекулой СО заменен на атом Sn. Длины связей Pt–C, C–O, энергия адсорбции (E_{ads}) и частота колебаний молекулы СО в зависимости от расстояния Pt-Sn приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что при введении атома Sn длины связей Pt-C, C-O остаются практически неизменными и равны 1.81 и 1.17 Å соответственно. В зависимости от расположения атома Sn частота и энергия адсорбции молекулы СО могут как увеличиваться, так и уменьшаться относительно чистой Pt. В экспериментальных ИК-фурье-спектрах [11] частота колебаний связи С-О на катализаторе Pt-Sn ниже, чем на чистой Pt.

Это позволяет предположить, что Sn находится в первой координационной сфере Pt. В окружении Sn меняется плотность *d*-состояний Pt, что влияет на энергию адсорбции CO. Плотность *d*-состояний (рис. 4) поверхностных атомов Pt уменьшается у поверхности Ферми, центр *d*-зоны удаляется от нее, что соответствует снижению энергии связи [24]. Из табл. 1 видно, что Sn в первой координационной сфере снижает энергию адсорбции, что согласуется с экспериментальными данными [11].

Дальнейшее моделирование адсорбции СО проведено для трех различных моделей наночастиц. На каждую из трех наночастиц $Pt_{43}Sn_{12}/$ кристалл, $Pt_{43}Sn_{12}/Pt_{ядро}$, $Pt_{43}Sn_{12}/Sn_{ядро}$ была посажена одна молекула СО в различные позиции. Результаты расчетов длин связей Pt–C, C–O, энергии адсорбции и частот колебаний приведены в табл. 2. На данном кластере возможны три различные координации молекулы СО: линейная – адсорбция на одном атоме Pt, "мостик" – адсорбция между двумя атомами Pt, "ямка" – адсорбция между тремя и более атомами Pt (рис. 5). В присутствии Sn в случае первой и третьей

Структура	Pt–Sn, Å	Pt–C, Å	С–О, Å	$E_{\rm ads}$, эВ	V _{CO} , см ⁻¹
Pt ₄₄ Sn _{1край}	3.02	1.82	1.17	-2.10	2011.03
Pt ₄₄ Sn _{1снизу}	3.35	1.81	1.17	-2.08	2026.08
$Pt_{44}Sn_{1yroл}$	3.98	1.81	1.17	-2.25	2028.09
Pt ₅₅	_	1.81	1.17	-2.20	2023.21

Таблица 1. Длины связей Pt–C, C–O, энергия адсорбции (E_{ads}) и частота колебаний молекул CO (ν) в зависимости от расстояния Pt–Sn, рассчитанные для моделей Pt₅₅, Pt₄₄Sn_{1угол}, Pt₄₄Sn_{1снизу}, Pt₄₄Sn_{1край} (рис. 3)



Рис. 4. Плотность *d*-состояний атома Pt, на котором адсорбирована молекула CO: а – Pt₅₅ (сплошная линия) и Pt₄₄Sn_{1край} (штриховая линия); б – Pt₅₅ (сплошная линия) и Pt₄₄Sn_{1снизу} (штриховая линия); в – Pt₅₅ (сплошная линия) и Pt₄₄Sn_{1угол} (штриховая линия).

структур наблюдается изменение начальной координации молекулы СО. Из позиций "мостик" и "ямка" она стремится перейти в линейное положение. Такое поведение наблюдается и в экспериментальных ИК-фурье-спектрах [13] – исчезают пики, соответствующие молекуле СО, адсорбированной между двух и более атомов.

Расчеты показывают, что зависимость энергии адсорбции от частоты колебаний молекулы СО нелинейная, однако наблюдается кластеризация рассчитанных значений. Так, на рис. 6а изображены частоты в зависимости от координации СО. Хорошо видно, что группа линейных карбонилов занимает диапазон 1970-2025 см⁻¹, частоты мостиковых карбонилов в основном находятся в диапазоне 1810–1830 см⁻¹, а карбонилов в ямке – в интервале 1680—1780 см⁻¹. На рис. 6б изображена энергия адсорбции в зависимости от координации СО. Рассчитанные значения энергии алсорбции в основном лежат в диапазоне 1.6-2.4 эВ и не зависят от координации СО. Из рис. 6в видно, что две точки линейных карбонилов выбиваются из общего тренда, их энергия адсорбции ~0.5 эВ. В этих расчетах сильно изменилась начальная структура кластера при добавлении СО. Произошла сегрегация олова на поверхности, поэтому молекулы СО в этих двух случаях слабо адсорбированы. Помимо этого, наблюдается снижение частоты колебаний линейных карбонилов на кластерах со Sn по сравнению с Pt₅₅. Максимальная разница между кластером со Sn и без него составляет 49 см⁻¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были рассчитаны энергия адсорбции молекул СО, длины связей Pt-C, C-O, частоты колебаний связи С-О на поверхности моно- и биметаллических наночастиц Pt и PtSn. Рассчитанные значения для чистой платины хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными. В случае биметаллических наночастиц было обнаружено, что в присутствии Sn частота колебания молекулы СО на кластере Рt может снижаться максимум на 49 см⁻¹. Частоты колебания молекул СО зависят от окружения атомов Pt, на которых они адсорбированы. Моделирование влияния Sn в окружении Pt показало, что частота уменьшается на 12 см⁻¹, когда Sn находится в первой координационной сфере. Также Sn снижает энергию связи на 0.1 эВ, при этом изменяются *d*-состояния Pt. Молекула CO слабее связана с наночастицей и может легко взаимодействовать с другими адсорбированными группам. Моделирование различных конфигураций

№ структуры	Начальная	Конечная	Pt–C, Å	С–О, Å	$E_{\rm ads}, \Im { m B}$	v _{со} , см ⁻¹
	координация	координация				
1.1	Мостик	Линейная	1.86	1.17	-2.17	1981.75
1.2	Мостик	Мостик	2.03	1.19	-1.75	1813.15
1.3	Мостик	Линейная	1.85	1.17	-1.93	1995.44
1.4	Мостик	Мостик	1.96	1.19	-2.15	1826.49
1.5	Линейная	Линейная	1.86	1.17	-1.68	1974.16
1.6	Линейная	Линейная	1.87	1.17	-2.14	1997.76
1.7	Мостик	Мостик	1.99	1.19	-2.04	1810.86
1.8	Мостик	Линейная	1.87	1.17	-2.13	1985.72
1.9	Ямка	Ямка	2.05	1.21	-1.88	1684.64
1.10	Ямка	Линейная	1.86	1.17	-2.17	1983.53
1.11	Ямка	Ямка	2.1	1.20	-1.77	1720.37
1.12	Ямка	Мостик	2.03	1.19	-1.76	1811.14
1.13	Линейная	Линейная	1.85	1.17	-2.02	1992.41
1.14	Линейная	Линейная	1.83	1.17	-2.14	2016.77
1.15	Линейная	Линейная	1.86	1.17	-2.17	1981.82
2.1	Мостик	Мостик	1.96	1.19	-2.52	1822.27
2.2	Мостик	Мостик	2.08	1.21	-1.94	1687.95
2.3	Линейная	Линейная	1.85	1.17	-2.33	2006.75
2.4	Мостик	Мостик	1.98	1.19	-2.15	1811.44
2.5	Линейная	Линейная	1.83	1.17	-2.22	2003.2
2.6	Ямка	Ямка	1.94	1.20	-2.03	1776.35
2.7	Ямка	Ямка	2.14	1.20	-1.43	1730.35
2.8	Линейная	Линейная	1.81	1.17	-2.20	2023.21
3.2	Мостик	Линейная	1.85	1.17	-1.74	1992.19
3.3	Мостик	Линейная	1.86	1.17	-2.19	1982.13
3.4	Мостик	Линейная	1.85	1.17	-2.10	1985.84
3.8	Линейная	Линейная	1.86	1.17	-2.23	1999.31
3.12	Ямка	Мостик	2.03	1.19	-2.00	1819.24
3.13	Ямка	Мостик	2.03	1.19	-1.93	1826.03
3.14	Ямка	Линейная	1.85	1.17	-0.69	1982.97
3.17	Линейная	Линейная	1.83	1.17	-2.34	2007.45
3.18	Линейная	Линейная	1.84	1.17	-1.76	1998.57
3.19	Линейная	Линейная	1.86	1.17	-2.20	1983.22
4.2	Мостик	Мостик	2.03	1.19	-1.73	1826.57
4.6	Ямка	Ямка	2.08	1.21	-1.78	1722.51
4.8	Линейная	Линейная	1.81	1.17	-0.56	1997.23

Таблица 2. Координация молекулы СО до и после геометрической оптимизации, длины связей Pt–C, C–O, энергия адсорбции и частоты колебаний молекул СО на поверхностях различных кластеров

Примечание. Структуры 1.1–1.15 соответствуют молекуле СО в различных позициях кластера Pt₄₃Sn₁₂/кристалл, 2.1–2.8 – Pt₅₅, 3.2–3.19 – Pt₄₃Sn₁₂/Pt_{ядро}, 4.2–4.8 – Pt₄₃Sn₁₂/Pt_{оболочка}.



Рис. 5. Иллюстрация различных координаций молекулы СО на кластере: а – линейная; б – мостик; в – ямка.



Рис. 6. Зависимость от координации: а – частоты колебания молекулы CO; б – энергии адсорбции. Зависимость от частоты колебаний молекулы CO энергии адсорбции (цвет обозначает координацию CO, символ – кластер) (в).

биметаллических наночастиц показало, что энергетически выгодными являются частицы со структурой, в которой атомы платины располагаются в ядре, а олова — на поверхности. Этот факт хорошо согласуется с экспериментальным наблюдением сегрегации Sn на поверхности наночастиц.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-72-10245).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Crabb E. M., Marshall R., Thompsett D. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 12. P. 4440. https://doi.org/10.1149/1.1394083
- Kim H. T., Yoo J. S., Joh H.-I. et al. // Int. J. Hydrogen En. 2011. V. 36. № 2. P. 1606. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.10.075
- Lim D.-H., Lee W.-D., Choi D.-H. et al. // Appl. Catal. B. 2010. V. 94. № 1. P. 85. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.10.024
- 4. *Liu Z., Jackson G.S., Eichhorn B.W.* // Ang. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 18. P. 3173. https://doi.org/10.1002/anie.200907019
- 5. *Merlo A.B., Vetere V., Ruggera J.F. et al.* // Catal. Commun. 2009. V. 10. № 13. P. 1665. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.05.005
- Burch R., Garla L.C. // J. Catal. 1981. V. 71. № 2. P. 360. https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90239-6
- Neto A.O., Dias R.R., Tusi M.M. et al. // J. Power Sources. 2007. V. 166. № 1. P. 87. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.088
- Michalak W.D., Krier J.M., Alayoglu S. et al. // J. Catal. 2014. V. 312. P. 17. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.005
- 9. *Schubert M.M., Kahlich M.J., Feldmeyer G. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. № 6. P. 1123. https://doi.org/10.1039/B008062O
- Wang X., Altmann L., Stöver J. et al. // Chem. Maters. 2013. V. 25. № 8. P. 1400. https://doi.org/10.1021/cm302077w
- Moscu A., Schuurman Y., Veyre L. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 62. P. 8590. https://doi.org/10.1039/C4CC03208J
- 12. *Uemura Y., Inada Y., Bando K.K. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 13. P. 5823. https://doi.org/10.1021/jp111286b
- Arrahli A., Kherbeche A., Bianchi D. // Res. Chem. Intermediates. 2019. V. 45. № 3. P. 1421. https://doi.org/10.1007/s11164-018-3686-4
- Arteaga G.J., Anderson J.A., Rochester C.H. // J. Catal. 1999. V. 184. № 1. P. 268. https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2433
- De Ménorval L.-C., Chaqroune A., Coq B. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Transac. 1997. V. 93. № 20. P. 3715. https://doi.org/10.1039/A702174G
- Passos F.B., Schmal M., Vannice M.A. // J. Catal. 1996.
 V. 160. № 1. P. 106. https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0128

- 17. *Renzas J.R., Huang W., Zhang Y. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 7. P. 2556. https://doi.org/10.1039/C0CP01858A
- Tao F., Grass M.E., Zhang Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 25. P. 8697. https://doi.org/10.1021/ja101502t
- Zheng F., Alayoglu S., Pushkarev V.V. et al. // Catal. Today. 2012. V. 182. № 1. P. 54. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.009
- 20. *Liao M.-S., Cabrera C.R., Ishikawa Y. //* Surf. Sci. 2000. V. 445. № 2. P. 267. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)01075-4
- 21. Oka T., Mizuseki H., Kawazoe Y. // Mater. Transac. 2007. V. 48. № 7. P. 1907. https://doi.org/10.2320/matertrans.N-MRA2007858
- 22. *Shubina T.E., Koper M.T.M.* // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. № 22. P. 3621. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00332-8
- 23. Sümer A., Aksoylu A.E. // Surf. Sci. 2008. V. 602. № 9. P. 1636.

https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.02.035

- 24. *Wang X., Li X., Liao S. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2018. V. 149. № P. 107. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.03.014
- Zeinalipour-Yazdi C.D., Willock D.J., Thomas L. et al. // Surf. Sci. 2016. V. 646. P. 210. https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.07.014
- 26. Kresse G., Furthmüller J. // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. № 1. P. 15. https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0
- Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11169. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169
- 28. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 1. P. 558. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558
- Hammer B., Hansen L.B., Nørskov J.K. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 11. P. 7413. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7413

Theoretical Modelling of Adsorption Energies and Streching Frequencies of CO Molecules on Bimetallic PtSn Nanoparticles

Y. V. Rusalev^{1, *}, A. A. Tereshchenko¹, A. A. Guda¹, A. V. Soldatov¹

¹Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia *e-mail: yuri.rusalev@gmail.com

Adsorption of CO molecules by Pt and Pt–Sn nanoparticles was studied using ab initio calculations. The Pt– C and C–O bond lengths, adsorption energy and stretching frequencies of adsorbed molecules on the surface of nanoparticles at different sites were calculated. Calculated values are in a good agreement with experimental data. The segregation of bimetallic nanoparticles was also observed. The configuration of a nanoparticle in which platinum atoms were in the nucleus and tin atoms on the surface was found to be energetically most favorable. The influence of Sn atoms near Pt on the density of electronic states of platinum and the stretching frequency of adsorbed CO molecules was also studied. Sn in the first coordination sphere was found to decrease the CO stretching frequency. The results obtained will allow a quantitative interpretation of the infrared spectra of bimetallic nanoparticles during the catalytic reaction to analyze the surface morphology; constructed adsorption energy maps will make it possible to predict the occupancy of nonequivalent adsorption sites at different temperatures and gas pressures.

Keywords: catalysts, nanoparticles, platinum, tin, CO oxidation, adsorption, density functional theory, ab initio calculations, probing molecules, carbon monoxide. УДК 544.478:543.421.424:544.723

СИНТЕЗ И ДИАГНОСТИКА МАЛЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ НА ПОДЛОЖКЕ CeO₂ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2020 г. А. А. Терещенко^{*a*, *}, В. А. Поляков^{*a*, *b*}, А. А. Гуда^{*a*, **}, А. Н. Булгаков^{*a*}, А. Л. Тарасов^{*c*}, Л. М. Кустов^{*c*}, В. В. Бутова^{*a*, *b*}, А. Л. Тригуб^{*d*}, А. В. Солдатов^{*a*}

^а Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия ^bЮжный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, 344006 Россия ^cИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского, Российская академия наук, Mockва, 119991 Россия ^dНациональный исследовательский центр "Курчатовский институт", Mockва, 123182 Россия *e-mail: tereshch1@gmail.com **e-mail: guda_sasha@mail.ru Поступила в редакцию 29.07.2019 г. После доработки 28.09.2019 г.

Приводятся результаты синтеза и характеризации наночастиц палладия (Pd/CeO₂), золота (Au/CeO₂) и биметаллического образца (PdAu/CeO₂), полученных методом пропитки, модифицированной тетраэтиленпентамином поверхности диоксида церия с последующим восстановлением в потоке H_2/Ar . Образовавшиеся частицы, характеризуются высокой степенью дисперсии, однако их малые размеры усложняют анализ традиционными методами, такими как просвечивающая электронная микроскопия и рентгеновская порошковая дифракция. Для исследования размеров и морфологии наночастиц и подложки использовали инфракрасную фурье-спектроскопию диффузного отражения в сочетании с молекулами-пробами CO. По соотношению интенсивностей полос, относящихся к мостиковым и линейным карбонилам на центрах палладия, было подтверждено наличие высокодисперсных наночастиц в случае монометаллического образца и наночастиц большего размера в случае биметаллического образца. Полученные материалы продемонстрировали высокую каталитическую активность и стабильность: полная конверсия CO в случае Pd/CeO₂ была достигнута примерно при 50°C. Зафиксировано, что каталитическая активность образцов убывала в ряду Pd/CeO₂–Au/CeO₂–PdAu/CeO₂, что свидетельствует об отсутствии синергетического эффекта в случае биметаллического образца.

Ключевые слова: катализаторы, наночастицы, палладий, золото, подложка из диоксида церия, тетраэтиленпентамин, окисление СО, адсорбция, инфракрасная фурье-спектроскопия диффузного отражения, молекулы-пробы, монооксид углерода.

DOI: 10.31857/S1028096020050180

введение

Нанокластеры на основе благородных металлов являются известными катализаторами различных реакций гидрирования и окисления, в частности окисления СО. Был предпринят ряд попыток [1–8] синтезировать катализатор на основе наночастиц палладия и/или золота на различных подложках, проявляющий высокую активность при низких температурах. Известно, что каталитическая активность наночастиц зависит от их размера и формы [9], материала подложки [10], функционализации [11] и состава [12], причем важнейшими факторами повышенной каталитической активности наночастиц являются их высокая дисперсность и равномерное распределение по поверхности подложки [13]. Один из способов достижения этого — использование матричных поверхностей в качестве подложек, модифицированных, например, описанным в [14] методом осаждения палладия на подложку SiO₂. Силикагель синтезировали *in situ* с одновременной модификацией поверхности путем введения в систему 3-аминопропилтриэтоксисилана. Восстановление солей-прекурсоров проводили с помощью водного раствора борогидрида натрия. При использовании модифицированного силикагеля были получены наночастицы палладия размером 1.5–2 нм. В случае немодифицированной поверхности размер частиц оказался значительно больше (4–5 нм). Авторы связывают этот факт с более сильным взаимодействием ионов палладия с модифицированной поверхностью.

Авторы [15] использовали мезопористый углерод FDU-15 в качестве матрицы, поверхность которой была модифицирована двумя различными методами: нагревом в потоке газообразного аммиака (аммонолиз) и обработкой подложки меламином при нагревании. Восстановление солей-прекурсоров проводили с использованием борогидрида натрия. Наиболее мелкие частицы палладия были получены методом аммонолиза, а их размер варьировался от 1 до 3 нм. При использовании меламина сформировались наночастицы размером 3-4 нм.

Также для синтеза ультрамалых биметаллических наночастиц различного состава (Pt-Pd. Pd-Co, Pd-Cu, Cu-Ni и других) применяли метод электростатической адсорбции. Заряженные ионы прекурсоров металлов эффективно адсорбировались на противоположно заряженных поверхностях путем регулирования рН относительно точки нулевого заряда поверхности [16]. Силикагель пропитывали аммиачными комплексами солей-прекурсоров (хлорид гексааминникеля(II), нитрат тетрааминмеди(II), хлорид гексааминкобальта(III), гидроксид тетрааминплатины(II), хлорид тетрааминпалладия(II)). Затем полученные материалы были обработаны в токе водорода при 400°C, и в результате были получены биметаллические кластеры размером 1–1.5 нм.

Авторы [17] описали метод, согласно которому наночастицы палладия, покрытые поливинилпирролидоном или гидроксиполиамидамином, были введены в реакцию для образования in situ силикагеля из триэтоксисилана и 1,2-бис(триэтоксисилил)этана. Этот подход был использован для получения наночастиц палладия размером 1-4 нм. Также упомянуто несколько методов модификации поверхности диоксида церия, которые можно разделить на *in situ* и постсинтетические. В частности, к первому типу относится методика, описанная в [18], где молекулы-модификаторы (бромид гексадецилтриметиламмония, бромид цетилпиридиния и другие) были введены на стадии образования диоксида церия. В данном случае такие катионные модификаторы были выбраны из-за анионной функции промежуточного продукта окисления ионов Се³⁺ – гидроксида церия. Постсинтетические модификации описаны в [19, 20]. В [19] предварительно синтезированный диоксид церия обрабатывали раствором азотной кислоты. Была получена поверхность наночастиц, содержащая нитрогруппы. В [20] описывается способ аммонолиза пленки CeO₂ при различных температурах, в результате которого атомы азота заменяют поверхностные атомы кислорода наночастиц.

В [21] авторы использовали два метода синтеза наночастиц золота на диоксиде церия. Первый метод - соосаждение in situ путем смешивания водных растворов тетрахлорзолотоводородной кислоты и нитрата церия-аммония. После этого рН раствора доводили до 8, полученный осадок собирали и прокаливали при 400°С. Второй – метод пропитки готовой подложки. Золотосодержащую кислоту осаждали на уже готовую и прокаленную подложку СеО₂. Образец, полученный методом соосаждения, содержал более крупные наночастицы золота ~8 нм. Материал, полученный методом пропитки, содержал частицы золота размером менее 5 нм. Авторы связывают этот эффект с процессом кальцинирования, при котором мелкие частицы спекаются в более крупные агломераты. Полученные материалы были исследованы как катализаторы конверсии смеси СО/Н₂О.

Авторы [3] проводили синтез наночастиц палладия и золота на различных подложках методом пропитки и восстановления в полиэтиленгликоле под действием микроволнового излучения. В данном случае полиэтиленгликоль выступает в роли эффективного поглотителя микроволнового излучения за счет своей высокой диэлектрической проницаемости. В процессе быстрого и равномерного нагрева образуется пересыщенный раствор металла. Чем выше перенасыщение, тем выше скорость нуклеации и тем меньше критические размеры ядер, необходимые для преодоления барьера нуклеации. Кроме того, быстрый нагрев микроволновым излучением обеспечивает равномерную температуру и необходимые величины концентрации ионов для зарождения и роста.

В [1] описан синтез катализатора Au/CeO₂ методом пропитки готовой подложки в сверхкритических условиях. В результате образовались кластеры золота размером 1-10 нм. Также стоит отметить еще один метод получения подобных материалов. В [2] описан способ синтеза наночастиц палладия, золота и их биметаллических кластеров на подложке из диоксида церия методом лазерного испарения и контролируемой конденсации. Данный метод не подразумевает проведение химических превращений материалов, а основан на процессе испарения/конденсации готовых порошков металлов и их оксидов. Были получены наночастицы палладия и золота размером 5-10 нм. Материалы показали высокую каталитическую активность в реакции окисления СО.

В настоящем исследовании представлены результаты синтеза наночастиц палладия, золота и их биметаллического соединения на модифицированной поверхности диоксида церия. Данный материал представляет собой активную подложку, способную поставлять кислород из кристаллической решетки для облегчения реакций окисления [22]. Наночастицы диоксида церия обрабатывали водным раствором тетраэтиленпентамина (ТЭПА), содержащим в своем составе первичные и вторичные аминогруппы. Полученная поверхность обладает электронно-донорными свойствами и лучше сорбирует положительно заряженные ионы благородных металлов.

В качестве прекурсора палладия был выбран хлорид тетраамминпалладия(II). Этот выбор был сделан по двум причинам: во-первых, аммиачные комплексные соли благородных металлов хорошо растворимы в воде и не подвергаются гидролизу, в отличие от некомплексных хлоридов; во-вторых, аммиачные комплексы имеют более высокое сродство к аминогруппам. Эти факторы способствуют эффективной адсорбции ионов благородных металлов на поверхности, в то время как большое количество центров нуклеации приводит к уменьшению размеров, получаемых наночастии. В отличие от прекурсора паллалия в качестве прекурсора золота был выбран комплексный анионный хлорид – тетрахлораурат(III) натрия. Данный выбор продиктован нестабильностью катионных аммиачных комплексов золота(III) в водной среде, а тетрахлораурат-ион весьма стабилен и не подвергается гидролизу даже при повышенных температурах.

Основные методы, которые обычно применяют для характеризации благородных металлов, такие как рентгеновская порошковая дифракция и просвечивающая электронная микроскопия, имеют некоторые ограничения при исследовании наночастиц на подложках с высоким зарядовым числом, что характерно для диоксида церия (низкий *Z*-контраст). В работе показано, что инфракрасная (ИК) фурье-спектроскопия с использованием СО в качестве молекул-проб [23–25] является эффективной методикой для характеризации подобных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для приготовления подложек и катализаторов брали реактивы: церия(III) нитрат гексагидрат 99.5% (Alfa Aesar); палладия(II) хлорид 99.999% (Alfa Aesar); натрия тетрахлораурат(III) дигидрат 99.99% (Alfa Aesar); аммония гидроксид 28–30% NH₃ (Alfa Aesar); тетраэтиленпентамина пентагидрохлорид (ТЭПАПГХ) 98% (Alfa Aesar); натрия хлорид 99% (Alfa Aesar); натрия карбонат безводный 99.5% (Alfa Aesar); серебро азотнокислое 99.9995% (Alfa Aesar); метанол был использован без дополнительной очистки (J.T. Baker Ultra Pure).

Синтез модифицированной подложки

Синтез наночастиц диоксида церия проводили по методике [26]. Для модификации поверхности синтезированных наночастиц диоксида церия был приготовлен 10%-раствор ТЭПАПГХ путем растворения 1.11 г ТЭПАПГХ в 10 мл дистиллированной воды. К полученному раствору по каплям добавляли концентрированный раствор аммиака до pH 7-8. Затем суспендировали 1 г синтезированного диоксида церия в полученном растворе ТЭПА. Суспензию тщательно перемешивали в течение 2 ч и затем четыре раза промывали дистиллированной водой с помощью центрифугирования при 15000 об./мин. Полученный материал был высушен на воздухе при комнатной температуре. Далее модифицированная подложка диоксида церия обозначена как $CeO_2/T\Theta\Pi A$.

Синтез наночастиц благородных металлов

Хлорид тетрааминпалладия(II) был синтезирован из PdCl₂. Хлорид палладия (II) растворяли в насыщенном водном растворе хлорида натрия; к полученному красно-коричневому раствору добавляли 5% аммиака для получения pH 10–11. Образовывались желтые кристаллы хлорида диамина палладия(II):

$$Na_{2}[PdCl_{4}] + 2NH_{3} \cdot H_{2}O_{pa36aB\pi} =$$

$$= [Pd(NH_{3})_{2}Cl_{2}] \downarrow + 2H_{2}O + 2NaCl. \qquad (1)$$

Осадок промывали дистиллированной водой до полного удаления хлорид-ионов (тест с помощью AgNO₃) и сушили при 60°С. Полученное вещество растворяли в минимальном объеме концентрированного раствора аммиака с образованием бесцветного раствора:

$$[Pd(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_3 \cdot H_2O_{KOHII} = = [Pd(NH_3)_4]Cl_2 + 2H_2O.$$
(2)

Раствор выпаривали при комнатной температуре. Образовались бесцветные кристаллы хлорида тетраамминпалладия(II).

Навеску прекурсора металла растворяли в 12.5 мл дистиллированной воды. Раствор нагревали до 60°С при перемешивании, затем добавляли СеO₂/ТЭПА. Полученную суспензию перемешивали в течение 30 мин, затем добавляли 0.2 М раствора карбоната натрия до рН 8. Смесь перемешивали в течение 1 ч, затем центрифугировали и трижды промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы в промывных водах (AgNO₃-тест). Промытый материал сушили в течение ночи при температуре 60°С.

Образец	Соль-прекурсор	Количество вещества прекурсора, ммоль	Масса CeO ₂ /ТЭПА, мг
Pd/CeO ₂	$[Pd(NH_3)_4]Cl_2$	0.0505	129
Au/CeO ₂	$Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$	0.0317	150
PdAu/CeO ₂	$[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$	0.0177 0.0177	129

Таблица 1. Используемые в синтезе количества реагентов

Затем материал помещали в трубчатую печь в фарфоровых лодочках и нагревали до 350° С в потоке чистого аргона (50 мл/мин). Далее заменяли поток аргона смесью 5% H₂ и 95% Ar, сохраняя общую величину потока. В таких условиях материал выдерживали в течение 1 ч, затем систему охлаждали до комнатной температуры в потоке чистого аргона (50 мл/мин). Теоретическое содержание металла составляло 4 мас. %.

Аналогичным образом были синтезированы золотосодержащий образец с использованием дигидрата тетрахлораурата(III) натрия в качестве прекурсора и теоретической загрузкой золота 4 мас. % и биметаллический (PdAu) образец, в котором в качестве прекурсоров использовали хлорид тетрааминпалладия(II) и дигидрат тетрахлораурата(III) натрия (расчетная загрузка благородных металлов по 2 мас. % золота и палладия). Указанные материалы обозначены как на Pd/CeO₂, Au/CeO₂ и PdAu/CeO₂. Используемые количества реагентов приведены в табл. 1.

Методики анализа

Рентгенофлуоресцентные спектры измеряли на спектрометре M4 Тогпаdо (Bruker, Billerica, MA, USA), оборудованном детектором XFlash 430 в диапазоне значений энергии от 0 до 24 кэВ. Рентгеновские порошковые дифрактограммы были получены на лабораторном дифрактометре D2 PHASER (Bruker, Billerica, MA, USA) в геометрии Брэгга–Брентано с использованием Cu K_{α} излучения ($\lambda = 1.5406$ Å), диапазон 20 от 5° до 90°, шаг 0.02°, время выдерживания в каждой точке 0.1 с. Полученные пики были аппроксимированы функцией Лоренца с использованием программы Jana2006 [27] с целью определения их точного положения.

Материалы охарактеризовывали с использованием микроскопа FEI Tecnai G2 F20 (FEI Company, Hillsboro, OR, USA) с установленной на нем энергодисперсионной приставкой EDAX (модель Apollo XLT) и детектором Fischione Instruments Model 3000 методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) при ускоряющем напряжении 80–200 кВ и методом растровой просвечивающей электронной микроскопии (РПЭМ). Распределение частиц по размерам определяли с помощью программы ImageJ [28]. Статистика была собрана по 500 частицам.

Спектры ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES) на К-крае палладия были измерены для синтезированного Pd/CeO₂ на станции Structural Materials Science [29] Курчатовского источника синхротронного излучения (Москва, Россия). В качестве источника излучения использовано накопительное кольцо с энергией электронного пучка 2.5 ГэВ и током 80-100 мА. Измерения проводили в атмосфере и без активации в водороде. Для этого 40 мг порошка катализатора помещали в кювету толщиной 3 мм с прозрачными в рентгеновском диапазоне окнами из каптона. Палладиевую фольгу использовали в качестве образца сравнения и для калибровки. Спектры регистрировали в режиме флуоресценции с помощью монохроматора Si(111) и твердотельного детектора, а палладиевую фольгу измеряли в режиме пропускания. Полученные экспериментальные спектры были проанализированы с использованием программы Athena программного пакета Demeter [30].

ИК-спектры регистрировали с помощью спектрометра Vertex 70 (Bruker, Billerica, MA, USA), оснащенного высокочувствительным детектором из теллурида ртути, охлаждаемым с помощью жидкого азота. Для измерений методом ИК-фурье-спектроскопии диффузного отражения использовали установленную в спектрометре низкотемпературную реакционную камеру Praying Mantis (Harrick Scientific Products Inc., Нью-Йорк, США). Все спектры были записаны с разрешением 1 см⁻¹ в ходе 64 сканирований и преобразованы в спектры поглощения с использованием функции Кубелки–Мунка.

Для управления газовыми потоками (Ar, H₂ и CO, проходящими через ячейку и смешивающимися) применяли внешнюю газовую систему, оснащенную регуляторами массового расхода (EL-FLOW, Bronkhorst High-Tech B.V., Ruurlo, Нидерланды). Экспериментальная установка позволяла контролировать температуру образца и газовый поток, а также содержала вакуумный насос, позволяющий достигать давления внутри объема реакционной камеры (образец порошка внутри) вплоть до 5 × 10⁻³ мбар. Экспериментальная процедура состояла из двух этапов: активации образца и последующей низкотемпературной адсорбции/десорбции СО. На первом этапе образцы нагревали в процессе вакуумирования до 200°С для удаления воды и других гостевых молекул, затем через образец пропускали поток водорода (5 мл/мин), смешанный с аргоном (45 мл/мин) в течение 30 мин для удаления кислорода и возможных остатков хлора в случае палладийсодержащих образцов. Наконец, образцы постепенно охлаждали до -140°С (с использованием жидкого азота в качестве хладагента) во время непрерывного вакуумирования (3 ч). Затем при этой температуре образец продували потоком СО (5 мл/мин) в течение 10 мин. После этой процедуры образцы вакуумировали, плавно уменьшая давление СО внутри реакционной камеры, и, соответственно, покрытие СО на исследуемом материале. ИК-спектры измеряли в течение всего процесса десорбции. Последний спектр, измеренный непосредственно перед адсорбцией СО при низкой температуре, регистрировали в качестве фона, который вычитали из последующих спектров для исключения каких-либо фоновых признаков, не связанных с процессом адсорбции СО. Для получения информации об устойчивости образца Pd/CeO₂ после функционирования в реакционных условиях для него в течение 2 ч создавали условия реакции. Активированный образец помещали в упомянутую выше реакционную камеру при температуре 50°С (температура выше максимальной наблюдаемой конверсии), а смесь 16.9% O₂, 62.4% Ar и 20.7% CO пропускали через нее со скоростью потока 50 мл/мин. После этого активацию проводили снова с последующей адсорбцией СО.

Испытания каталитической активности осуществляли в проточном микрореакторе (стеклянной трубке с внутренним диаметром 0.8 мм), в который подавали смесь воздуха и СО (16.9% О₂ + + 62.4% N₂ + 20.7% CO) при давлении 1 атм и расходе 20 мл/мин. Объемная скорость подачи 120000 ч⁻¹. Молярное соотношение O_2/CO составляло 0.82. Загрузка катализатора 10 мг. Реактор нагревали с помощью электропечи, а температуру устанавливали и контролировали с помощью термостата Термодат-17 и термопары, размещенной на внешней стенке микрореактора. Катализатор активировали путем нагрева в потоке указанной выше смеси до 300°С (30 мин), затем охлаждали до комнатной температуры, прекратив подачу газов. Далее катализатор нагревали со скоростью 10 град/мин и анализировали газообразные продукты при фиксированных температурах. Измерение было повторено три раза для анализа стабильности образца Pd/CeO₂ и однократно для всех остальных.

Состав исходного газа и газовую смесь на выходе из ловушки анализировали на хроматографе модели 3700 производства научно-производственного объединения "Гранат" (Санкт-Петербург, Россия) на двух колонках, заполненных молекулярными ситами NaX ($X = O_2$, N₂, CO) и НауеSep-Q (воздух + CO и CO₂). Проба газа заполняла два контура фиксированного объема, и с помощью шестиходовых кранов ее подавали для анализа в режиме реального времени. Детектор теплопроводности применяли при температуре колонки 60°С. В качестве газа-носителя использовали гелий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ подтвердил наличие палладия и/или золота в синтезированных образцах. Измеренные концентрации приведены в табл. 2. На рис. 1 и 2 представлены изображения и распределения благородных металлов Pd и Au на поверхности диоксида церия, полученные с помощью РПЭМ и энергодисперсионного рентгеновского спектрального анализа для монометаллических и биметаллических образцов соответственно. В случае образца Pd/CeO₂ (рис. 1б) наблюдается наиболее равномерное распределение палладия по подложке, крупные агломераты отсутствуют. В образце Au/CeO₂, напротив, распределение частиц по размерам значительно шире, и были обнаружены наночастицы золота большего размера (рис. 1г). В случае биметаллического образца PdAu/CeO₂ наблюдалось равномерное распределение палладия (рис. 26), как в образце Pd/CeO₂, но отмечены агломераты золота (рис. 2в), хоть и меньшего размера, чем в образце Au/CeO₂.

Структура и размер частиц

Наличие кристаллической подложки СеО₂ было подтверждено большими пиками на всех рентгеновских порошковых дифрактограммах (рис. 3). Для материала подложки CeO₂ все дифракционные пики могут быть отнесены к гранецентрированной кубической решетке флюорита (пространственная группа $Fm\overline{3}m$, JCPDS № 34-0394), средний размер частиц 10.8 ± 2.3 нм оценен по дифракционным пикам с применением уравнения Дебая-Шеррера. Однако ни рентгеновские порошковые дифрактограммы, ни исходные ПЭМВР-изображения не позволили идентифицировать наночастицы палладия как в случае монометаллического образца Pd/CeO₂, так и биметаллического PdAu/CeO₂. Присутствие фаз Pd или PdO на дифракционных картинах Pd/CeO₂ не

ТЕРЕЩЕНКО и др.

Образец	Теоретическая кон	щентрация, мас. %	Измеренная концентрация, мас. %		
	Pd	Au	Pd	Au	
Pd/CeO ₂	4	—	2.8	_	
Au/CeO ₂	—	4	_	4.4	
PdAu/CeO ₂	2	2	1.7	3.1	

Таблица 2. Результаты рентгеноспектрального флуоресцентного анализа

было обнаружено даже после очень длительной регистрации сигнала (более 3 ч в узкой области 2 θ от 35° до 45° вблизи ожидаемого положения наиболее интенсивного рефлекса Pd 111). В то же время более крупные частицы золота на диоксиде церия были хорошо видны как в случае Au/CeO₂, так и PdAu/CeO₂, что согласуется с данными PПЭМ. Это явление может быть объяснено малым размером частиц палладия, что привело к значительному уширению дифракционных пиков, характерному для наночастиц размером менее 4–5 нм [31, 32], или высокой дисперсностью палладия [33].

ПЭМВР-изображения представлены на рис. 4а– 4в. Они позволили увидеть нанокристаллическую структуру CeO₂, однако в случае Pd/CeO₂ и РdAu/CeO₂ не удалось отличить наночастицы палладия от материала подложки из-за низкого Z-контраста (Z(Pd) = 46 и Z(Ce) = 58) [34]. При использовании программного обеспечения ImageJ [28] с целью получения информации о фазовом составе исследуемых образцов было выполнено фурье-преобразование всех изображений, по которым в дальнейшем были проведены индицирование рефлексов и идентификация фаз. Исходные и преобразованные изображения с наиболее отчетливыми рефлексами, через которые были проведены окружности с радиусами, соответствующими межплоскостным расстояниям, представлены на рис. 4г–4е для всех исследуемых образцов. В случае образца Pd/CeO₂ (рис.



Рис. 1. РПЭМ-изображения Pd/CeO₂ (а), Au/CeO₂ (б) и соответствующие распределения палладия (в) и золота (г).



Рис. 2. РПЭМ-изображение PdAu/CeO₂ (а) и распределения палладия (б) и золота (в).



Рис. 3. Рентгеновские порошковые дифрактограммы исследуемых образцов: *1* – PdAu/CeO₂; *2* – Au/CeO₂; *3* – Pd/CeO₂; *4* – материала подложки CeO₂.

4г) фурье-преобразование позволило обнаружить слабые рефлексы, связанные с дифракцией на плоскостях (111) Pd, d = 0.22(9) нм (JCPDS № 46-1043), а также (110) PdO, d = 0.21(1) нм, и (121) PdO, d = 0.13(1) нм (JCPDS № 41-1107). Все остальные более яркие пятна соответствовали материалу подложки CeO₂ (JCPDS № 34-0394). Аналогичным образом для образца Au/CeO₂ (рис. 4д) был обнаружен (помимо сильного сигнала от материала подложки) рефлекс, связанный с дифракцией на плоскостях (111) Au, d = 0.23(0) нм (JCPDS № 04-0784). На дифрактограмме биме-

таллического образца PdAu/CeO₂ (рис. 4e) сигнал от наночастиц золота и палладия имел низкую интенсивность по сравнению с сигналом от диоксида церия (что объяснимо в связи с меньшей загрузкой каждого металла в отдельности (табл. 2)), тем не менее, были обнаружены слабые рефлексы 111 Pd, d = 0.21(9) нм, и Au, d = 0.24(1) нм.

На рис. 5а показаны спектры XANES, измеренные для образца Pd/CeO₂. В качестве объемного образца сравнения выступала палладиевая фольга. Для них были выполнены преобразова-



Рис. 4. Исходные ПЭМВР-изображения образцов Pd/CeO₂ (а), Au/CeO₂ (б), PdAu/CeO₂ (в) и их фурье-преобразование (г–е). Круги проведены через дифракционные рефлексы, связанные с фазами Pd, PdO и Au (фаза CeO₂ не отмечена).

ния Фурье $k^2 \chi(k)$ (рис. 5б). Интенсивный пик при 1.5 Å (без фазовой коррекции) соответствует связям Pd-O. Наличие связей Pd-O коррелирует с результатами ПЭМВР, когда наблюдались слабые, но различимые дифракционные пятна фазы PdO. Два максимума при 2.5 и 3.0 Å соответствуют связям Pd-Pd, которые присутствовали как в неокисленном ядре наночастиц катализатора, так и на окисленной поверхности. Качественно наблюдалось значительное снижение амплитуды пика Pd–Pd в фурье-преобразованном спектре Pd/CeO₂ по сравнению с металлической фольгой, что можно объяснить меньшим координационным числом во второй координационной сфере. Другой эффект связан с наблюдаемым сдвигом максимумов Pd-Pd в Pd/CeO2 к более коротким длинам связей. Оба наблюдения указывают на малый размер наночастиц в исследуемом образце. Действительно, теоретическое моделирование [35] предсказывает, что расстояния Pd-Pd уменьшаются вместе с размером наночастиц изза поверхностной релаксации, а уменьшение координационных чисел происходит за счет большего поверхностного вклада ненасыщенных связей Pd-Pd.

Характеристика активных центров

Использование ИК-фурье-спектроскопии диффузного отражения в сочетании с адсорбцией молекул-проб СО позволило устранить нехватку информации о доступных активных центрах и размерах наночастиц в образцах PdAu/CeO₂ и Pd/CeO₂. Аналогичные измерения образца Au/CeO₂ и материала подложки CeO₂ проводили для сравнения и исключения возможного влияния адсорбции СО на материале подложки. Для уменьшения образования поверхностных карбонатов, вызывающего некоторые электронные эффекты при адсорбции на катионах [36], адсорбцию СО на всех образцах осуществляли при -140° С после их восстановления в потоке H₂/Ar. В настоящем исследовании для анализа использовали область 2250-1800 см⁻¹, в которой расположены полосы поглощения, связанные с частотами колебаний линейных (L) и мостиковых (B) карбонилов (~2150-2000 и 2000-1800 см⁻¹ соответственно) для палладия, а также молекул СО. адсорбированных на центрах церия (~2200-2100 см⁻¹) и золота (~2150-2050 см⁻¹). Перед адсорбцией все образцы подвергались обработке в восстановительной водородной атмосфере в течение 30 мин при 200°С. В случае восстановленного CeO₂ три пика наблюдались в области карбонилов (рис. 6а) с максимумами при 2172, 2159 и 2104 см⁻¹ (при самом высоком покрытии СО). Все эти пики были смещены в высокочастотную область во время снижения давления СО из-за **уменьшения** латерального взаимодействия между молекулами СО и полностью исчезали после достижения давления 5×10^{-3} мбар (при -140° C).





Рис. 5. Спектры XANES вблизи *K*-края Pd (а) и их фурье-преобразование $k^2\chi(k)$ (б): $1 - Pd/CeO_2$; 2 - палладиевой фольги. Вертикальные пунктирные линии обозначают вклады координационных оболочек Pd–O и Pd–Pd.

Пик при 2172 см⁻¹ был отнесен к адсорбции СО на центрах Се⁴⁺ с координационной ненасыщенностью, что хорошо согласуется с литературными данными для восстановленного оксида церия: 2169 [37], 2170 [38] и 2165 см⁻¹ [39]. Пик около 2159 см⁻¹ можно отнести к адсорбции на Ce⁴⁺ с другой координационной ненасыщенностью (Ce⁴⁺ cus), который наблюдал ряд авторов в случае невосстановленного диоксида церия при 2150 [39], 2156 [40] и 2151 см⁻¹ [36]. Однако поглощение на аналогичной длине волны при адсорбции СО на Ce³⁺ наблюдалось также для восстановленного в водороде оксида церия при 2161 [38], 2162 [41] и 2156 см⁻¹ [42]. Последний пик, расположенный при 2104 см⁻¹, вел себя по-другому при снижении покрытия СО в ходе вакуумирования. Он смещался в низкочастотную область, в отличие от ранее упомянутых пиков, и величина сдвига была сушественно больше. Этот пик обычно не упоминается в литературе, и его отнесение остается за рамками настоящей работы. Поскольку он полностью исчез во время десорбции при низкой температуре, его возможный вклад в спектры поглощения после снижения покрытия СО при вакуумировании образца был исключен.

В случае остальных трех образцов (PdAu/CeO₂, Pd/CeO₂ и Au/CeO₂) также наблюдались пики, связанные с адсорбцией CO на материале подложки (рис. 6), что выражалось в интенсивных пиках в области 2170–2150 см⁻¹ (при высоких покрытиях CO). Эти пики полностью исчезали после вакуумирования при -140° C. В случае Au/CeO₂ (рис. 6б) помимо пиков, связанных с адсорбцией на материале подложки, наблюдались два четко выраженных пика, связанных с адсорбций CO на наночастицах золота. Они заметно сдвигались в высокочастотную область при вакуумировании образца, вплоть до 2114 и 2129 см⁻¹ соответственно при минимальном покрытии СО. Пик при меньшей частоте был отнесен к адсорбции на центрах металлического золота (Au⁰), высокочастотный пик мог быть связан с адсорбцией на малых золотых нанокластерах с положительным зарядом (Au⁸⁺) [43, 44].

Картина адсорбции СО на наночастицах палладия Pd/CeO₂ была более сложной в интервале 2150-1800 см⁻¹ (рис. 6в). Две группы полос были отнесены к молекулам СО, линейно связанным с центрами палладия (обозначенными *L*), или так называемым линейным карбонилам и к нелинейным (мостиковым) карбонилам (обозначенным В). Первая группа включала интенсивный пик с максимумом примерно при 2108 см⁻¹, испытавший красное смещение до 2096 см⁻¹ при вакуумировании, который также имел плечо в области низких частот. Согласно результатам деконволюции это плечо связано с низкочастотным пиком при 2056 см⁻¹. Высокочастотный пик можно отнести к случаю линейной адсорбции СО на высокодисперсных, но не кристаллических частицах палладия [45, 46]. Снижение интенсивности низкочастотного пика происходило значительно медленнее, чем высокочастотной компоненты, что позволило отнести пик при 2056 см⁻¹ к линейной адсорбции СО на атомах палладия с низким координационным числом, также известных как дефекты (углы, ступени, ребра) кристаллических частиц Pd(111). Такое поведение при вакуумировании хорошо согласуется с тем, что СО сильнее связывается с дефектами палладия [47]. Адсорбция СО на ионных участках Pd²⁺ и Pd⁺ могла бы способствовать поглощению при 2170 и 2120 см⁻¹



Рис. 6. ИК-спектры, измеренные в ходе десорбции CO при -140° C, предварительно восстановленных при 200°C в 5% смеси H₂/Ar: а - CeO₂; б - Au/CeO₂; в - Pd/CeO₂; г - PdAu/CeO₂. Спектр, измеренный при наибольшем покрытии CO ($P_{CO} = 4-8$ мбар), выделен сплошной черной полужирной линией; серия спектров, полученных при уменьшении покрытия CO, показана серым цветом; спектр после непрерывного вакуумирования в течение 10 мин ($P_{CO} = 5 \times 10^{-3}$ мбар) выделен пунктиром. Штриховой линией обозначены результаты аппроксимации спектров с помощью функции Гаусса.

соответственно [48, 49], но эти пики не наблюдались в ходе эксперимента. Однако при уменьшении покрытия наблюдался пик низкой интенсивности при 2140 см⁻¹, который был скрыт большим пиком на частоте 2108 см⁻¹. Можно предположить, что этот пик связан с одиночными атомами палладия, координированными атомами кислорода, что подтверждается результатами моделирования методом теории функционала плотности, выполненного в [50] для моделей $PdO_2/CeO_2(111)$, что привело к частоте 2137 см⁻¹. Другие возможные конфигурации координированных кислородом одиночных атомов на гранях диоксида церия, такие как $PdO/CeO_2(111)$ или $Pd/CeO_2(111)$, должны были располагаться при 2098 и 2047 см⁻¹ согласно результатам [50], и в этом случае они перекрывались с другими пи-ками.

Вторая группа пиков поглощения была представлена двумя основными широкими пиками поглощения: один из них располагался около 1960 см⁻¹, другой был намного шире и простирался от 1950 до 1850 см⁻¹. Их можно отнести к молекулам СО, образующим мостиковые карбонилы с двумя или тремя атомами палладия соответственно. Интенсивность этих пиков увеличивалась при вакуумировании и температуре -140° С (что более заметно для пика, приписываемого к мостиковым карбонилам, связанным с двумя атомами металла) за счет перехода молекул СО из энергетически менее выгодных положений линейных карбонилов в мостиковую координацию [23].

Для биметаллического образца PdAu/CeO₂ в процессе десорбции наблюдалось практически идентичное Pd/CeO₂ поведение, однако скорость, с которой уменьшалась интенсивность, была значительно выше (рис. 6г). Отдельных полос поглощения, соответствующих адсорбции СО на золотых центрах, обнаружено не было, что может быть объяснено, в частности, меньшей высотой данного пика, скрытого более интенсивными и перекрывающимися с ним полосами поглощения палладия в области линейных карбонилов (L). Другим объяснением может служить больший размер наночастиц золота в биметаллическом образце по сравнению с высокодисперсными частицами палладия, и, как следствие, меньшая площадь поверхности, доступной для адсорбции молекул-проб СО, что согласуется с результатами РПЭМ, где для золотых частиц наблюдались крупные агломераты.

На основе деконволюции пиков (рис. 6в) были оценены размеры частиц для Pd/CeO₂ в соответствии с методикой, описанной в [51]. Для этого рассчитывали отношение общей площади под пиками СО, адсорбированного на мостиковых участках палладия (В) и линейно адсорбированных молекул CO на палладии (L), для различных давлений СО (давление СО варьировалось от 7.5 до 5 \times 10⁻³ мбар) при фиксированной температуре -140°С. Согласно полученным спектрам этот коэффициент увеличивается вместе с уменьшением покрытия СО. и этот факт находится в хорошем согласии с данными [23]. Количество молекул, адсорбированных на мостиковых участках, было пропорционально площади поверхности, что соответствует более высоким соотношениям *B/L* для наночастиц большего размера. Поэтому можно оценить размер частицы и сравнить этот коэффициент для различных структур. По сравнению с [52] для наночастиц палладия, нанесенных на TiO_2 , соотношение B/L соответствует размеру меньше 1.5-2 нм (т.е. это свидетельствует о высокой дисперсности наночастиц палладия в исследуемом образце).

Аналогичная оценка размеров была проведена для биметаллического образца PdAu/CeO2. С помощью деконволюции спектра (рис. 6г) при давлении $P_{\rm CO} = 5 \times 10^{-3}$ мбар (после 10 мин вакуумирования) установлено, что отношение площадей под пиками *B/L* составило 6.52, что значительно больше полученного аналогичным образом (и в полностью идентичных условиях) значения *B/L* для Pd/CeO₂ (1.42). Кроме того, если сравнивать размер исключительно наночастиц палладия, для более точной оценки необходимо также вычесть вклад адсорбции СО на золотых центрах в суммарную площадь под пиками линейных карбонилов (L). Однако учет данного вклада приведет только к уменьшению площади под пиками поглощения линейных карбонилов на центрах палладия, а, значит B/L только возрастет. Это приводит к выводу, что для данного образца размер наночастиц палладия больше, чем для образца Pd/CeO₂, и согласно данным [52] находится в диапазоне 3-4 нм или даже больше. После каталитических испытаний образца Pd/CeO₂ отношение площадей под пиками нелинейных и линейных карбонилов оставалось неизменным с точностью 2.8% (спектры не показаны, поскольку полностью воспроизводят исходный спектр). Наблюдались небольшие изменения относительных интенсивностей для нелинейных карбонилов на двух- и трехатомных центрах палладия. Последнее свидетельствует о реорганизации поверхности наночастиц, в то время как средний размер, определяемый с помощью соотношения В/L, остался практически неизменным.

Каталитическая активность

Образец Pd/CeO₂ продемонстрировал высокую каталитическую активность: 10%-конверсия достигалась уже при комнатной температуре и увеличивалась до 100% при ~50°С (рис. 7). Для сравнения, образец Аи/СеО₂ достигал 82%-конверсии только при 70°С. Активность биметаллического образца была ниже, и сопоставимые значения конверсии достигались при еще более высокой температуре. Такая высокая каталитическая активность синтезированных материалов может быть объяснена сильным взаимодействием палладия или золота с поверхностью CeO₂, а также большой емкостью хранения кислорода за счет образования окислительно-восстановительной пары Ce⁴⁺/Ce³⁺, которая позволяет CeO₂ эффективно высвобождать каталитически активные атомы кислорода [21, 53]. Известно, что наноча-



Рис. 7. Зависимость конверсии CO от температуры, при которой протекает реакция окисления в смеси 16.9% O₂, 62.4% N₂ и 20.7% CO при расходе 120000 ч⁻¹: первый (*1*) и третий (*2*) циклы для образца Pd/CeO₂; один цикл для образца Au/CeO₂ (*3*); один цикл для образца PdAu/CeO₂ (*4*). Молярное отношение газов в смеси O₂/CO = 0.82.

стицы золота и палладия при их одинаковом размере, а также концентрации должны проявлять близкую каталитическую активность [2]. Различия в активности синтезированных материалов вызваны эффектом границы периметра наночастицы [54, 55]. Размеры кластеров палладия в среднем менее 2 нм, а золотые наночастицы значительно больше. Более мелкие палладиевые кластеры позволяют максимизировать площадь контакта между частицами металла и подложкой из оксида переходного металла, одновременно минимизируя площадь "голых" наночастиц палладия. Также уменьшение размера палладиевых наночастиц приводит к увеличению числа активных центров на их поверхности. В результате образец Pd/CeO₂ проявляет более высокую каталитическую активность по сравнению с Au/CeO₂ и PdAu/CeO₂.

Анализ литературных данных показал, что некоторые ранее описанные аналогичные системы обладают заметно меньшей каталитической активностью. Так, авторы [2, 3, 7] сообщают о полном окислении монооксида углерода наночастицами палладия на различных подложках только при температурах от 110 до 250°С. Как показано в [3], золотые наночастицы проявляют сходную каталитическую активность, но несколько меньшую, чем палладиевого катализатора. Аналогичные значения конверсии СО характерны для температурного интервала 150–250°С. Также в [56] сообщается о конверсии СО на биметаллическом

(PdAu) катализаторе. Температура полной конверсии наночастиц на поверхности SiO₂ составила 140°С, на поверхности ТіО₂ – 60°С. Такая значительная разница объясняется тем, что подложка из SiO₂ не способна быть донором активированного кислорода за счет высокой степени инертности оксида кремния (IV) к восстановительным процессам. Активация происходит исключительно на поверхности металлических наночастиц. Это приводит к конкуренции параллельно протекающих процессов активации СО и О₂, что снижает каталитическую активность. Подложка из TiO₂ способна поставлять активированный кислород благодаря легкости протекания окислительно-восстановительных процессов Ti⁴⁺/Ti³⁺ и образования нестехиометрического оксида TiO_{2-x}. Пониженная каталитическая активность биметаллического образца, изучаемого в настоящем исследовании, может быть объяснена более крупными размерами наночастиц.

В литературе также упоминаются материалы с низкотемпературной каталитической активностью (например, данные, упомянутые в [5, 6, 8], близке к данным, полученным в настоящей работе для образца Pd/CeO₂). Такая разница температур полного превращения может быть связана с расположением металлических наночастиц на различных поверхностях CeO₂ - (100) или (111). Авторы [7] показали, что преобразование при низких температурах требует, чтобы металлические наночастицы находились на поверхности (111) подложки, на поверхности (100) преобразование происходит при более высоких температурах. Ими также было обнаружено, что палладий на поверхности (111) диоксида церия проявляет более высокую активность из-за бимолекулярного механизма Ленгмюра-Хиншельвуда. Приведенные в работе этих авторов микрокинетические симуляции методом теории функционала плотности каталитических шиклов окисления СО и рассчитанные скорости реакции показывают, что для поверхности (100) CeO₂ окисление СО происходит в соответствии с механизмом Марса-Ван Кревелена. Этот эффект можно объяснить более низкой энергией связи Се-О по сравнению с поверхностью (111). В целом, каталитический механизм окисления СО на Pd/CeO₂(100) включает более высокий барьер свободной энергии, чем на Pd/CeO₂(111), в соответствии с экспериментально наблюдаемой разницей в активности. Таким образом, высокая каталитическая активность материалов, приведенных в настоящей работе, может быть объяснена большим количеством наночастиц металлов, расположенных на поверхности (111) СеО₂, и косвенно указывает на каталитический механизм Ленгмюра-Хиншельвуда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем исследовании представлены результаты синтеза монометаллических наночастиц палладия и золота, и биметаллической системы палладий—золото на модифицированной подложке диоксида церия. Образец Pd/CeO₂ показал наиболее высокую каталитическую активность в реакции окисления CO, продемонстрировав термическую стабильность в ходе циклических испытаний, — полная конверсия была достигнута уже при 50°С. Каталитическая активность образцов Au/CeO₂ и PdAu/CeO₂ была ниже, синергетический эффект в случае биметаллического образца не наблюдался.

Из-за низкого Z-контраста и небольших размеров наночастиц благородных металлов для характеризации полученных образцов была применена ИК-фурье-спектроскопия с молекуламипробами СО. Благодаря присутствию в спектрах частот колебаний. характерных для нелинейных карбонилов, образованных при адсорбшии СО на двух и трех атомах палладия, доказано наличие ультрамалых наночастиц, а не одиночных атомов палладия на поверхности образцов Pd/CeO₂ и PdAu/CeO₂. При использовании соотношения площадей под пиками, соответствующими нелинейным и линейным карбонилам, была проведена оценка среднего размера наночастиц палладия, который составил менее 1.5-2 нм в случае монометаллического и более 3-4 нм в случае биметаллического образца, что согласуется с измерениями методом РПЭМ и XANES-спектрами, а также с результатами каталитических испытаний. Возможное доминирование поверхностных граней $CeO_{2}(111)$ также может служить объяснением высокой каталитической активности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-72-10245).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Tang Z., Edwards J., Bartley J. et al.* // J. Catalysis. 2007. V. 249. № 2. P. 208. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.04.016
- 2. *Yang Y., Saoud K.M., Abdelsayed V. et al.* // Catalysis Commun. 2006. V. 7. № 5. P. 281. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.11.014
- Glaspell G., Fuoco L., El-Shall M.S. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 17350. https://doi.org/10.1021/jp0526849
- Zou J., Si Z., Cao Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 51. P. 29116. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08630
- Jeong H., Bae J., Han J.W. et al. // ACS Catalysis. 2017.
 V. 7. № 10. P. 7097. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01810

29

- СИНТЕЗ И ДИАГНОСТИКА МАЛЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА
- 6. Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zadesenets A.V. et al. // Appl. Catalysis. B. 2015. V. 166-167. P. 91. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.015
- 7. Spezzati G., Benavidez A.D., DeLaRiva A.T. et al. // Appl. Catalysis. B. 2019. V. 243. P. 36. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.015
- 8. Zhu H., Qin Z., Shan W. et al. // J. Catal. 2005. V. 233. P. 41. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.04.033
- 9. Kinoshita K.J. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 3. P. 845. https://doi.org/10.1149/1.2086566
- 10. Rojluechai S., Chavadej S., Schwank J.W. et al. // Catalysis Commun. 2007. V. 8. № 1. P. 57. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.05.029
- 11. Buil M.L., Esteruelas M.A., Niembro S. et al. // Organometallics. 2010. V. 29. № 19. P. 4375. https://doi.org/10.1021/om1003072
- 12. *Shim J., Yoo D.-Y., Lee J.-S.* // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. № 12. P. 1943. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00414-4
- 13. Nie L., Mei D., Xiong H. et al. // Science. 2017. V. 358. № 6369. P. 1419. https://doi.org/10.1126/science.aao2109
- 14. Guo M., Li C., Yang Q. // Catalysis Sci. Technol. 2017. V. 7. № 11. P. 2221. https://doi.org/10.1039/C7CY00394C
- 15. Li Z., Liu J., Xia C. et al. // ACS Catalysis. 2013. V. 3. № 11. P. 2440. https://doi.org/10.1021/cs400506q
- 16. Wong A., Liu Q., Griffin S. et al. // Science. 2017. V. 358. № 6369. P. 1427. https://doi.org/10.1126/science.aao6538
- 17. Wei J., Zou L., Li Y. // J. Porous Mater. 2018. V. 26. P. 157. https://doi.org/10.1007/s10934-018-0632-1
- 18. Chaudhary S., Sharma P., Singh D. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. V. 5. № 8. P. 6803. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01041
- 19. Xu J., Li L., Li G. // J. Dispersion Sci. Technol. 2008. V. 29. № 8. P. 1072. https://doi.org/10.1080/01932690701815879
- 20. Jorge A.B., Sakatani Y., Boissière C. et al. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 7. P. 3220. https://doi.org/10.1039/c2jm15230d
- 21. Fu Q., Weber A., Flytzani-Stephanopoulos M. // Catalysis Lett. 2001. V. 77. № 1. P. 87. https://doi.org/10.1023/A:1012666128812
- 22. Safonova O.V., Guda A.A., Paun C. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 4. P. 1974. https://doi.org/10.1021/jp409571b
- 23. Groppo E., Bertarione S., Rotunno F. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 19. P. 7021. https://doi.org/10.1021/jp0666434
- 24. Lamberti C., Zecchina A., Groppo E. et al. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 12. P. 4951. https://doi.org/10.1039/C0CS00117A
- 25. Abbott H.L., Aumer A., Lei Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 40. P. 17099. https://doi.org/10.1021/jp1038333

- 26. Benmouhoub C., Kadri A., Benbrahim N. et al. // Mater. Sci. Forum. 2009. V. 609. P. 189. doi 10.4028/www.scientific.net/MSF.609.189
- 27. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. P. 345. https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737
- 28. Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W.// Nature Methods. 2012. V. 9. P. 671. https://doi.org/10.1038/nmeth.2089
- 29. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Ya.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95.
- 30. Ravel B., Newville M. // 2005. V. 12. P. 537. https://doi.org/10.1107/S0909049505012719
- 31. Baylet A., Marécot P., Duprez D. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 10. P. 4607. https://doi.org/10.1039/C0CP01331E
- 32. Zhou W., Lee J.Y. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 10. P. 3789. https://doi.org/10.1021/jp077068m
- 33. Xia Y., Ye J., Cheng D.-G. et al. // Catalysis Sci.Technol. 2018. V. 8. № 20. P. 5137. https://doi.org/10.1039/C8CY01590B
- 34. Cargnello M., Montini T., Polizzi S. et al. // Dalton Transac. 2010. V. 39. № 8. P. 2122. https://doi.org/10.1039/B916035C
- 35. Qi W., Huang B., Wang M. // Nanoscale Res. Lett. 2009. V. 4. № 3. P. 269. https://doi.org/10.1007/s11671-008-9236-z
- 36. Binet C., Daturi M., Lavalley J.-C. // Catalysis Today. 1999. V. 50. № 2. P. 207. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00504-5
- 37. Zaki M.I., Knözlngem H. // Spectrochim. Acta. A. 1987. V. 43. № 12. P. 1455. https://doi.org/10.1016/S0584-8539(87)80030-2
- 38. Badri A., Binet C., Lavalley J.-C. // J. Chem. Soc., Faraday Transac. 1996. V. 92. № 9. P. 1603. https://doi.org/10.1039/FT9969201603
- 39. Bozon-Verduraz F., Bensalem A. // J. Chem. Soc., Faraday Transac. 1994. V. 90. № 4. P. 653. https://doi.org/10.1039/FT9949000653
- 40. Li C., Sakata Y., Arai T. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Transac. 1989. V. 85. № 4. P. 929. https://doi.org/10.1039/F19898500929
- 41. Mudiyanselage K., Kim H.Y., Senanayake S.D. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 38. P. 15856. https://doi.org/10.1039/C3CP52295D
- 42. Chen S., Cao T., Gao Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 38. P. 21472. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06158
- 43. Manzoli M., Boccuzzi F., Chiorino A. et al. // J. Catal. 2007. V. 245. P. 308. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.10.021
- 44. Tabakova T., Boccuzzi F., Manzoli M. et al. // Appl. Catalysis. A. 2003. V. 252. P. 385. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00493-9
- 45. Padilla J.M., Del Angel G., Navarrete J. // Catalysis Today. 2008. V. 133–135. P. 541. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.053
- 46. Di Gregorio F., Bisson L., Armaroli T. et al. // Appl. Cahttps://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.034

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ 2020 Nº 5

- 47. *Yudanov I.V., Sahnoun R., Neyman K.M. et al.* // J. Phys Chem. B. 2003. V. 107. № 1. P. 255. https://doi.org/10.1021/jp022052b
- 48. Wang X., Wu G., Guan N. et al. // Appl. Catalysis B. 2012. V. 115–116. P. 7. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.011
- 49. Baidya T., Bera P., Mukri B. u dp. // J. Catal. 2013.
 V. 303. № P. 117. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.020
- 50. Spezzati G., Su Y., Hofmann J.P. et al. // ACS Catalysis. 2017. V. 7. № 10. P. 6887. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02001
- 51. Sheu L., Karpinski Z., Sachtler W.M.H. // J. Phys. Chem. (USA). 1989. V. 93. № 12. P. 4890. https://doi.org/10.1021/j100349a042

- 52. Fan Q., He S., Hao L. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 42172. https://doi.org/10.1038/srep42172
- 53. Iglesias-Juez A., Hungría A.B., Martínez-Arias A. et al. // Catalysis Today. 2009. V. 143. № 3. P. 195. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.12.013
- 54. *Qi J., Chen J., Li G. et al.* // En. Environ. Sci. 2012. V. 5. № 10. P. 8937. https://doi.org/10.1039/c2ee22600f
- 55. Cargnello M., Doan-Nguyen V.V., Gordon T.R. et al. // Science. 2013. V. 341. № 6147. P. 771. https://doi.org/10.1126/science.1240148
- 56. Guczi L., Beck A., Horváth A. et al. // J. Mol. Catalysis. A. 2003. V. 204–205. P. 545. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00337-6

Synthesis and Characterization of Small Gold and Palladium Nanoparticles on CeO₂ Substrate by Fourier Transform IR Spectroscopy

A. A. Tereshchenko^{1, *}, V. A. Polyakov^{1, 2}, A. A. Guda^{1, **}, A. N. Bulgakov¹, A. L. Tarasov³, L. M. Kustov³, V. V. Butova^{1, 2}, A. L. Trigub⁴, A. V. Soldatov¹

¹International Research Institute of Intellectual Materials, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

²Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia

³Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

⁴National Research Center 'Kurchatov Institute', Moscow, 123182 Russia

*e-mail: tereshch1@gmail.com

**e-mail: guda_sasha@mail.ru

The results of the synthesis and characterization of nanoparticles of palladium (Pd/CeO₂), gold (Au/CeO₂) and a bimetallic sample (PdAu/CeO₂) obtained by impregnation technique with a tetraethylenepentaminemodified surface of cerium dioxide with a subsequent reduction in a flow of H₂/Ar are presented. The formed particles are characterized by a high degree of dispersion. However, their small sizes complicate the analysis by traditional methods, such as transmission electron microscopy and X-ray powder diffraction. To study the size and morphology of the nanoparticles and the substrate, diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy has been used in combination with CO probing molecules. By the ratio of the intensities of the bands attributed to bridged and linear carbonyls on palladium sites, the presence of highly dispersed nanoparticles in the case of a monometallic sample and larger nanoparticles in the case of a bimetallic sample has been confirmed. The obtained materials have demonstrated high catalytic activity and stability: complete conversion of CO in the case of Pd/CeO₂ has been achieved at about 50°C. The catalytic activity of the samples is found to decrease in the range Pd/CeO₂–Au/CeO₂–PdAu/CeO₂, which indicates the absence of synergy effect in the case of bimetallic sample.

Keywords: catalysts, nanoparticles, palladium, gold, cerium dioxide substrate, tetraethylenepentamine, CO oxidation, adsorption, diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, probing molecules, carbon monoxide.

УДК 538.911

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК Zn МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СТЕКЛА, КВАРЦА И КРЕМНИЯ

© 2020 г. В. А. Полищук^{а, b}, В. В. Томаев^{с, d, e, *}, Н. Б. Леонов^а

^аСанкт-Петербургский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, 197101 Россия ^bСанкт-Петербургский университет морского и речного флота им. адмирала С.О. Макарова, Санкт-Петербург, 198035 Россия ^cСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504 Россия ^dСанкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, 199106 Россия ^eСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Cанкт Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Cанкт Петербург, 190013 Россия *e-mail: tvaza@mail.ru Поступила в редакцию 21.08.2019 г. Принята к публикации 27.09.2019 г.

Исследовались особенности формирования тонких пленок цинка при магнетронном напылении на подложки из стекла, кварца и кремния. Морфологию поверхности пленок исследовали методом растровой электронной микроскопии. Показано, что пленки имеют островковый характер. На размеры островков и их распределение существенное влияние оказывает качество поверхности подложки. Установлено, что при достижении островками размеров больше 40–50 нм, начинается активный рост новой фазы – гексагональных нанокристаллов цинка. Особенностью формирования новой фазы является двойникование, а также рост слоистых структур из гексагональных нанокристаллов Zn. Подбором параметров напыления можно получить пленку Zn с ориентацией плоскости нанокристаллов [0001], параллельной плоскости подложки.

Ключевые слова: пленки Zn, морфология поверхности, нанокристаллы Zn, зародыши новой фазы. **DOI:** 10.31857/S1028096020050118

введение

Проблема получения, исследования и применения металлических пленок в вакууме является актуальной и давно вызывает повышенный интерес исследователей [1–5].

Структура и морфология пленок предопределяют их электрофизические, оптические и другие свойства. Наиболее распространены у металлов следующие три типа кристаллических структур: гексагональная плотноупакованная (ГПУ), гранецентрированная кубическая (ГЦК) и объемноцентрированная кубическая (ОЦК) [6].

Монокристаллический цинк имеет ГПУ-решетку (рис. 1), в которой четырнадцать атомов расположены в вершинах и центре шестиугольных оснований призмы, а три – в средней плоскости призмы. К этой кристаллографической группе кроме цинка относится ряд металлов: Ве, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ti, Tl, Zr, Hf, Sc, Y, β-Cr, β-Co, Ru, Os, Re, а также большинство лантаноидов [7].

Одной из наиболее важных и поэтому широко применяемых классификаций ГПУ-металлов,

является значение отношения $\gamma = c/a$ (*a* и *c* – параметры гексагональной решетки). Точнее отклонение величины *c/a* относительно таковой у идеальной ГПУ-решетки составляет 1.633 [8].

Поэтому, чтобы показать место монокристаллического цинка в ряду металлов, имеющих ГПУрешетку, полезно привести деление их на три класса по значению геометрического фактора γ [8]: 1) $\gamma < 1.633$ (Ti, Zr, Hf, Be и т.д.), 2) $\gamma \cong 1.633$ (Mg, Co), 3) $\gamma > 1.633$ (Zn, Cd).

Систематизации и анализу сведений о поведении ГПУ-металлов трех указанных классов при нагреве, деформации, облучении и т.д. посвящено много работ [9–11].

От отношения *с/а* зависят как соотношение плотности атомов в различных направлениях, так и соотношение плотности упаковки атомов в разных плоскостях (что в значительной мере предопределяет расположение плоскостей первичного скольжения, систем двойникования и т.д.) [12].

Механизм роста пленок методом магнетронного напыления можно представить рядом после-



Рис. 1. Морфология пленок Zn: а – на стекле, эффективная толщина ~10 нм; б – на кварце, эффективная толщина ~8 нм; в – на кремнии, эффективная толщина ~12 нм.

довательных явлений [13–17]. В зависимости от скорости осаждения, материала подложки и типа осаждаемого материала возможны три типа роста пленки [15, 18]: островковый рост или режим Фольмера–Вебера [19], послойный рост или режим Франка ван-дер Мерве [20], послойно-островковый рост, либо смешанный рост в режиме Странского–Крастанова [21–23].

Таким образом, материал подложки и тип ее поверхности могут определять особенности роста пленки.

Целью данной работы является обсуждение механизмов процесса образования критических (стабильных) зародышей цинка при магнетронном напылении на подложках из стекла, кварца и кремния и оценка их геометрических, механических и термодинамических параметров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки Zn наносились на стеклянные, кварцевые и кремниевые подложки размером 20×20 мм методом магнетронного напыления при различных токах и постоянном давлении Ar, которое составляло1 × 10^{-2} Topp. В качестве источника использовалась мишень из Zn диаметром 57 мм. Расстояние между мишенью и подложками, ко-



Рис. 2. Зависимость размера гранул от эффективной толщины пленки.

торые были закреплены на вращающемся с постоянной скоростью держателе, составляло ~5 см. Перед началом напыления мишень закрывается шторкой для плазменной очистки поверхности мишени. Толщина пленки определялась встроенным измерителем, значение от которого принималось как "эффективная толщина пленки". Под этим допущением будет подразумеваться высота, которую имела бы пленка, если бы весь напыляемый металл был равномерно распределен по всей поверхности измерителя. В этом случае эффективная толщина пленки h_{ach} будет равна [24]:

$$h_{\rm sp} = \frac{m}{dS},\tag{1}$$

где *m* — масса осажденного металла, *d* — плотность материала металла, *S* — площадь, занимаемая пленкой на поверхности измерителя.

На рис. 1а–1в представлена морфология пленок Zn на стекле, кварце и кремнии, полученная метом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Как видно, общим для всех пленок является их островковый характер. Средний размер островков на стекле составляет 23.1 ± 5.6 нм, на кварце – 12.9 ± 0.6 нм, а на кремнии – 22.9 ± 2.3 нм.

С увеличением эффективной толщины пленки $h_{\rm s\phi}$ пленки Zn происходит рост размеров островков. Зависимость размера островков от $h_{\rm s\phi}$ на стекле и Si показана на рис. 2.

На рис. 3 представлено РЭМ-изображение обратной стороны пленки, на которой все гексагональные кристаллы цинка имеют ориентацию с базисной плоскостью [0001], перпендикулярной направлению *с* и параллельной плоскости подложки.

Как видно, каждый зародыш, достигший критического размера, начинает расти в соответствии с правилами роста гексагональной кристаллической структуры Zn в виде тонкой пластинки, параллельной плоскости подложки, перпендикулярно оси *с* гексагональной решетки. Такому быстрому росту благоприятствует, по-видимому, высокое пресыщение и объемная диффузия атомов Zn. Различия в размерах обусловлены неодинаковыми скоростями роста первоначально возникших зародышей, имеющих различную ориентацию. В процессе коалесценции (рис. 3) нескольких зародышей образуется более крупный островок.

На рис. 4 представлена "лицевая" сторона пленки Zn. Дальнейший рост сопровождается двойникованием и разориентацией нанокристаллов в толщине пленки.

Из рис. 4 видно, что на заключительном этапе роста пленки, отдельные монокристаллы цинка гексагональной формы ориентированы по отношению к поверхности подложки случайным образом. На всех шести гранях большинства монокристаллов цинка гексагональной формы, которые перпендикулярны основанию правильного шестигранника, можно наблюдать штриховку, характерную для полисинтетических двойников или полос скольжения. Наблюдение такой морфологии на гранях гексагональной структуры для толстых пленок подтверждает склонность монокристаллов цинка в указанных направлениях к скольжению и двойникованию [7–12]. Подтверждение того, что ориентационный рост монокристаллов цинка можно сохранить и использовать в дальнейшем для практических приложений, представлено на рис. 5.

Как видно на рис. 5, основная часть гексагональных кристаллов цинка при толщине пленки ~200 нм имеет такую ориентацию, при которой плоскость [0001] параллельна плоскости подложки, и которая совпадает с ориентацией, характерной для морфологии пленок, прилегающих к подложке.

На рис. 5 показана пленка Zn с "эффективной" толщиной около 200 нм. Как можно видеть, основная часть гексагональных кристаллов цинка имеет ориентацию, при которой плоскость [0001] параллельна плоскости подложки. Другая значительная часть кристаллов сориентирована таким образом, что их базисная плоскость [0001] повернута по отношению к плоскости подложки и большинству гексагональных кристаллов цинка на угол ~90°.

ОБСУЖДЕНИЕ

В металлах с ГПУ-решеткой наблюдается большое многообразие систем скольжения, зависящее отсоотношения параметров кристаллической решетки c/a (c – высота элементарной ячейки ГПУ решетки, a – параметр базисной плоскости). Наименьший вектор Бюргерса $a/3\langle 11\overline{2}0\rangle$ лежит в базисной плотноупакованной плоскости [0001]. В этом случае для одной плоскости и трех направлений имеются три системы скольжения [7–12].

При отношении c/a > 1.633 скольжение преимущественно происходит по плотноупакованным прочным плоскостям [0001] вдоль плотноупакованных прочных рядов $\langle 11\overline{2}0 \rangle$. Типичными



Рис. 3. Морфология "тыльной стороны" пленки Zn толщиной ~1000 нм.



Рис. 4. Морфология "лицевой" стороны пленки толщиной ~1000 нм.



Рис. 5. Морфология "лицевой" стороны более тонкой пленки (толщина ~200 нм).

2020

примерами таких металлов являются Zn и Cd (c/a = 1.856 для Zn u 1.886 для Cd).

Общей тенденцией, относящейся к механическим свойствам ГПУ-металлов, является проявление у них двух видов деформации, образующихся как путем скольжения, так и путем двойникования [7–12]. Можно предположить, и на это указывают другие авторы, что активность вовлеченных в деформацию систем скольжения и двойникования в значительной мере должна зависеть от величины c/a [25].

Такая ситуация также характерна и теоретически предсказана для некоторых ГПУ-кристаллов при двойниковании [7–12].

Тем не менее, уже при толщине ~200 нм можно наблюдать некоторое количество гексагональных кристаллов, имеющих произвольную ориентацию и не совпадающих с преимущественной ориентацией других монокристаллов.

Разброс по размерам островков Zn, который наблюдается на подложке из стекла (рис. 1а) можно объяснить неоднородностями поверхности, всевозможными дефектами структуры поверхности. Параметры шероховатости поверхности стекла R_a и R_z равны соответственно 0.37 ± 0.08 нм и 1.53 ± 0.42 нм. В таких условиях центрами зародышеобразования могут быть атомы примесей и другие дефекты [13–15].

На подложке из кварца наблюдается минимальный разброс по размерам островков Zn. Это можно объяснить более "гладкой" поверхностью кварца и одинаковой скоростью роста зародышей. На рис. 16 видны контуры кристаллитов кварца больших размеров. Островки Zn в основном располагаются вдоль границ разделов кристаллитов.

На подложке из кремния распределение размеров имеет чисто гауссов характер. Это указывает на то, что поверхность Si более однородна. Поверхность Si сильно структурирована. Местами преимущественного зарождения зародышей могут быть ступени скола, выходы дислокаций и т.п.

Для понимания условий формирования пленок цинка важно знать, при каких условиях начинается рост новой фазы. Оценим размер критического зародыша. Образованию зародышей предшествует образование скоплений адсорбированных атомов и их рост до критических размеров. Влияние подложки на образование зародышей будет проявляться [16–18]:

 если взаимодействие между адсорбированными атомами более слабое, чем их связь с атомами подложки;

2) если взаимодействие между адсорбированными атомами более сильное, чем их связь с атомами подложки.

В первом случае должны возникать большие скопления, возможно образование моноатомных слоев, во втором случае мелкие скопления адсорбированных атомов быстро переходят в зародыши новой фазы.

Очевидно, что скорость образования зародышей V равна произведению концентрации скоплений критических размеров на частоту присоединения к ним одного адатома:

$$V = Z f_a N_i^*, \tag{2}$$

где N_i^* количество скоплений критических размеров на единице площади подложки, f_a – частота, с которой скопления вырастают до критического размера, Z – поправочный коэффициент Зельдовича, характеризующий уменьшение концентрации критических зародышей. Если считать, что критический зародыш имеет форму диска толщиной в один атом, то его периметр равен $2\pi R_0$, где R_0 – радиус критического зародыша.

Тогда $f_a = 2\pi\eta_a R_0 n_1 b_a$, где η_a – вероятность того, что атом при столкновении со скоплением зародышей присоединится к нему, а не испарится, η_1 – концентрация одиночных адсорбированных атомов вблизи зародыша, b_a – средняя скорость миграции адсорбированных атомов.

Используя данные предположения, в работах [16–18] было получено выражение для размера критического зародыша:

$$R_0^* \simeq \frac{\Omega \gamma_2}{k T \ln\left(\frac{P}{P_e}\right)},\tag{3}$$

где Ω — объем, занимаемый одним атомом в скоплении на подложке, γ_2 — удельная свободная энергия зародыша для данного металла, (*P*/*Pe*) — критическое пересыщение (порядка 50–100).

Для Zn объем адатома составляет 11.994 Å³, $\gamma_2 = 760 \text{ мДж/м}^2$, при температуре подложки порядка 400 K и параметре пресыщения (*P*/*Pe*) = 50 радиус критического скопления равен: $R_0^* = 4.1903 \text{ Å} \approx 0.4 \text{ нм.}$

При достижении концентрации адсорбированных атомов критической величины наступает стационарный период кристаллизации пленок, определяемый качеством поверхности подложки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при магнетронном напылении пленок Zn с эффективными толщинами до 100 нм наблюдается формирование пленок островкового типа с характерными размерами 12.9 нм для подложки из кварца. Для подложек из стекла и кремния типичный размер островков увеличивается в 2–3 раза. По видимому, более шероховатая поверхность стекла и кремния способствует быстрому формированию зародышей адатомов, и появлению критических зародышей новой фазы. С увеличением толщины пленки Zn наблюдается формирование гексогональных нанокристаллов Zn, которые упаковываются в слоистые структуры. Подбором параметров напыления можно получить ориентированные в пространстве нанокристалы с плоскостью [0001], параллельной плоскости подложки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-02-00167. Работа ТАВ выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 08-08) и госзадания 3.4903.2017/6.7.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кукушкин С.А., Осипов А.В. // УФН. 1998. Т. 168. № 10. С. 1083.
- 2. Конозенко И.Д. // УФН. 1954. Т. 52. № 4. С. 561.
- 3. *Ohring M.* The Materials Science of Thin Films. San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto: Academic Press, 1992. 742 p.
- Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. М.: Атомиздат, 1979. 264 с.
- 5. Levinstein H. // J. Appl. Phys. 1949. V. 20. № 4. P. 306.
- 6. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука. 1988. 296 с.
- Yoo M.H. // Metallurgical Transactions A. 1981. V. 12 A. № 3. P. 409.
- Wang Y.N., Huang J.C. // Materials Chemistry and Physics. 2003. V. 81. № 1. P. 11.
- 9. Galindo-Nava E.I. and Rivera-Diaz-del-Castillo P.E.J. // International J. Plasticity. 2014. V. 55. № 4. P. 1.

- 10. Yu Q., Qi L., Chen K., Mishra R.K., Li J., Minor A.M. // Nano Lett. 2012. V. 12. № 2. P. 887.
- 11. *Bacon D.J., Vitek V. //* Metallurgical and Materials Transactions A. 2002. V. 33A. № 13. P. 721.
- 12. *Graff S.* Micromechanical Modeling of the Deformation of HCP Metals. Geesthacht. Germany. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, 2008. 110 p.
- 13. *Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. М.-Л.: Гостехиздат, 1949. 492 с.
- 14. Фолмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Главная редакция физико-математической литературы, 1988. 206 с.
- Странский И.Н., Каишев И. // УФН. 1939. Т. 21. № 4. С. 408.
- 16. Косевич В.М., Палатник Л.С., Сокол А.А., Архипов П.П. // ДАН СССР. 1968. Т. 180. № 3. С. 586.
- Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок М.: Наука, 1972. 319 с.
- 18. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э. // ФТП. Т. 39. № 11. С. 1312.
- Volmer M., Weber A. // Z. Physik. Chem. 1926. V. 119. № 3-4. P. 277.
- Frank F.C., van der Merwe J.H. // Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. 1949. V. 198. P. 205.
- Stranski I.N., Krastanow L. ZurTheorie der orientierten Ausscheidung von Ionen kristall enaufeinander. Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissen schaftlichen Klasse II b. Akademieder Wissenschaften Wien. 1938. V. 146. P. 797.
- 22. Venables J.A., Spiller G.D.T., Hanbücken M. // Rep. Prog. Phys. 1984. V. 47. P. 399.
- Lewis B., Anderson J.C. Nucleation and Growth of Thin Films. London/New York/SanFrancisco: Academic Press, 1978. 506 p.
- 24. Точицкий Э.И. Кристаллизация и термообработка тонких пленок. Минск: Наука и техника, 1976. 376 с.
- 25. *Черняева Т.П., Грицина В.М.* // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физ. Радиац. поврежд. и радиац. материаловед. 2008. Т. 92. № 2. С. 12.

Formation of Zn Films by Magnetic Surface on Substructions from Glass, Quartz and Silicon

V. A. Polishchuk^{1, 2}, V. V. Tomaev^{3, 4, 5, *}, N. B. Leonov¹

¹St. Petersburg University of Information Technology, Mechanics and Optics, St. Petersburg, 197101 Russia ²Admiral Makarov State University of Maritime and Inland Shipping, St. Petersburg, 198035 Russia ³St. Petersburg State University, St. Petersburg, 198504 Russia ⁴St. Petersburg Mining, St. Petersburg, 199106 Russia ⁵St. Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, 190013 Russia

*e-mail: tvaza@mail.ru

Using magnetron sputtering, Zn films, were obtained on glass, quartz and silicon substrates. The morphology of the surface was investigated by scanning electron microscopy. The sizes and statistical parameters of Zn nanocrystals are determined. It is established that the morphology of the surface of zinc films essentially depends both on the technological application conditions and on the substrate material. With the help of the theory of homogeneous and heterogeneous formation of nuclei of a new phase, the geometric and thermodynamic parameters of the structural elements of the investigated films are estimated. The possibility of controlling the degree of twinning in hexagonal zinc nanocrystals is discussed. The peculiarity of the formation of a new phase is the double structure of hexagonal Zn nanocrystals. By selecting the deposition parameters, one can obtain a Zn film with the orientation of the plane of nanocrystals [0001] parallel to the plane of the substrate.

Keywords: Zn films, surface morphology, Zn nanocrystals, nuclei of a new phase.

УДК 537.63:539.26

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА И ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РАСПАД ЗАКАЛЕННОЙ БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ БрБ-2

© 2020 г. Р. Пост^{*a*}, Ю. В. Осинская^{*b*}, *, Г. Вильде^{*a*}, С. В. Дивинский^{*a*, *b*}, А. В. Покоев^{*b*}, **

^аИнститут физики материалов, Университет Мюнстера, Мюнстер, 48149 Германия ^bСамарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, Самара, 443086 Россия *e-mail: ojv76@mail.ru **e-mail: a.v.pokoev@mail.ru Поступила в редакцию 27.06.2019 г. После доработки 08.08.2019 г. Принята к публикации 12.08.2019 г.

Впервые методом растровой электронной микроскопии исследовано влияние температуры отжига и постоянного магнитного поля на особенности распада закаленной бериллиевой бронзы БрБ-2. Сплав технической бронзы БрБ-2 выдерживали 0.5 ч при температуре 800°С, закаливали погружением в воду и подвергали искусственному старению при температурах 325, 350 и 400°С в течение 1 ч в постоянном магнитном поле 0.7 Тл и без него. Установлено, что распад сплава протекает одновременно по нескольким механизмам, в том числе путем прерывистого (ячеистого) распада. Впервые установлено различное протекание распада вблизи тройных стыков и вблизи границ зерен. При этом активационные барьеры для прерывистого выделения вблизи тройных стыков границ зерен сплава в постоянном магнитном поле уменьшаются, скорость роста заметно увеличивается и размер ячеек уменьшается практически в два раза. Данные по микроструктуре сопоставлены с результатами по микротвердости и рентгеноструктурному анализу. Обсуждается возможный механизм воздействия постоянного магнитного поля на прерывистый распад в сплавах на основе меди.

Ключевые слова: прерывистый распад, бериллиевая бронза, постоянное магнитное поле, старение. **DOI:** 10.31857/S102809602005012X

ВВЕДЕНИЕ

Эффект влияния магнитного поля на термодинамические и кинетические свойства, а также эволюцию микроструктуры ферромагнитных материалов известен уже достаточно давно [1-4]. Однако, тот факт, что поведение и свойства диамагнитных сплавов могут существенно изменяться при отжигах в постоянных магнитных полях (ПМП), как это было показано в работах [5–7], до сих пор воспринимается довольно неожиданным. В [7, 8] была установлена миграция границ зерен в сторону областей с более высокой диамагнитной восприимчивостью под влиянием сильных магнитных полей в кристаллах с ГПУ-решеткой [7]. Более того, в работах [8, 9] наблюдали влияние магнитного поля на текстуру и микроструктуру холоднокатаных Al и Zn. Донг с сотрудниками в работе [10] исследовали влияние ПМП с индукцией 10 Тл на старение магниевого сплава AZ91. Наблюдали прерывистое выделение интерметаллической фазы Mg₁₇Al₁₂ на границах зерен, наряду с замедлением скорости объемной диффузии.

Кроме того, Ли и сотрудники сообщили о сильном воздействии отжига в ПМП на скорость эффекта Киркендалла и взаимную диффузию в системе Cu–Ni [11]. Во всех выше цитированных работах использовали магнитные поля напряженностью от 5 до 19 Тл.

В работах [5-7] было показано, что ПМП напряженностью до 1 Тл оказывает заметное влияние на микротвердость сплавов на основе меди, причем отмечалось как повышение, так и понижение твердости стареющего справа по отношению к поведению такового, отожженного в отсутствие магнитного поля [14, 15]. Хорошо известно. что микротвердость материалов определяется большим количеством параметров микроструктуры, таких как плотность дислокаций, размер зерна, наличие выделений частиц второй фазы, атомов примеси в матрине и пр., следовательно. необходимо тщательное исследование влияния температуры отжига и ПМП на структурные особенности распада пересыщенного твердого раствора в системе Cu-Be. Отметим, что распад


Рис. 1. Микроструктура бериллиевой бронзы БрБ-2 после закалки. Оттенок зерен соответствует кристаллографическому направлению нормали к поверхности образца, указанному на вставке обратной полюсной фигуры.

твердого раствора в этой системе (без приложения магнитного поля) изучался довольно подробно [16—18].

В настоящей работе впервые изучено влияние относительно слабого ПМП (0.7 Тл) на структурные особенности распада предварительно закаленного сплава (пересышенного твердого раствора) бериллиевой бронзы БрБ-2. Следуя [12, 13], под слабыми магнитными полями понимают поля с магнитной энергией порядка $E_m \approx \mu_{\rm B} \times B \ll kT$ $(\mu_{\rm B} - {\rm магнетон} {\rm Бора}, B - {\rm индукция} {\rm магнитного}$ поля ~ 1 Тл, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура), которые значительно влияют на микро- и макроскопические свойства различных диамагнитных материалов (щелочно-галлоидные кристаллы, немагнитные металлы, полупроводники и т.д.), такие как пробеги дислокаций, внутреннее трение, микротвердость, предел прочности и др. Кроме того, следует отметить, что вблизи критической температуры распада даже малые внешние воздействия могут приводить к существенным эффектам.

Изменение микроструктуры обсуждается в сопоставлении с данными по микротвердости и рентгеноструктурными данными. Впервые установлена особая роль тройных стыков в процессе распада и показано влияние примеси никеля на особенности распада по границам зерен и тройным стыкам. Впервые показано, что отжиг в постоянном магнитном поле заметно меняет размер ламелей и межламельное расстояние при прерывистом распаде в системе Cu–Be(Ni).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования был взят технический сплав бериллиевой бронзы БрБ-2 (Си – 1.9 мас. % Ве – 0.33 мас. % Ni, остальные примеси – не более 0.12 мас. %). Образцы сплава имели форму цилиндра диаметром 10 мм и высотой 10 мм.

После выдержки 0.5 ч при температуре 800°С образцы закаливали быстрым погружением в воду при температуре 20°С. Термическую обработку образцов в ПМП напряженностью 0.7 Тл проводили в динамическом вакууме ~ 10^{-2} Па. Напряженность ПМП измеряли и контролировали с точностью до 1%, при этом неоднородность поля составляла менее 5%/м. Направление ПМП было перпендикулярно поверхности образца. Температуру измеряли Pt/Pt(Rh)-термопарой и поддерживали на заданном уровне с точностью $\pm 0.5^{\circ}$ С.

Образцы после предварительной закалки искусственно старили при температурах 325, 350 и 400°С в течение 1 ч с наложением ПМП и без него. Согласно диаграмме фазовых состояний Си–Ве [16], при 800°С содержание бериллия в сплаве составляет ~12 ат. %, тогда как растворимость бериллия при температурах от 300 до 400°С ограничивается ~2–3 ат. %, что соответствует состояниям пересыщенного твердого раствора.

Микроструктуру поверхности образцов, состаренных при 325, 350 и 400°С, изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) FEI Nova NanoSEM 230, оснащенного детектором дифракции обратно-рассеянных электронов. Поверхность образцов механически полировали с использованием полировальной машины Теgramin и алмазной пасты с размером частиц 0.5 мкм. Данные по дифракции обратно рассеянных электронов анализировали с использованием программного обеспечения TSL OIM Analysis 5 с индексом достоверности более 0.1. Для оценки размера зерна применяли выборку зерен с типичным разрешением 5 пикселей и максимальной разориентировкой 2°. Так как исследуемые материалы характеризовались сравнительно большим размером зерна, а количество анализируемых зерен в одном измерении было относительно малым, то погрешность оценки размера зерна составляла ~15-30%. Размер зерен измерялся без учета двойных границ. Микроскопические изображения ориентировок зерен получены с использованием изображений обратных полюсных фигур (рис. 1).

Микротвердость измеряли с помощью микротвердомера HAUSER с нагрузкой 100 г и временем выдержки 7 с. Полученные значения микротвердости усредняли по 15–20 измерениям, при этом относительная ошибка среднего значения микротвердости составляла 3–5%.

Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновской установке ДРОН-2 в Со K_{α} -излучении. Анализ физического уширения дифрак-



Рис. 2. Распределение атомов Ni, полученное методом PCMA после закалки (а) и последующего отжига при 325° C (б, в) и 400° C (г, д) при наложении ПМП (в, д) и в его отсутствие (б, г).

ционных пиков выполнен методом аппроксимации [19], а в качестве эталона выбран закаленный образец. Определены параметры тонкой структуры (ПТС) образцов: средние размеры блоков когерентного рассеяния ($\langle D \rangle$), относительная микродеформация кристаллической решетки ($\Delta d/d$) и плотность дислокаций (ρ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура бериллиевой бронзы БрБ-2 после закалки от 800°С в воду представлена на рис. 1.

Данная микроструктура характеризует начальное состояние сплава перед последующими отжигами с целью старения. Наблюдается большое количество двойников. Размер зерен составляет 300 ± 30 мкм. Метод рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) показал практически гомогенное распределение Ni по объему зерен с редкими обогащенными частицами Ni областями и отсутствием обнаруживаемой сегрегации границ зерен атомами Ni (рис. 2а). Согласно фазовым диаграммам Си–Ве и Ni–Ве [16], можно ожидать появление областей, обогащенных Cu (Ni) и Ве и со структурой В2 (соответствует структуре хлорида цезия CsCl), поскольку при температурах выше 300°С Си и Ni неограниченно взаимно растворяются [16]. Структура В2 в этом соединении представляет собой ОЦК-решетку, в которой атомы Си и Ni занимают угловые положения элементарной ячейки, а атомы Ве расположены в центрах ячеек.

Следует отметить, что наличие атомов Ве невозможно обнаружить методом РСМА. Однако, можно заключить, что в исходном (закаленном) состоянии образец соответствует в основном пересыщенному твердому раствору Ве (и Ni согласно данным РСМА) в Си. Наблюдаемые области на рис. 2a, как было отмечено, представляют собой обогащенные никелем частицы. Согласно фазовой диаграмме [20] и результатам исследования распада без приложения поля [16, 18], это частицы со структурой В2 (соответствует структуре хлорида цезия CsCl).

На рис. 3 представлена микроструктура образцов сплава, наблюдаемая после распада закаленного твердого раствора, первоначально находящегося в пересыщенном состоянии, при температурах 325, 350 и 400°С в течение 1 ч с наложением ПМП

38



Рис. 3. Типичная микроструктура сплава, наблюдаемая после отжига закаленного пересыщенного бериллием твердого раствора при 325° C (a, r), 350° C (б, д) и 400° C (в, е) при наложении ПМП (г, д, е) и в его отсутствие (a, б, в). Ориентировки зерен имеют различный оттенок серого цвета в соответствии с обратной полюсной фигурой, показанной на вставке рис. 1.

и в его отсутствие. Влияние ПМП наиболее заметно после отжига при температуре 325° C (рис. 3). Установлено, что при этой температуре отжига размер зерна (рис. 1) составлял после отжига без ПМП ~170 ± 30 мкм и ~110 ± 30 мкм после отжига в ПМП.

Отжиг при температурах 350 и 400°С в ПМП и без него не приводит к существенным изменениям микроструктуры и в пределах ошибки измерений размер зерен практически одинаков (рис. 3).

Установлено, что отличительной особенностью микроструктуры образца, отожженного при температуре 325°С, является достоверно четко наблюдаемое обогащение Ni областей вблизи границ зерен и, что особенно заметно, вблизи тройных стыков, как это становится видным на распределение атомов Ni по сечению образцов, полученных методом РСМА в растровом электронном микроскопе (рис. 2). Увеличение концентрации Ni вблизи некоторых границ подтверждается одновременным определением зеренной структуры и положения границ методом дифракции обратно-рассеянных электронов. Кроме того, на рис. 26 хорошо видно, что существует избыточное обогащение границ зерен Ni и без наложения ПМП, но в присутствии ПМП этот эффект значительно увеличивается (рис. 2в). Отжиг с ПМП и в его отсутствие при температурах 350 и 400°С не вызывает выше-описанного эффекта обогащением Ni в пределах разрешения используемого метода (рис. 2г, 2д).

Результаты измерения микротвердости образцов представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что старение при всех исследованных температурах приводит к увеличению микротвердости почти в 3 раза по сравнению с закаленным образцом.

Наложение ПМП приводит к наибольшему приросту величины микротвердости при температуре 400°С (рис. 4) по сравнению со случаем его отсутствия. Полученный при этой температуре эффект достигает 38%; при температуре 325°С увеличение микротвердости составляет ~10%.

На рис. 5 представлены результаты рентгенографического анализа ПТС сплава. Установлено, что ПМП практически не влияет на ПТС образцов, состаренных при температуре 350°С в течение 1 ч, что согласуется с данными по микроструктуре и микротвердости сплава. Однако, при температуре 400°С наблюдается корреляция увеличения микротвердости с повышением плотности дислокации.

При температуре 325°С такой корреляции не наблюдается, что связано с зависимостью микротвердости от структурно-физических параметров



Рис. 4. Влияние температуры распада пересыщенного твердого раствора (время старения 1 ч) и ПМП на микротвердость бериллиевой бронзы БрБ-2.

для многокомпонентных сплавов [21]. Микротвердость сплава при отжиге в ПМП растет сильнее, по всей видимости в результате дополнительного упрочнения, связанного с некоторым уменьшением размера зерна (эффект Холла-Петча) и заметного вклада частиц второй фазы, обогащенных никелем.

Применение более сильных магнитных полей для металлических сплавов существенно влияет на многие физические процессы в диамагнитных сплавах, например, на диффузию атомов [11], движение границ зерен [7], возврат и рекристаллизацию [8]. Уже отмечалось выше, различные процессы в немагнитных тверлых телах, таких как ковалентные, ионные или металлические кристаллы, также чувствительны к присутствию магнитного поля [12, 13, 22], например, движение дислокаций может быть активировано однородным магнитным полем и в отсутствие какого-либо внешнего механического воздействия [23, 24]. В работе [10] обнаружено увеличение скорости распада твердого раствора в магниевом сплаве при воздействии сильного магнитного поля порядка 12 Тл.

Результаты настоящей работы выявили существенное влияние слабых магнитных полей более низкой индукции 0.7 Тл на кинетику распада пересыщенного твердого раствора в обычном диамагнитном сплаве бериллиевой бронзы БрБ-2, в особенности при температуре 325°С. Отжиг при температуре 400°С в течение 1 ч вызывает распад пересыщенного твердого раствора бериллиевой бронзы БрБ-2, сопровождающийся значительным изменением микроструктуры по сравнению с закаленным образцом (рис. 1в и 3в). Детальный анализ микроструктуры на рис. 3 выявил отсутствие заметного обогащения никелем границ зерен в этих случаях и показал практически одинаковое распределение никеля в объеме изучаемых зерен в пределах разрешения РСМА.



Рис. 5. Влияние температуры распада пересыщенного твердого раствора на плотность дислокаций (а), средний размер блоков когерентного рассеяния (б) и относительную величину микродеформаций (в) при времени старения 1 ч.

Установлено, что отжиг при 325°С приводит к прерывистому распаду пересыщенного твердого раствора с образованием типичной *S*-образной

<i>T</i> , °C	H = 0	Гл	<i>H</i> = 0.7 Тл		
	Вблизи тройных стыков	Вблизи границ	Вблизи тройных стыков	Вблизи границ	
325	73 ± 12 нм	70 ± 9 нм	36 ± 9 нм	71 ± 35 нм	
400	67 ± 11 нм	72 ± 18 нм	44 ± 7 нм	57 ± 16 нм	

Таблица 1. Влияние температуры распада пересыщенного твердого раствора (время старения 1 ч) и ПМП на среднюю ширину ламелей (ячеек)

морфологии на границах зерен и морфологий типа "двойного шва" [24, 25] (рис. 6). Устойчиво наблюдается повышение концентрации Ni вблизи тройных стыков границ зерен.

Детальный анализ соответствующей микроструктуры (рис. 6), а также сканирование по большей площади (рис. 2а, 2г) показали заметное устойчивое влияние ПМП на кинетику распада при 325°С. Практически все большеугловые границы зерен выявляют в данном случае характерную морфологию, свидетельствующую о более быстром распаде пересыщенного твердого раствора при наложении ПМП. Этот факт наряду с наблюдаемым значительно меньшим размером зерна указывает на снижение барьера зародышеобразования для прерывистого распада в ПМП.

Дальнейший подробный анализ граничных областей вблизи зерен в бериллиевой бронзе БрБ-2 после отжига 325°С с наложением ПМП и без него показывает аналогичную морфологию микроструктуры, если распад происходит возле конкретных дефектов: границ зерен или тройных стыков (рис. 6). РЭМ-изображения, полученные в режиме отраженных электронов, показывают типичные микроструктуры прерывистого распада в Cu-Be-сплавах на основе Cu [18, 25]. Выделения зарождаются на тройных стыках и границах зерен. Распад происходит в соответствии с реакцией $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$, где α' и α соответствуют пересыщенному раствору Ве в Си (созданному закалкой от 800°С) и равновесному (или почти равновесному) раствору при температуре старения, а β соответствует выделениям (Cu, Ni)Ве с В2-структурой [18]. Кинетика распада контролируется диффузией и сегрегацией атомов раствора (Ве и Ni) по фронту распада [26, 27]. Следует отметить, что на многочисленных двойниковых границах никаких следов распада и частиц, обогащенных Ni, обнаружено не было.

Микроскопия ориентационных изображений выявила выступы – протрузию двух соседних зерен одного в другое с образованием морфологии двойниково-подобных структур (рис. 7). Такие соотношения видны, скажем, для зерен А и В, при этом появляются структуры типа А/В/А/В, в то время как типично ожидаются как соотношения А/В/А/В или А/В'/А/В'. Интересная особенность наблюдается для зерен С и Д (рис. 7). Распад происходит на границе С/Д' (Д' обозначает двойниковую ориентировку к зерну Д) по типу "двойного шва", но при этом появляется ориентировка, двойниковая к Д', т.е. Д, при внимательном рассмотрении рисунка можно отметить и тонкую полоску зерна с ориентировкой Д'. Появление двойниковых структур скорее всего обусловлено релаксацией локальных напряжений, возникающих при распаде. Отметим, что образование подобных двойниковых структур при прерывистом распаде ранее не отмечалось.

В данной работе впервые установлено наличие двух основных типов ламельных структур с разными межламельными расстояниями и, возможно, с разной кинетикой распада. Эти типы соответствует прерывистому распаду вблизи тройных стыков и вблизи границ зерен. Простое сравнение размеров соответствующих областей распада при одинаковых условиях (рис. 6, табл. 1) свидетельствует в пользу ускоренного распада вблизи тройных стыков по сравнению с таковым вблизи высокоугловых границ.

Такая интерпретация прерывистого распада в системе Cu-Be(Ni) необходима для четкого понимания влияния магнитного поля на распад. С этой целью рассмотрим особенности распада сплава после отжига при 325°С (табл. 1). Из таблицы видно, что при отжиге в условиях наложения ПМП средняя ширина ламелей (ячеек) вблизи тройных стыков уменьшается в два раза. Такое существенное влияние слабого ПМП на морфологию прерывистого распада вблизи тройных стыков ранее не наблюдали. В то же время, хотя морфология распада вблизи границ зерен при отжиге при 325°C меняется незначительно (табл. 1), наложение ПМП вызывает распад вблизи большего числа высокоугловых границ (практически все наблюдаемые высокоугловые границы в последнем случае декорированы никелем). При этом обнаружено, что отжиг в ПМП изменяет доминирующую морфологию структуры с S-типа на структуру двойного шва [25] на доминирующем числе границ зерен при отжиге в ПМП. В обоих случаях распад на границах двойников не наблюдается.

Отметим, что размеры ламелей меняются и при включении ПМП при температуре 400°C, хотя и не так заметно (табл. 1).

Уменьшение межламельного расстояния (в два раза при температуре 325°С и в полтора раза при



(б)



Рис. 6. Типичная микроструктура сплава БрБ-2, наблюдаемая после распада пересыщенного твердого раствора при 325°С в течение 1 ч без наложения ПМП (а) и в ПМП 0.7 Тл (б). На вставках показаны изображения выбранных областей, полученные с помощью детектора обратно-рассеянных электронов.

температуре 400°С) может быть связано с влиянием ПМП на зернограничную диффузию и зернограничную сегрегацию атомов никеля на фронте распада. Замедление поверхностной самодиффузии в α -Fe в результате применения магнитного поля наблюдали в [28] при тщательных измерениях кинетики роста зерен. Напротив, применение магнитного поля может привести ускорению или замедлению диффузионных процессов в диамагнитных матрицах [11]. Скрупулезные измерения распределения элементов по отдельным ламелям могут дать ответ на этот вопрос, поскольку при этом может быть оценено тройное произведение коэффициента зернограничной диффузии, коэффициента сегрегации и ширины границы зерен [29]. Такие измерения планируются.

На рис. 8 (вставка) показана типичная картина морфологии вокруг выбранного тройного стыка



Рис. 7. Двойниковые соотношения при протрузии зерен с образованием морфологий типа "двойного шва". Подобные соотношения указаны для зерен А/В и С/Д.



Рис. 8. РЭМ-изображение тройного стыка границ зерен (вставка) и распределение Ni вдоль указанных линий после распада закаленной бронзы БрБ-2 при 325°С, 1 ч в ПМП 0.7 Тл.

зерен в бериллиевой бронзе БрБ-2 после отжига 325°С в течение 1 ч в ПМП. Наблюдаются морфологии как непрерывного (с образованием зон Гинье-Престона в объеме зерен), так и прерывистого распада. Характерное распределение концентрации никеля вдоль линий показано на рис. 8. В то время как в матрице установлено наличие около 0.4 мас. % Ni, усредненная концентрация никеля в приграничной области выделений варьируется от 1 до 1.5 мас. %, а в самой области достигает 2–2.5 мас. %. Отдельные частички характеризуются концентрацией никеля до 6–8 мас. %.

В пределах ошибки эксперимента не было обнаружено изменений концентрации никеля для отожженных образцов в ПМП и без него. В предыдущем исследовании [30] сообщалось о результатах изучения сегрегации никеля на границах зерен в чистой меди: соответствующий коэффициент сегрегации на общих большеугловых границах зерен был оценен примерно в ~16 при 325° С. Очевидно, что присутствие атомов Ве может изменять уровень сегрегации атомов Ni, и можно предположить, что оно оказывает влияние на сегрегацию атомов Ni в границах зерен и в сплавах на основе меди. Отсутствие сегрегации никеля на двойниковых границах в меди отмечалось в работе [31] и этот факт согласуется с отсутствием зон прерывистого распада вблизи двойников.

Влияние магнитного поля на эволюцию микроструктуры в Zn или Bi с гексагональной матрицей было связано с дополнительной движущей силой из-за магнитной анизотропии соседних зерен [7]. В настоящем случае, как правило, диамагнитной матрице на основе меди, магнитное поле, по-видимому, влияет на обогащение никелем границ зерен, влияющих на скорость миграции фронта распада (отметим появление частиц, обогащенных никелем, вблизи фронта распада, рис. 8). Однако необходим еще дополнительный качественный анализ, в том числе с использованием электронной микроскопии "на просвет" высокого разрешения.

Так как значительные изменения значений микротвердости наблюдались после отжига при температуре 400°С (в ПМП и без него) независимо от незначительных изменений соответствующей микроструктуры и элементного состава, как было показано при анализе результатов растровой электронной микроскопии и РСМА. Поэтому необходимо дальнейшее детальное исследование, в частности, методом просвечивающей электронной микроскопии, так как концентрация атомов никеля в матрице может меняться в пределах, недоступных для стандартного РСМА-анализа, использованного в данной работе. Отметим, что твердо-растворное упрочнение также может приводить к дополнительному вкладу в микротвердость, обнаруженному при отжиге в магнитном поле при температуре 400°С [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отжиг закаленного сплава бериллиевой бронзы БрБ-2, соответствующего пересыщенному твердому раствору, в ПМП с индукцией 0.7 Тл выявил достоверно обнаруживаемые изменения кинетики прерывистого распада в бериллиевой бронзе БрБ-2, особенно при температуре 325°С. При температуре 350 и 400°С воздействие ПМП на морфологию распада менее выражено, хотя наибольшее воздействие на микротвердость обнаружено при 400°С.

В работе впервые отмечены разные характеристики распада вблизи границ зерен и вблизи тройных стыков. Отжиг при 325°С в ПМП приводит к наиболее заметному изменению морфологии распада вблизи тройных стыков со значительным изменением ширины ламелей.

Установлено обогащение никелем фронта прерывистого распада, в том числе появление частиц, обогащенных никелем. Причем при наложении ПМП этот эффект значительно усиливается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pokoev A.V., Stepanov D.I., Trofimov I.S., Mazanko V.F. // Phys. Status Solidi. A. 1993. V. 137. P. K1.
- Pokoev A.V., Stepanov D.I. // Tech. Phys. Lett. 1997. V. 23. P. 184.
- Sumi, Toda, Fuijii, Tsurikawa // Rev. Adv. Mater. Sci. 2009. V. 21. P. 35.
- 4. *Wu Y., Lu Y., Zhao X., Zuo L. //* Mater. Science Forum. 2011. V. 706–709. P. 2372.
- Osinskaya J.V., Pokoev A.V., Perov N.S. // Defect and Diffusion Forum. 2006. V. 249. P. 111.
- Molodov D.A., Gunster C., Gottstein G. // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 3875.
- 7. Molodov D.A., Konijnenberg P.J., Barrales-Mora L.A., Mohles V. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 7853.
- Molodov D.A., Bhaumik S., Molodova X., Gottstein G. // Scripta Materialia. 2006. V. 54. P. 2161.
- Molodov D.A., Bozzolo N. // Acta Materialia. 2010. V. 58. P. 3568.
- Dong J., Li Z.F., Zeng X.Q., Lu C., Ding W.J. // Mater. Science Forum. 2005. V. 488–489. P. 849.
- 11. *Li D., Wang Q., Wang K., Wu C., Li G., He J.* // Mater. Science Forum. 2011. V. 706–709. P. 2910.
- 12. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В. Петржик Е.А. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 838.

- 13. Golovin Yu.I. // Phys. Solid State. 2004. V. 46. P. 789.
- 14. Осинская Ю.В., Покоев А.В. // ФХОМ. 2003. № 3. С. 18.
- 15. Osinskaya J.V., Pokoev A.V., Perov N.S. // Defect and Diffusion Forum. 2006. V. 249. P. 111.
- 16. Nakagawa M. // Jap J. Appl Phys. 1965. V. 4. P. 760.
- 17. Djurić B., Jovanović M., Drobnjak D.J. // Metallography. 1980. V. 13. P. 235.
- 18. Baburaj E.G., Kulkarni U.D., Menon E.S.K. // Phase Transitions. 1979. V. 1. P. 171.
- Горелик С.С. Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: "МИСИС", 2002. 360 с.
- 20. *Massalski T.B.* Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International. Materials Park, 2001. 1100 p.
- Pokoev A.V., Osinskaya J.V. // Defect and Diffusion Forum. 2018. V. 383. P. 180.
- 22. *Моргунов Р.Б.* // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. № 2. С. 131.
- 23. Alshits V.I., Darinskaya E.V., Gektina I.V., Lavrentyev F.F. // Crystallogr Rep. 1990. V. 35(4). P. 1014.
- 24. Alshits V.I., Darinskaya E.V., Petrzhik EA. // Phys. Solid State. 1992. V. 34. P. 155.
- 25. Baumann S.F., Michael J., Williams D.B. // Acta Materialia. 1981. V. 29. P. 1343.
- 26. Cahn J. W. // Acta Met. 1959. V. 7. P. 18.
- 27. *Hillert M.* // Inst. Metals Monograph. 1969. V. 33. P. 231.
- 28. *Rabkin E., Gabelev A., Matsuzaki T., Watanabe T. //* Defect and Diffusion Forum. 2005. V. 237–240. P. 560.
- 29. Zieba P., Gust W. // Int. Mater. Rev. 1998. V. 43. P. 70.
- Divinski S.V., Ribbe J., Schmitz G., Herzig Chr. // Acta Materialia. 2007. V. 55. P. 3337.
- Paul A., Laurila T., Vuorinen V., Divinski S.V. Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids. Switzerland: Springer Int. Publ., 2014. 522 p.

Influence of Annealing Temperature and Constant Magnetic Field on the Decomposition of Quenched Beryllium Bronze BrB-2

R. Post¹, J. V. Osinskaya^{2, *}, G. Wilde¹, S. V. Divinski^{1, 2}, A. V. Pokoev^{2, **}

¹Institute of Materials Physics, University of Münster, Münster, 48149 Germany ²Samara University, Samara, 443086 Russia

*e-mail: ojv76@mail.ru

**e-mail: a.v.pokoev@mail.ru

For the first time, the effect of annealing temperature and a constant magnetic field on the features of the decomposition of quenched beryllium bronze BrB-2 was studied using scanning electron microscopy. Technical bronze alloy BRB-2 was kept for 0.5 h at 800°C, quenched by immersion in water and subjected to artificial aging at temperatures of 325, 350 and 400°C for 1 h in the constant magnetic field of 0.7 T and without it. It has been established that the decomposition of the alloy proceeds simultaneously through several mechanisms, including by faltering (cellular) decomposition. For the first time, a different decomposition course was established near the triple junctions and near the grain boundaries. The activation barriers for intermittent discharge near the triple junctions of the alloy grain boundaries in a constant magnetic field decrease, the growth rate noticeably increases, and the size of cells decreases almost twofold. Microstructure data are compared with microhardness and X-ray diffraction data. A possible mechanism of the action of a constant magnetic field on the faltering decomposition in copper-based alloys is discussed.

Keywords: faltering decomposition, beryllium bronze, constant magnetic field, artificial ageing.

УДК 544.72.05:546.82-661.635.41:620.22-617.3

ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО СКАФФОЛДА

© 2020 г. Е. А. Богданова^{*a*}, А. Г. Широкова^{*a*}, *, В. М. Скачков^{*a*}, Н. А. Сабирзянов^{*a*}

^аИнститут химии твердого тела Уральского отделения РАН, Екатеринбург, 620990 Россия *e-mail: alla6685@mail.ru Поступила в редакцию 26.07.2019 г. После доработки 17.09.2019 г. Принята к публикации 20.09.2019 г.

Проведены работы по созданию композиционных материалов с биологически активным покрытием. Изучена морфология вновь образованной поверхности методом растровой электронной микроскопии, а также методом Брунауэра—Эммета—Тейлора. Определена адгезионная прочность покрытия из гидроксиапатита методом центробежного отрыва. В результате проведенных исследований установлены наиболее перспективный метод нанесения, наилучшая форма материала покрытия и оптимальная пористость титанового скаффолда.

Ключевые слова: гидроксиапатит, покрытия, биокомпозиты, скаффолд. **DOI:** 10.31857/S1028096020050039

введение

Неудовлетворенность известными способами, применяющимися в настоящее время в ортопедии и стоматологии для устранения дефектов костной ткани, побуждает специалистов, работающих в области материаловедения, к поиску новых материалов, соответствующих современным критериям [1-4]. В медицинской практике хорошо зарекомендовали себя имплантаты из титана и его сплавов [5-8]. Они обладают механической прочностью, коррозионной стойкостью и биологически совместимы с организмом. Однако при условии монолитности имплантата возникает достаточно сложная проблема их фиксации. Решить эту проблему за счет остеоинтеграции позволяет использование пористых материалов с биологически активным покрытием. При условии сквозной пористости такой имплантат активно взаимодействует с окружающими тканями, что сокращает время его вживления в организм [4]. Кроме того, имплантаты из пористого титана отличаются легкостью, быстротой изготовления и более низкой стоимостью по сравнению с другими. В качестве биологически активного слоя может служить гидроксиапатит – основная неорганическая составляющая костной ткани. При выборе метода нанесения биоактивного покрытия большое внимание необходимо уделять температурной характеристике процесса, поскольку известно, что любая высокотемпературная обработка переводит гидроксиапатит в кристаллическую составляющую, растворимую в меньшей степени по сравнению с минеральной составляющей кости [4, 9].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве трехмерной металлической матрицы, или скаффолда, использовали титан различной пористости (28, 40, 45%). Для биоактивного покрытия методом осаждения из растворов получали ~5-10% коллоидную суспензию гидроксиапатита [10] или 40% водную суспензию ультрадисперсного порошка гидроксиапатита [11]. Для нанесения биоактивного слоя применяли следующие методы: вакуумное импрегнирование коллоидной суспензией гидроксиапатита (способ 1), вакуумное импрегнирование коллоидной суспензией с последующим центрифугированием (способ 2), ультразвуковую обработку коллоидной суспензией (способ 3) и ультразвуковую обработку 40% водной суспензией порошка гидроксиапатита (способ 4).

Вакуумное импрегнирование осуществляли путем пропускания через образец, расположенный на границе среда—вакуум (10^{-10} —8 × 10^{-1} мм рт. ст.),



Рис. 1. Адгезионная прочность покрытия из гидроксиапатита, нанесенного на пористый титан, способами 1 и 4: вакуумное импрегнирование, коллоидная суспензия гидроксиапатита (*1*); ультразвуковая обработка в 40% водной суспензии порошка гидроксиапатита (*4*).

дозированного количества коллоидной суспензии гидроксиапатита. Способом 2 образец после вакуумной обработки помещали на 1 мин в центрифугу СМ-6М, ELMI при скорости 3500 об./мин. Третьим и четвертым способами покрытие получали путем обработки образца в коллоидной суспензии гидроксиапатита либо в 40% водной суспензии ультрадисперсного порошка гидроксиапатита в ультразвуковой ванне "САПФИР 1.3ТТЦ" при мощности 35 кГц с нагревом до температуры 40°С при перемешивании в течение 1 ч. Во всех случаях сушка образца проходила на воздухе. Количество сорбированного гидроксиапатита определяли по разнице масс образца до и после обработки. Морфологию поверхности покрытых гидроксиапатитом образцов изучали в растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от $\times 5$ до 300000, разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ). Поверхностные характеристики получали методом Брунауэра-Эммета-Тейлора (низкотемпературной адсорбции азота с помощью автоматического анализатора площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03t, Micromeritics)). Прочность сцепления покрытия из гидроксиапатита с титановой матрицей оценивали по убыли массы покрытия методом центробежного отрыва (центростремительное ускорение 500 м/c^2) [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты обработки титановых образцов различной прочности коллоидной суспензией гидроксиапатита и 40% водной суспензией по-

рошка гидроксиапатита приведены в табл. 1. Данные указывают на зависимость прироста массы биоактивного слоя от пористости матрицы, вида суспензии и способа обработки. Так. максимальное увеличение массы образца на 22.07% наблюдается у титана с пористостью 45% при пятиступенчатой обработке водной суспензией ультрадисперсного порошка в ультразвуковой ванне. Однако прирост массы биоактивного слоя не является единственным критерием, свидетельствующим о практической пригодности полученного образца. Для длительного функционирования имплантата в организме необходима оценка прочности покрытия металлического скаффолда. Она рассчитывается на основании данных, полученных методом центробежного отрыва, по формуле:

$$P = F_{\text{центр}}/S = m\omega^2 r/S,$$

где P – адгезионная прочность [H/м²], m – масса покрытия [кг], ω – угловая скорость вращения в момент разрыва [с⁻²], r – расстояние от центра масс до оси вращения центрифуги [м], S – площадь контакта покрытия подложки [м²].

Результаты исследования адгезионной прочности представлены на рис. 1. Оптимальная адгезионная прочность была получена для образца 45% пористого титана, обработанного 40% водной суспензией порошка гидроксиапатита (способ 4). Поскольку практическая ценность новых имплантологических материалов в значительной степени определяется их поверхностными характеристиками, способствующими или препятствующими остеокондуктивности имплантата, методом Брунауэра–Эммета–Тейлора было проведено исследование поверхностного слоя гидроксиапатита в полученных образцах (табл. 2).

Установлено, что ультразвуковая обработка титановых образцов коллоидной суспензией гидроксиапатита или его 40% водной суспензией способствует увеличению площади удельной поверхности у титана (28%) от 0.34 до 2.3 м²/г (в случае коллоидного гидроксиапатита) и 2.94 м²/г (в случае порошка гидроксиапатита), у титана (45%) — от 0.33 до 9.89 м²/г (коллоидный гидроксиапатит) и 22.61 м²/г (порошок). Использование водной суспензии кристаллического гидроксиапатита в качестве материала покрытия позволяет существенно повысить площадь удельной поверхности композиционного материала, возрастающую с увеличением пористости металлической матрицы. Изменения, свидетельствующие о формировании новой развитой поверхности, подтверждаются также РЭМ-изображениями образцов пористого титана до и после нанесения покрытия из гидроксиапатита (рис. 2).

Пористость Ті, %	№ опыта	<i>т</i> _{исх} , г	т. т	$\Delta m, \Gamma$	$\Delta m, \%$	$Σ\Delta m$, Γ	$\Sigma\Delta m, \%$
Способ 1 — вакуумная пропитка коллоидной суспензией гидроксиапатита							
	1	0.89100	0.89800	0.00700	0.79	0.00700	0.79
	2	0.89800	0.90300	0.00500	0.56	0.01200	1.35
28	3	0.90300	0.91000	0.00700	0.78	0.01900	2.13
	4	0.91000	0.91500	0.00500	0.55	0.02400	2.69
	5	0.91500	0.92000	0.00500	0.55	0.02900	3.25
	1	0.83000	0.85700	0.02700	3.25	0.02700	3.25
	2	0.85700	0.86800	0.01100	1.28	0.03800	4.58
40	3	0.86800	0.88000	0.01200	1.38	0.05000	6.02
	4	0.88000	0.88600	0.00600	0.68	0.05600	6.75
	5	0.88600	0.89700	0.01100	1.24	0.06700	8.07
-	1	0.37700	0.40400	0.02700	7.16	0.02700	7.16
	2	0.40400	0.41500	0.01100	2.72	0.03800	10.07
45	3	0.41500	0.42000	0.00500	1.20	0.04300	11.41
	4	0.42000	0.42100	0.00100	0.24	0.04400	11.67
	5	0.42100	0.42800	0.00700	1.66	0.05100	13.53
	Способ 2 — ва	акуумная прог	итка коллои,	цной суспензі	ией гидроксиа	апатита,	
		центрифуг	ирование (1 м	иин, 3500 об./	мин)		
	1	1.05400	1.06600	0.01200	1.14	0.01200	1.14
	2	1.06600	1.07300	0.00700	0.66	0.01900	1.80
28	3	1.07300	1.07600	0.00300	0.28	0.02200	2.09
	4	1.07600	1.08200	0.00600	0.56	0.02800	2.66
	5	1.08200	1.08400	0.00200	0.18	0.0300	2.85
	1	0.76600	0.78900	0.02300	3.00	0.02300	3.00
	2	0.78900	0.79400	0.00500	0.63	0.02800	3.66
40	3	0.79400	0.81100	0.01700	2.14	0.04500	5.87
	4	0.81100	0.81100	—	—	0.04500	5.87
	5	0.81100	0.81700	0.00600	0.74	0.05100	6.66
	1	0.51000	0.54000	0.03000	5.88	0.03000	5.88
	2	0.54000	0.54800	0.00800	1.48	0.03800	7.45
45	3	0.54800	0.55700	0.00900	1.64	0.04700	9.22
	4	0.55700	0.55700	—	—	0.04700	9.22
	5	0.55700	0.55900	0.00200	0.36	0.04900	9.61
Способ	3 — ультразву	ковая обработ	ка в коллоид	ной суспензи	и гидроксиап	атита (40°С, 1	ч)
	1	1.31285	1.31900	0.00615	0.47	0.00615	0.47
	2	1.31900	1.32700	0.00800	0.61	0.01415	1.08
28	3	1.32700	1.33400	0.00700	0.52	0.02115	1.61
	4	1.33400	1.33400	—	—	0.02115	1.61
	5	1.33400	1.34100	0.00700	0.52	0.02815	2.12
	1	0.79755	0.81700	0.01945	2.43	0.01945	2.43
40	2	0.81700	0.82400	0.00700	0.86	0.02645	3.32
	3	0.82400	0.83400	0.01000	1.21	0.03645	4.57
	4	0.83400	0.83700	0.00300	0.36	0.03945	4.95
	5	0.83700	0.84400	0.00700	0.84	0.04645	5.82
	1	0.71600	0.73400	0.01800	2.51	0.01800	2.51
	2	0.73400	0.75300	0.01900	2.59	0.03700	5.17
45	3	0.75300	0.77200	0.01900	2.52	0.05600	7.82
	4	0.77200	0.77900	0.00700	0.91	0.06300	8.80
	5	0.77900	0.79000	0.01100	1.41	0.07400	10.34

Таблица 1. Результаты обработки пористого Ті коллоидным гидроксиапатитом и водной суспензией порошка гидроксиапатита

Пористость Ті, %	№ опыта	<i>т</i> _{исх} , г	т. т	$\Delta m, \Gamma$	$\Delta m, \%$	$Σ\Delta m$, Γ	$\Sigma\Delta m, \%$
Способ 4 — ультразвуковая обработка (40°С, 1 ч) 40% водной суспензией кристаллического гидроксиапатита							
	1	0.27410	0.28100	0.00690	2.52	0.00690	2.52
	2	0.28100	0.28400	0.00300	1.07	0.00990	3.61
28	3	0.28400	0.28000	-0.00400	-1.41	0.00590	2.15
	4	0.28000	0.28100	0.00100	0.36	0.00690	2.52
	5	0.28100	0.28300	0.00200	0.71	0.00890	3.25
	1	0.31730	0.34840	0.03110	9.80	0.03110	9.80
	2	0.34840	0.35330	0.00490	1.41	0.03600	11.35
40	3	0.35330	0.35360	0.00030	0.08	0.03630	11.44
	4	0.35360	0.35700	0.00340	0.95	0.03970	12.51
	5	0.35700	0.36100	0.00400	1.12	0.04370	13.77
	1	0.14500	0.16760	0.02260	15.57	0.02260	15.57
45	2	0.16760	0.17255	0.00495	2.95	0.02755	19.00
	3	0.17255	—	—	—	—	—
	4	0.17255	0.17500	0.00245	1.42	0.03000	20.67
	5	0.17500	0.17700	0.00200	1.14	0.03200	22.07

Таблица 1. Окончание

Таблица 2.	Характеристики повер	хности пористогоТі,	пропитанного	коллоидной	суспензией	гидроксиапати	та
и водной су	успензией кристалличе	ского гидроксиапати	та				

Пористость, %	Способ нанесения	$S_{ m yg},{ m m}^2/{ m r}$	$S_{ m пор},{ m M}^2/{ m \Gamma}$	$V_{\rm nop},{ m cm}^3/{ m r}$
	Исходный образец	0.3402 ± 0.0072	-	_
	Способ 1	4.1893 ± 0.0372	-	_
28	Способ 2	3.9499 ± 0.0216	—	_
	Способ 3	2.3079 ± 0.0062	-	_
	Способ 4	2.9443 ± 0.0064	_	_
	Исходный образец	0.3943 ± 0.0120	_	0.000005
	Способ 1	8.7330 ± 0.0585	0.4632	0.000220
40	Способ 2	7.6470 ± 0.0298	0.1630	0.000041
	Способ 3	6.3632 ± 0.0308	0.0655	0.000000
	Способ 4	14.0917 ± 0.0359	1.8232	0.003335
	Исходный образец	0.3256 ± 0.0453	1.3652	0.000783
	Способ 1	11.4029 ± 0.0831	-	_
45	Способ 2	9.1531 ± 0.0420	0.3702	0.000152
	Способ 3	9.8925 ± 0.0660	0.7310	0.000384
	Способ 4	22.6126 ± 0.0252	_	_



Рис. 2. Морфология поверхности исходных образцов Ti (28%) (*1*), (40%) (*2*), (45%) (*3*) и обработанных способами 1 (*a*), 2 (*б*), 3 (*в*) и 4 (*г*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены композиционные материалы путем нанесения биоактивного покрытия на металлическую матрицу. С использованием современных физико-химических методов анализа изучена зависимость формирования поверхностного слоя гидроксиапатита от пористости титанового каркаса, способа обработки и формы гидроксиапатита (коллоидная суспензия, водная суспензия ультрадисперсного порошка). Проведена сравнительная оценка полученных материалов. Рассчитана прочность сцепления образующегося

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2020

биоактивного слоя с металлической матрицей. Полученные данные позволяют рекомендовать технологически простой способ ультразвуковой обработки 45% пористого титана 40% водной суспензией ультрадисперсного порошка гидроксиапатита для получения равномерного и прочного биоактивного покрытия образцов медицинского назначения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Arabnejad S., Johnston R.B., Pura J.A. et al. // Acta Biomater. 2016. V. 30. P. 345.
- 2. *Строганова Е.Е.* // Стекло и керамика. 2008. № 1. С. 36.

- 3. Акопян Г.В., Хачатрян А.Г. // Вестн. стоматологии и челюстно-лицевой хирургии. 2012. Т. 7. № 11. С. 10.
- 4. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2006. 204 с.
- 5. Гарафутдинова М.А., Астахов М.В., Колобов Ю.Р. и др. // Материаловедение. 2013. № 12. С. 44.
- 6. Hanawa T. // Jpn. Dent. Sci. Rev. 2010. V. 46. P. 93.
- Harun W.S.W., Asri R.I.M., Alias J. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. Iss. 2. P. 1250.
- Chen M., Zhang E., Zhang L. // Mater. Sci. Eng. C. 2016. V. 62. P. 350.
- 9. Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А. // Материаловедение. 2015. № 1. С. 52.
- Патент 2406693 (РФ). Способ получения суспензии гидроксиапатита / Институт химии твердого тела УрО РАН. Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г. // Б.И. 2010. № 35. С. 5.
- Патент 2104924 (РФ). Способ получения гидроксиапатита / Институт химии твердого тела УрО РАН. Яценко С.П., Сабирзянов Н.А. // Б.И. 1998. № 17. С. 5.
- 12. Лунев В.М., Немашкало О.В. // ФІП ФИП РЅЕ. 2010. Т. 8. № 1. С. 64.

Prospects for Using Different Forms of Hydroxyapatite to Create a Biologically Active Scaffold

E. A. Bogdanova¹, A. G. Shirokova^{1, *}, V. M. Skachkov¹, N. A. Sabirzyanov¹

¹Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620990 Russia *e-mail: alla6685@mail.ru

Composite materials with a biologically active coating have been created. The morphology of a newly formed surface has been studied by scanning electron microscopy, as well as the Brunauer–Emmett–Taylor method. The adhesive strength of the hydroxyapatite coating has been determined by centrifugal separation. As a result of the studies, the most promising method of deposition, the best shape of the coating material and the optimal porosity of the titanium scaffold have been established.

Keywords: hydroxyapatite, coatings, biocomposites, scaffold.

50

УДК 539.2

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТА ПАНИ/Си

© 2020 г. В. А. Шматко^{а,*}, Т. Н. Мясоедова^а, А. Л. Тригуб^b, Г. Э. Яловега^а

^аЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344006 Россия ^bНациональный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, 123181 Россия *e-mail: shmatko86@mail.ru Поступила в редакцию 18.07.2019 г. После доработки 24.09.2019 г.

Принята к публикации 25.09.2019 г.

Методами рентгеновской спектроскопии поглощения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована локальная структура нанокомпозита ПАНИ/Си, полученного при полимеризации анилина методом химического окисления в присутствии дигидрата хлорида меди без добавления кислоты. Медь в композите двухвалентна, присутствуют атомы меди с различным локальным окружением. Полианилин при формировании нанокомпозита частично окисляется и протонируется. Протонирование происходит через иминные группы.

Ключевые слова: проводящие полимеры, полианилин, композиты на основе полианилина, медьсодержащие композиты на основе полимеров, XANES, NEXAFS, РФЭС.

DOI: 10.31857/S1028096020050179

введение

Полианилин (ПАНИ) является представителем электропроводящих полимеров. Благодаря своим уникальным окислительно-восстановительным свойствам, электропроводимости и термостабильности он находит широкое применение в различных областях науки и техники. Как и другие проводящие полимеры, полианилин может выступать как проводником, так и изолятором, находясь в разных состояниях окисления: от полностью окисленного (пернигранин), который имеет в своем составе только хиноидный азот, до полностью восстановленного (лейкоэмальдин), состоящего из бензоидных структур. Наибольший интерес представляет полуокисленный полианилин – эмеральдин, в котором окислен каждый второй атом азота полимерной цепочки, включающей чередующиеся хиноидные и бензоидные структуры. Еще одно важное свойство полианилина - возможность взаимообратимых переходов между формами окисления в зависимости от условий синтеза, степени протонирования или окисления. Так, например, протонированный эмеральдин, полученный в результате полимеризации, может быть окислен до пернигранилина и восстановлен до лейкоэмеральдина. Эмеральдин может существовать в форме основания с полупроводниковыми свойствами или в протонированной/легированной форме, называемой

эмеральдиновой солью. В протонированном состоянии эмеральдин обладает собственной ионной и электронной проводимостью, электрохимической емкостью [1, 2]. Таким образом, изменение электронных свойств подобных полимеров может достигаться путем допирования полианилина протонными кислотами, либо окислителями, например, солями переходных металлов [3-6]. Гибридные материалы на основе проводящих полимеров и меди обладают улучшенными (в сравнении с чистыми полимерами) свойствами. Как показано в ряде исследований, химическое состояние меди и ее локальное окружение, а также формы полианилина в конечных продуктах различны. В тоже время эти характеристики оказывают определяющее влияние на макросвойства материала. Вариация свойств таких гибридных материалов объясняется изменениями их электронного строения, химических связей, морфологии при изменении параметров синтеза. Исследование взаимосвязи параметров синтеза и характеристик получаемых материалов позволяет создавать материалы с заданными и управляемыми электропроводностью и окислительно-восстановительными свойствами.

Использование сульфата меди в качестве окислителя ПАНИ приводит к образованию композита ПАНИ с металлическими наночастицами меди и проводимостью, сравнимой с проводимостью соли эмеральдина ПАНИ [7]. Использование хлорида меди CuCl₂ в качестве окислителя в процессе полимеризации анилина в присутствии р-толуолсульфоновой кислоты приводит к образованию частично окисленного, частично протонированного ПАНИ с легирующей примесью в виде анионов CuCl₃⁻ [8]. В работе [4] для получения мель-ПАНИ-композитов проволили лопирование полианилина хлоридом меди в разных соотношениях анилин/медь. В полученных композитах показано присутствие $CuCl_2$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O_2$, комплексов Cu⁺ с азотогруппами полианилина, восстановление композитов химическими восстановителями приводит к образованию кристаллических фаз оксидов меди, а гидрирование к восстановлению катионов мели.

Целью настоящей работы является изучение локальной атомной и электронной структуры медьсодержащей и полимерной составляющих в нанокомпозита ПАНИ/Си рентгеноспектральными методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

Композит ПАНИ/Си был получен методом химического окисления анилина без добавления какой-либо кислоты. Для этого персульфат калия растворяли в дистиллированной воде (перемешивали в течение 15 мин). Затем добавляли по каплям анилин при постоянном перемешивании в течение 15 минут. От полученной реакционной смеси отбирали аликвоту (50 см³) и вносили раствор дигидрата хлорида меди(II) в объеме 10 см³ с концентрацией 0.5 моль/дм³. Далее проводили термостатирование при температуре 90°С в течение 4-х часов.

Техника эксперимента

Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения NEXAFS за *К*-краем углерода и рентгеновские фотоэлектронные спектры N 1*s* в нанокомпозитах ПАНИ/Си были измерены на станции "Materials science" в синхротронном центре Elettra (Триест, Италия). Измерения спектров рентгеновского поглощения проводились в режиме регистрации выхода оже-электронов при падении пучка рентгеновского излучения под углом 60° относительно поверхности образца. Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены при энергии фотонов 630 эВ. Давление остаточных газов в измерительной камере составляло 1.7×10^{-9} мбар.

Экспериментальные спектры поглощения рентгеновского излучения XANES на *К*-крае Си были измерены на станции "Структурное материаловедение" Курчатовского источника синхротронного излучения. Для получения монохроматического рентгеновского пучка использовался монохроматор типа "бабочка" из монокристалла кремния с отражающей плоскостью {111} и разрешающей способностью $\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$. Энергия электронного пучка накопительного кольца составляла 2.5 ГэВ при токе 80–100 мА. Калибровка положения монохроматора проводилась по положению максимума первой производной К-края поглощения фольги меди. Регистрация рентгеновских спектров поглощения проводилась при комнатной температуре в режиме "пропускания", т.е. интенсивность падающего и прошедшего рентгеновских пучков измерялась при помощи газозаполняемых ионизационных камер, заполненных смесью Ar/N₂ для достижения оптимального соотношения сигнал/шум. Размер пучка подбирался таким образом, чтобы обеспечить однородность образца по толщине на пути рентгеновского пучка.

Микрофотографии поверхности исходного композита были получены с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовали сканирующий электронный микроскоп LEO 1560.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование микроструктуры поверхности проводились методом растровой электронной микроскопии. Типичная морфология поверхности образцов ПАНИ, синтезированных без добавления и с добавлением дигидрата хлорида меди(II) представлена на рис. 1а и 16 соответственно. В результате формирования композита ПАНИ/Си наблюдается образование медьсодержащих цветочно-образных агломератов пластинчатых микроструктур, равномерно распределенных среди палочкообразных структур полианилина. Следует отметить, что введение дигидрата хлорида меди в раствор при полимеризации анилина приводит к изменению исходной волокнистой формы полианилина и его равномерному диспергированию вокруг металлсодержащих агломератов.

Для исследования химического состава и электронной структуры композита ПАНИ/Си применялись метод анализа ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения – XANES (X-ray absorption near edge structure), в случае мягкого рентгеновского излучения используется термин NEXAFS (Near edge X-ray absorption fine structure) и метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии – РФЭС.

Для определения состояния окисления меди и выяснения локальной атомной структуры меди была выбрана рентгеновская спектроскопия поглощения. XANES-спектры очень чувствительны

53

к валентному состоянию и координации окружения поглощающего атома, при этом положение края поглощения определяется его валентным состоянием [9]. На рис. 2 представлено сопоставление XANES-спектров за К-краем меди нанокомпозита ПАНИ/Си и ряда реперных соединений. В качестве реперных соединений выступили: дигидрат хлорида меди(II) – $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (как исходный мельсодержаший компонент). оксиды меди CuO, Cu₂O и металлическая медь (как возможные фазы меди, образующиеся в результате формирования композита). Отличие спектра композита от спектров реперных соединений свидетельствует в пользу того, что локальная структура меди в ПАНИ/Си отличается как от локальной структуры меди в исходной компоненте (дигидрохлориде меди), так и в оксидах CuO, Cu₂O (рис. 2). Это может быть связано с тем, что в образце присутствуют ионы меди с различным локальным окружением [10-13], и являться свидетельством возможного взаимодействия медьсодержащей компоненты с полимерной цепью. По форме спектров ПАНИ/Си и энергетическому положению края поглощения (8984.5 эВ), который определялся по первому максимуму производной, наличию предкраевых особенностей (малоинтенсивный пик с энергией около 8978 эВ и плечо с энергией около 8985 эВ), а также положению интенсивной "белой линии" (8997.3 эВ) можно заключить, что ионы меди в образцах находятся в окисленной форме 2⁺ [14]. В случае, когда медь в образце двухвалентна, атомы меди имеют частично заполненную 3d-электронную оболочку. Рентгеновские спектры поглощения таких соединений характеризуются наличием слабоинтенсивного пика в предкраевой области спектра и плеча со стороны низких энергий - "белой линии". Предпик соответствует дипольно-запрещенными квадрупольными переходами $1s \rightarrow 3d$, плечо обусловлено дипольно-разрешенными переходами $1s \rightarrow 4p.$ [15]. Энергетическое положение и интенсивность этих полос является индикатором количества и расположения лигандов атомов меди. Низкая интенсивность пика А (8977.7 эВ) в спектре поглощения композита подтверждает 6-кратную координацию ионов Cu(II) в ПАНИ/Си. Плечо В (со стороны низких энергий главного максимума поглощения) связано с переносом заряда лиганд-металл и подтверждает наличие атомов в аксиальных позициях и 6-кратную координацию иона меди [16].

Исследования изменений локальной структуры полимерной составляющей нанокомпозита были проведены на основе анализа тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения за *K*-краем углерода. Сопоставление спектров NEXAFS ком-



Рис. 1. РЭМ-изображения ПАНИ (а) и ПАНИ/Си (б). На врезках представлены микрофотографии в увеличенном масштабе.

позита и чистого полианилина представлены на рис. 3. Тонкая структура спектров поглощения NEXAFS за *К*-краем углерода формируется в результате разрешенных дипольными правилами отбора переходов 1*s*-электронов атомов углерода в свободные состояния зоны проводимости 2*p*. Спектр рентгеновского поглощения за К-краем углерода нанокомпозита ПАНИ/Си можно разделить на 2 области: высокоэнергетическая с широкими максимумами (область о*-состояний) и низкоэнергетическая (область π^* -состояний) с узкими пиками. Как можно видеть из рисунка, если в высокоэнергетической области спектр композита достаточно хорошо повторяет спектр чистого полианилина, то в низкоэнергетической области в спектрах наблюдаются кардинальные различия. Уменьшение интенсивности пика А, соответствующего *п**-переходам в атомах углерода с двойной связью С=С, связано с переносом заряда от атома меди к π-сопряженной системе ароматического кольца [17]. Кроме того, пик А уширяется, исчезает пик А", соответствующий π*-переходам в атомах углерода, связанных с



Рис. 2. Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения XANES за *К*-краем меди ПАНИ/Си (*1*) в сопоставлении со стандартными соединениями: $CuCl_2 \cdot 2H_2O(2)$, CuO(3), Cu₂O(4), Cu (5).

иминными группами [17], пик А' проявляется в спектре композита в форме слабоинтенсивного плеча пика А со стороны высоких энергий. Интенсивность пика В существенно уменьшается, а пик В' становится практически неразличим. Изменения спектров поглощения при переходе от чистого полианилина к композиту свидетельствуют о трансформации локальной электронной структуры полианилина при образовании композита. Это также подтверждает наше предположение о взаимодействии атомов меди с полимером.

Анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров азота позволяет установить форму полианилина, в которой он присутствует в образце. Рентгеновский фотоэлектронный спектр N 1s ПАНИ/Си представлен на рис. 4. Проведенный нами компонентный анализ N 1s-фотоэлектронной линии позволил выделить четыре компоненты, которые связаны с нейтральными и положительно заряженными иминными и аминными группами [8, 18, 19]. Иминный азот проявляется в спектре в виде слабоинтенсивной компоненты в низкоэнергетической области спектров N 1s (398.4 эВ). Компонента, соответствующая азоту в аминной



Рис. 3. Сопоставление экспериментальных спектров рентгеновского поглощения XANES за *К*-краем углерода композита ПАНИ/Си (*1*) и ПАНИ (*2*).

группе, вносит весомый вклад в результирующий спектр. Компоненты при высоких энергиях, связанны с протонированным азотом в группах

=NH⁺-и-NH₂⁺-. Анализ соотношения интенсив-



Рис. 4. Разложение N 1*s* рентгеновского фотоэлектронного спектра ПАНИ/Си.

ности компонент –NH–/–NH₂⁺– и =N–/=NH⁺– позволяет сделать вывод, что иминный азот протонируются в большей степени [18]. Кроме того, соотношение вкладов нейтральных и протонированных азотогрупп свидетельствует в пользу частично окисленного состояния полианилина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимеризация ПАНИ в присутствии дигидрата хлорида меди без добавления кислоты приводит к образованию нанокомпозита ПАНИ/Си в результате взаимодействия полимерной и неорганической составляющих. Полианилин в образце присутствует в частично окисленной форме и протонирован. Протонирование полианилина осуществляется преимущественно через иминные группы. Медь в композитах двухвалентна, ионы имеет шестикратную искаженную октаэдрическую координацию. Присутствуют атомы меди с различным локальным окружением.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Гранта Президента РФ (МК-4933.2018.2) и частично в рамках Внутреннего гранта ЮФУ (ВнГр-07/2017-30).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kinlen P.J., Liu J., Ding Y. // Macromolecules. 1998.
 V. 31. № 6. P. 1735.
- Bulusheva L.G., Fedorovskaya E.O., Okotrub A.V., Maximovskiy E.A., Vyalikh D.V., Chen X., Song H. // Phys. Status Solidi B. 2011. V. 248. № 11. P. 2484.
- 3. Абаляева В.В., Дремова Н.Н., Вершинин Н.Н. // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 9. С. 967.

- 4. Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Кирилюс И.В. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 2. С. 197.
- Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Абагян Г.В., Бадалян Г.Р., Петросян С.И., Кравцова В.Д. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 8. С. 1600.
- 6. *Khann P.K., Kulkarni M.V., Singh N., Lonkar S.P., Subbarao V.V.V.S., Viswanath A.K.* // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 95. № 1. P. 24.
- Mallick K., Witcomb M.J., Dinsmore A., Scurrell M.S. // J. Polym. Res. 2006. V. 13. P. 397.
- Ullah R., Bowmaker G.A., Laslau C., Waterhouse G.I.N., Zujovic Z.D., Ali K., Ali Shah A.U.H, Travas-Sejdic J. // Synth. Met. 2014. V. 198. P. 203.
- Yalovega G.E., Myasoedova T.N., Shmatko V.A., Brzhezinskaya M.M., Popov Y.V. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 372. P. 93.
- Kremennaya M.A., Soldatov M.A., Podkovyrina Y.S., Dadasheva I.A., Soldatov A.V. // J. Struct. Chem. 2017.V. 58. № 6. P. 1213.
- 11. Porto A.O., Pernaut J.M., Daniel H., Schilling P.J., Martins Alves M.C. // Synth. Met. 1999. V. 104. P. 89.
- Fulton J.L., Hoffmann M.M., Darab J.G., Palmer B.J. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 11651.
- Yalovega G., Myasoedova T., Funik A., Plugotarenko N., Brzhezinskaya M., Bahmatskaya A. // Phys. Status Solidi B. 2016. V. 253. № 11. P. 2217
- Izumi C.M.S., Constantino V.R.L., Temperini M.L.A. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 22131.
- Todaro M., Sciortino L., Gelardi F.M., Buscarino G. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 24853.
- 16. Gaur A., Klysubun W., Sonic B., Shrivastav D., Prasad J., Srivastava K. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1121. P. 119.
- Melke J., Peter B., Habereder A., Ziegler J., Fasel C., Nefedov A., Sezen H., Wöll C., Ehrenberg H., Roth C. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 1. P. 82.
- 18. *Hennig C., Hallmeier K.H., Szargan R.* // Synth. Met. 1998. V. 92. № 2. P. 161
- 19. *Mi H., Li F., He C., Chai X., Zhang Q., Li C., Li Y., Liu J.* // Electrochim. Acta. 2016. V. 190. P. 1032.

X-Ray Spectroscopic Studies of the Atomic and Electronic Structure of the Nanocomposite PANI/Cu

V. A. Shmatko^{1, *}, T. N. Myasoedova¹, A. L. Trigub², G. E. Yalovega¹

¹Southern federal university, Rostov-on-Don, 344006 Russia ²National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123181 Russia *e-mail: shmatko86@mail.ru

X-ray absorption near edge structure (XANES, the NEXAFS is used for soft x-rays) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to investigate the local structure of the PANI/Cu nanocomposite obtained in the polymerization of aniline by chemical oxidation in the presence of copper chloride dihydrate without addition of acid. Copper to the composite is divalent, copper atoms with different local environments are present. Polyaniline is oxidized and protonated during the formation of the nanocomposite. Protonation occurs through imine groups.

Keywords: conductive polymers, polyaniline, polyaniline-based composites, copper- containing composites based on polymers, XANES, NEXAFS, XPS.

УДК 621.7:621.039.531:546.881

ОСОБЕННОСТИ ПОВРЕЖДЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВАНАДИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2020 г. И. В. Боровицкая^{*a*, *,} С. Н. Коршунов^{*b*}, А. Н. Мансурова^{*b*, **,} А. Б. Михайлова^{*a*}, В. В. Парамонова^{*a*}, Г. Г. Бондаренко^{*c*}, А. И. Гайдар^{*d*}, Е. Е. Казилин^{*a*}

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, 119334 Россия ^bНациональный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, 123182 Россия ^cНациональный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Москва, 101000 Россия ^dНаучно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий, Москва, 115054 Россия

> *e-mail: symp@imet.ac.ru **e-mail: ang.2008@mail.ru Поступила в редакцию 14.04.2019 г. После доработки 24.05.2019 г. Принята к публикации 24.05.2019 г.

Исследованы особенности повреждения поверхностного слоя ванадия под действием импульсного лазерного излучения. Лазерное облучение образцов проводили на воздухе с использованием установки ГОС 1001 в режиме модулированной добротности с плотностью мощности потока $q = 1.2 \times 10^8$ Вт/см², длительностью импульса $\tau_0 = 50$ нс, число импульсов N = 1-6. Обнаружено, что типичными повреждениями поверхности под воздействием лазерного излучения являются плавление материала, образование сетки микротрещин, формирование волнообразного рельефа и капельных структур. Центральная зона характеризуется наибольшей степенью повреждения, где наряду с особенностями изменения топографии поверхности встречаются также отдельные капли металла, которые кристаллизуются подобно спирали. Зона термического воздействия, прилегающая к центральной зоне облучения, повреждается значительно слабее. Деградация поверхности усиливается с увеличением числа лазерных импульсов. В результате лазерной обработки наряду с изменением топографии поверхностя дифрактограммы образцов: исчезает текстура, появляются линии оксида ванадия, уширяются рентгеновские пики, увеличивается период решетки (3.022(2) Å до облучения, 3.027(3) Å после облучения). Установлено, что предварительное облучение образцов ионами аргона (доза 10^{22} м⁻², E = 20 кэВ) практически не влияет на характер повреждения поверхности в центральной зоне после лазерной обработки, тогда как в прилегающей зоне термического влияния наблюдается откол локальных участков поверхности.

Ключевые слова: ванадий, топография поверхности, импульсное лазерное облучение, повреждаемость, рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия, параметр решетки. DOI: 10.31857/S1028096020020065

введение

При выборе материалов для реакторов термоядерного синтеза значительный интерес представляет исследование их повреждаемости под влиянием ионного и теплового излучения различных видов, которые в реальных условиях будут присутствовать в камере термоядерной установки. В настоящее время для обработки поверхности материалов с целью имитации экстремального термического воздействия, реализуемого в установках термоядерного синтеза, стали применять высокоэнергетические лучевые технологии с использованием концентрированных потоков энергии. В соответствии с природой носителей энергии (лазерное излучение, ионные пучки, электронные лучи) такие технологии получили название электронно-ионно-квантовые или радиационно-пучковые технологии [1–6].

Целью работы было исследование влияния импульсного лазерного излучения на повреждаемость поверхности ванадия, который является основой ряда малоактивируемых сплавов, разрабатываемых для применения в качестве кон-



Рис. 1. Облученная область ванадия при воздействии лазерного излучения в режиме модулированной добротности: а – центральная зона; б – зона термического влияния вблизи центральной зоны.

струкционных и функциональных материалов в установках термоядерного синтеза.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы листового ванадия марки BHM-1 (V – основа, примеси внедрения: C – 0.021; N – 0.003; O < 0.025 мас. %) были получены из слитков после холодной прокатки до толщины ~1 мм и перед облучением отожжены в вакууме 5 × 10⁻⁵ Па при температуре $T = 1000^{\circ}$ C в течение 1 ч. Для подготовки поверхности образцов применяли стандартные процедуры полировки. Механические свойства исходных образцов ванадия при испытании на растяжение ($T = 20^{\circ}$ C): $\sigma_{0.2} = 221$ МПа; $\sigma_{\rm B} = 263$ МПа, $\delta = 24.0\%$.

Лазерное облучение образцов осуществляли на воздухе с использованием установки ГОС 1001 в режиме модулированной добротности с плотностью мощности потока $q = 1.2 \times 10^8$ Вт/см², длительностью импульса $\tau_0 = 50$ нс, числом импульсов *N* от 1 до 6, с образованием лунки диаметром ~3 мм.

Эксперименты по имплантации ионов Ar⁺ в ванадий проводили на ускорителе с масс-сепарацией ионов ИЛУ (НИЦ "Курчатовский институт") [7]. Перед имплантацией образцы полировали механически и электролитически. Энергия ионов аргона составляла 20 кэВ, доза 1.0×10^{22} м⁻² при плотности потока ионов 6 $\times 10^{18}$ м⁻² · c⁻¹. Температура мишеней в процессе облучения достигала ~700 К.

Топографию поверхности образцов исследовали до и после облучения в растровом электронном микроскопе EVO 40 фирмы Zeiss и с использованием оптического металлографического микроскопа Neophot.

Дифрактограммы образцов получены на рентгеновском дифрактометре UltimaIV фирмы Rigaku (Япония) с вертикальным гониометром и высокоскоростным полупроводниковым детектором D/teX (Cu K_{α} -излучение) в интервале углов $2\theta = 9^{\circ} - 125^{\circ}$ с шагом с 0.02° . Фазовый анализ выполнен с помощью программного комплекса PDXL с использованием базы данных ICDD.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ поверхности образцов ванадия после воздействии на материал импульсного лазерного излучения в режиме модулированной добротности показал, что облученная область состоит из двух зон: центральной, диаметром ~3 мм, с максимальной плотностью поглощенной энергии и степенью повреждаемости (типичная структура представлена на рис. 1а), и примыкающей к ней зоны термического влияния (рис. 1б).

В центральной зоне происходят интенсивное плавление и кристаллизация поверхностного слоя с образованием волнообразного рельефа, протяженных наплывов и капельных структур (рис. 2а). Представляет интерес также тот факт, что в этой зоне отдельные капли металла на вершинах волн кристаллизуются по спирали (рис. 2б). Механизм образования таких структур не совсем ясен, но их наблюдали также на поверхности ванадия под воздействием импульсных потоков высокотемпературной дейтериевой плазмы и ионов дейтерия на установке "Плазменный фокус" [8]. В [8] высказывается предположение, что образование подобных капельных структур происходит в жидком состоянии, когда на вершинах волн металл закручивается по спирали, а при сверхбыстрой кристаллизации эти конфигурации фиксируются. Другим возможным процессом может быть кристаллизация по слоисто-спиральному механизму путем роста на уже затвердевшей поверхности (очевидно, имеющей микрошероховатости) [9].

В зоне термического влияния тепловое воздействие и оплавление поверхности существенно слабее. На рис. 3 представлены микрофотографии, полученные в оптическом микроскопе, участков поверхности ванадия до (рис. 3а) и после



Рис. 2. Волнообразный рельеф (а) и капельные структуры (б), образующиеся в центральной зоне облученного образца ванадия после воздействия лазерного излучения.



Рис. 3. Микрофотографии, полученные в оптическом микроскопе, поверхности ванадия до (×400) (а) и после (б–д) лазерного облучения в режиме модулированной добротности при $q = 1.2 \times 10^8$ Вт/см², $\tau_0 = 50$ нс в зоне термического влияния, количество импульсов *N*: 6 – 1 (×250); в – 2 (×100); г – 4 (×100); д – 6 (×250).

(рис. 3б-3д) импульсного лазерного воздействия в зависимости от количества импульсов. Из фотографий следует, что характерной особенностью поверхности в этой зоне является наличие трещин, однако они зависят от числа импульсов (N). Так, в случае одного импульса (рис. 36) можно наблюдать, что трещины распространяются внутри зерна по определенным кристаллографическим плоскостям. Они прямолинейные и при переходе в другое зерно (с другой кристаллографической ориентацией) меняют свое направление. Стоит отметить, что на некоторых участках поверхности после лазерного облучения (N = 1) наблюдались также полосы скольжения. При воздействии двух и четырех импульсов в зоне термического влияния (рис. 3в, 3г) трещины уже проходят через исходные зерна, зачастую не меняя направления. По-видимому, они распространяются в тонком поверхностном оплавленном

слое. На некоторых участках поверхности наблюдалось образование волнообразного рельефа и небольших наплывов, возникающих в результате плавления поверхностного слоя, а также редких капельных структур. При воздействии шести импульсов (рис. 3д) меняется характер трещин, они становятся плавными и изогнутыми, волнообразный рельеф поверхности — более выраженным и протяженным, появляется значительное количество капельных структур.

Более детально особенности изменения структуры поверхности исследовали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) (рис. 4). Анализ РЭМ-изображений подтверждает основные закономерности, отмеченные выше: на всех изображениях поверхности в зоне термического влияния можно наблюдать трещины. При воздействии четырех и шести импульсов образуется сетка микротрещин, а наплывы и волно-



Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности ванадия в зоне термического влияния лазерного излучения ($q = 1.2 \times 10^8$ Bt/cm², $\tau_0 = 50$ нс), количество импульсов *N*: a – 1; б – 2; в – 6.



Рис. 5. Микроструктура приповерхностной зоны образца ванадия после четырех импульсов лазерного излучения в режиме модулированной добротности: а – общий вид ; б – увеличенное изображение фрагмента поверхности, выделенного на рис. 5а.

образный рельеф уже появляются, начиная с двух импульсов. Наличие микротрещин в области лунки и зоны термического влияния указывает на высокий уровень термических напряжений, возникающих в поверхностных слоях ванадия при воздействии лазерного излучения в режиме модулированной добротности. Характерно также, что уже при N = 4 в области трещин можно наблюдать структуру (рис. 5), состоящую из ячеек размером 100–150 нм (рис. 56). Аналогичный эффект наблюдали при облучении ванадия импульсными потоками ионов азота и азотной плазмы в установке "Плазменный фокус" [10].

Таким образом, структуры, представленные на рис. 3—5, свидетельствуют о том, что повышение суммарной поглощенной энергии при увеличении числа импульсов лазерного излучения приводит к росту числа поверхностных повреждений разнообразных типов, наблюдаемых одновременно на поверхности мишеней.

Далее необходимо коснуться некоторых особенностей процессов, происходящих при воздействии интенсивного лазерного излучения на вещество в режиме модулированной добротности, чтобы найти объяснение наблюдаемым экспериментальным фактам. Известно, что при воздействии на металлы коротких лазерных импульсов мощностью выше 10⁶ Вт/см² происходит испарение материала мишени и формирование парового

облака, направленного навстречу лазерному лучу. Это приводит к ионизации пара и образованию плазменного облака [1, 11-14]. Плазменное облако за время импульса не успевает отойти от мишени и передает тепло образцу как за счет теплопроводности, так и за счет излучения из плазмы. В результате образуется лунка и появляется расплавленный слой материала на поверхности мишени [1, 11, 13]. В то же время плазма частично экранирует пятно облучения и передает часть энергии в периферийную зону – зону термического влияния. Завершается формирование структуры после окончания импульса на стадии затвердевания поверхностного слоя. В процессе затвердевания происходит сверхбыстрая кристаллизация жидкой фазы в форме волнообразного рельефа, протяженных наплывов и капельных структур, а также возникают термические напряжения, что приводит к образованию микротрещин. Так как в зоне термического влияния тепловое воздействие лазерного излучения на поверхность значительно слабее, то характер повреждения поверхности в этой области мишени отличается от повреждения центральной зоны [15].

Наряду с изменением топографии поверхности материала в результате лазерной обработки наблюдались также изменения дифрактограмм образцов. На рис. 6 представлены дифрактограммы поверхности исходного образца мишеней



Рис. 6. Дифрактограммы поверхности ванадия до (а) и после (б) лазерного облучения.

(рис. 6а) и после воздействия одного импульса лазерного излучения (рис. 6б). Поскольку анализируемая при рентгеноструктурном анализе зона образца значительно больше диаметра лунки, для анализа провели сканирование (последовательное воздействие) лазерным импульсом поверхности мишени размером ~5 × 5 мм (один лазерный импульс в одну точку), с которой затем снимали дифрактограмму и сравнивали с дифрактограммой исходного образца ванадия.

Из рис. 6 следует, что после облучения интенсивность пиков 200 заметно снижается и текстура [200], наблюдаемая в исходном образце, рассеивается. Наблюдается уширение профилей всех рефлексов, которое связано с возникновением различных, описанных выше, дефектов и микродеформаций на поверхности ванадия после облучения лазером вследствие нагрева и резкого охлаждения, а также с измельчением блоков областей когерентного рассеяния и возникновением термонапряжений. Наряду с этим увеличивается период решетки (3.022(2) Å до облучения, 3.027(3) Å после облучения). Вероятно, это связано с примесями внедрения, которые ванадий поглощает из воздуха в процессе лазерной обработки. Кроме того, в режиме асимметричной съемки при фиксированном угле $\theta = 5^{\circ}$, когда анализируется более тонкий поверхностный слой, на дифрактограммах фиксируются линии оксида ванадия.

Известно, что поверхность первой стенки термоядерного реактора подвергается такому явлению, как радиационный блистеринг [16], в результате которого возникает ее шероховатость. В связи с этим представляет интерес оценка эффективности лазерной обработки при шероховатости поверхности. Для этого образцы ванадия предварительно облучали ионами аргона в режиме: доза 10^{18} см⁻², E = 20 кэВ. Это вызывает эро-



Рис. 7. РЭМ-изображения поверхности ванадия: а – после облучения ионами аргона до дозы 10^{18} см⁻², E = 20 кэВ; б–г – последовательная обработка ионами Ar⁺ и лазерным воздействием ($N = 2, q = 1.2 \times 10^8$ BT/см²): б – центральная зона: в, г – зона термического влияния.

зию поверхности по механизму флекинга [17] (рис. 7а). Затем провели их лазерную обработку (рис. 76, 7в). Из рис. 7 следует, что предварительная обработка ионами Ar⁺ практически не влияет на характер повреждения поверхности в центральной зоне после лазерного облучения (рис. 76 и 2a). В зоне термического влияния значительно изменяется ее структура: наряду с трещинами можно видеть отколы локальных участков поверхности (рис. 7в, 7г и 4а). Таким образом, шероховатость поверхности, появляющаяся в результате радиационного блистеринга в условиях работы термоядерного реактора под воздействием ионов He⁺ и H⁺, может усилить эрозию внутренней поверхности стенок реактора под влиянием мощных импульсных тепловых нагрузок.

Проведенные исследования изменений структурного состояния в поверхностных слоях ванадия под действием лазерного излучения представляют научный и практический интерес. Они позволяют наряду с импульсным облучением на радиационных установках разных типов ("Плазменный фокус", "Плазменная пушка", "Плазменный ускоритель", импульсный электродинамический ускоритель МК-200) имитировать тепловые условия при воздействии термоядерной плазмы на материал в современных токамаках в экстремальных ситуациях типа срывов плазмы, вертикальных смещений и в так называемых краевых локализованных режимах [18–20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния на структуру поверхности ванадия мощного импульсного лазерного излучения, создаваемого в установке ГОС 1001 в режиме модулированной добротности с плотностью мощности потока $q = 1.2 \times 10^8$ Вт/см², длительностью импульса $\tau_0 = 50$ нс, числом импульсов N = 1-6.

Показано, что типичными повреждениями поверхности являются плавление материала, образование сетки микротрещин, формирование волнообразного рельефа и капельных структур. Наибольшей степенью повреждаемости характеризуется центральная зона, где наряду с указанными выше повреждениями наблюдаются отдельные капли металла, которые кристаллизуются по спирали. Смежная с центральной зоной облучения зона термического влияния повреждается существенно слабее, деградация поверхности возрастает с увеличения.

Обнаружено, что в результате лазерной обработки наряду с изменением топографии поверхности материала также изменяются дифрактограммы образцов: рассеивается текстура, уширяются рентгеновские пики, увеличивается период решетки (3.022(2) Å до облучения, 3.027(3) Å после облучения). Установлено, что шероховатость поверхности образцов, созданная в процессе предварительного облучения мишеней ионами аргона до дозы 10^{18} см⁻², E = 20 кэВ, практически не влияет на характер ее повреждения в центральной зоне после лазерной обработки. В зоне термического влияния изменяется структура: наряду с трещинами наблюдается откол локальных участков поверхности.

Дальнейшие исследования использования лазерного излучения перспективны для моделирования экстремальных импульсных радиационнотермических воздействий на материалы энергонагруженных узлов термоядерных энергетических установок.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075-00746-19-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. М.: Издательский дом "Круглый год", 2001. 528 с.
- 2. Грибков В.А., Демин А.С., Епифанов Н.А. и др. // Перспективные материалы. 2018. № 12. С. 15. https://doi.org/10.30791/1028-978X-2018-12-15-27
- Vorobyev A.Y., Chunlei G. // Optics Express. 2006. V. 14. № 6. P. 2164.
- 4. Демина Е.В., Грибков В.А., Прусакова М.Д. и др. // Перспективные материалы. 2018. № 1. С. 39. https://doi.org/10.30791/1028-978X-2018-12-34-45
- 5. *Морозов Е.В., Демин А.С., Пименов Е.Н. и др. //* Физика и химия обработки материалов. 2017. № 4. С. 5.
- Steudel A., Huber A., Kreter J. et al. Influence of the Base Temperature on the Performance of Tungsten under Thermal and Particle Exposure // Proceed. 22nd Int. Conf. on Plasma Surface Interaction. Rome, Italy, 2016. P. 16323.
- Гусев В.М., Бушаров Н.П., Нафтулин С.М., Проничев А.М. // Приборы и техника эксперимента. 1969. Т. 4. С. 19.
- 8. Боровицкая И.В., Пименов Е.Н., Грибков В.А. и др. // Металлы. 2017. № 6. С. 30.
- 9. *Чернов А.А.* // Успехи физических наук. 1961. Т. LXXIII. Вып. 2. С. 277.
- 10. *Боровицкая И.В., Никулин В.Я., Бондаренко Г.Г. и др. //* Металлы. 2018. № 2. С. 54.
- Кузнецов В.В. Эффекты фазовых переходов при воздействии на вещество энергии высокой плотности (на примере соударения металлов). Новосибирск: Институт геологии и геофизики, 1985. 72 с.
- Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.
- Климов Ю.М., Майоров В.С., Хорошев М.В. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. М.: МИИГАиК, 2014. 108 с.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2020

- 14. Криштал М.А., Жуков А.А., Кокора А.Н. Структура и свойства сплавов, обработанных излучением лазера. М.: Металлургия. 1973. 192 с.
- Бондаренко Г.Г., Иванов Л.И., Янушкевич В.А. // Физика и химия обработки материалов. 1973. № 4. С. 19.
- 16. *Гусева М.И., Мартыненко Ю.В.* // Успехи физических наук. 1981. Т. 135. Вып. 4. С. 671.
- Боровицкая И.В., Данелян Л.С., Затекин В.В. и др. // ВАНТ. Сер. термояд. синтез. 2011. Вып. 2. С. 46.
- Сиднев В.В., Скворцов Ю.В., Умрихин Н.М., Хамидулин Ф.Р. // ВАНТ. Сер. термояд. синтез. 1987. Вып. 2(12). С. 12.
- Гомозов Л.И., Гусева М.И., Мансурова А.Н. и др. // Металлы. 1995. № 4. С. 86.
- 20. Масляев С.А., Пименов В.Н., Платов Ю.М. и др. // Перспективные материалы. 1998. № 3. С. 39.

Peculiarities of Vanadium Surface Damage under Pulsed Laser Irradiation

I. V. Borovitskaya^{1, *}, S. N. Korshunov², A. N. Mansurova^{2, **}, A. B. Mikhailova¹, V. V. Paramonova¹, G. G. Bondarenko³, A. I. Gaidar⁴, E. E. Kazilin¹

¹Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of RAS, Moscow, 119334 Russia ²National Research Center "Kurchatovskiy Institute", Moscow, 123182 Russia ³National Research University "Higher School of Economics", Moscow, 101000 Russia ⁴Research Institute of Advanced Materials and Technology, Moscow, 115054 Russia *e-mail: symp@imet.ac.ru **e-mail: ang.2008@mail.ru

The damage features of the vanadium surface layer under the action of pulsed laser radiation are studied. Laser irradiation of the samples has been carried out in air using the GOS 1001 installation in the modulated *q*-factor mode with a flux density $q = 1.2 \times 10^8$ W/cm², pulse duration $\tau_0 = 50$ ns, the number of pulses N = 1-6. The typical surface damages are shown to be melting of the material, formation of the grid of microcracks, formation of wave-like relief and drip structures. The central zone is characterized by the highest degree of damage, where there are also individual drops of metal that are crystallized like a spiral. The zone of thermal influence, adjacent to the central zone of irradiation, is damaged much weaker. The degradation of the surface increases with the increase in the number of laser pulses. As a result of laser processing, along with the change in the surface topography, the diffractograms of the samples also change: the texture weakens, vanadium oxide lines appear, the peaks become wider, the lattice period increases (3.022 Å before irradiation, 3.027 Å after irradiation). It is found that the preliminary irradiation of samples with argon ions, dose 10^{22} m⁻², E = 20 keV, practically does not affect the nature of surface damage in the central zone after laser treatment, whereas in the adjacent zone of thermal influence there is a break of local surface areas.

Keywords: vanadium, surface topography, pulsed laser irradiation, damage, X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, lattice parameter.

62

УДК 537.525:621.32.032

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛЕВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ИЗ КАТОДА С ТОНКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКОЙ НА ВОЛЬТ-АМПЕРНУЮ ХАРАКТЕРИСТИКУ И УСТОЙЧИВОСТЬ СЛАБОТОЧНОГО ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

© 2020 г. В. И. Кристя^{а, *}, Мьо Ти Ха^а

^а Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал, Калуга, 248000 Россия *e-mail: kristya@bmstu-kaluga.ru Поступила в редакцию 21.06.2019 г. После доработки 15.07.2019 г. Принята к публикации 20.07.2019 г.

Сформулирована модель слаботочного (таунсендовского) газового разряда при наличии на поверхности катода тонкой диэлектрической пленки. В модели, наряду с ионно-электронной эмиссией с катода, принимается во внимание полевая эмиссия электронов из металлической подложки катода в пленку под действием сильного электрического поля, возникающего в диэлектрике при протекании разрядного тока. Рассчитывается также движение электронов в пленке и их выход в разрядный объем. Вычислены параметры разряда как функции плотности тока и показано, что, в отличие от случая разряда с металлическим катодом, эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии катода возрастает при ее увеличении. В результате вольт-амперная характеристика такого разряда является падающей, и это может являться причиной экспериментально наблюдавшейся его неустойчивости.

Ключевые слова: слаботочный газовый разряд, диэлектрическая пленка на поверхности катода, ионно-электронная эмиссия, полевая электронная эмиссия, эмиссионная эффективность пленки, эффективный коэффициент электронной эмиссии катода, вольт-амперная характеристика разряда. **DOI:** 10.31857/S1028096020030103

введение

В настоящее время используются различные типы газоразрядных приборов, такие как осветительные лампы, плазменные дисплеи и газовые лазеры. Их важной характеристикой является напряжение зажигания разряда, равное минимальной разности потенциалов между электродами, при которой происходит пробой рабочего газа в межэлектродном промежутке и возникает слаботочный разряд, который может перейти сначала в тлеющий разряд, а после разогрева электродов – в дуговой разряд [1, 2]. Величина напряжения зажигания и поддержания разряда в значительной степени определяется процессом эмиссии электронов из катода, который характеризуется эффективным коэффициентом ионно-электронной эмиссии, равным среднему числу эмитируемых электронов в расчете на один ион, падающий на катод из разряда.

Особенность слаботочного разряда с металлическим катодом состоит в том, что напряжение его поддержания U_d практически не зависит от

плотности разрядного тока *j* в широком интервале ее изменения, что обусловливает устойчивость такого разряда [1, 3]. И лишь при достаточно больших значениях *j*, когда объемный заряд ионной компоненты тока существенно влияет на распределение электрического поля в нем, что приводит к увеличению эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода $\gamma_{\rm eff}$, значение U_d убывает с увеличением *j*, т.е. его вольт-амперная характеристика становится падающей [1-5]. В результате этого слаботочный разряд становится неустойчивым и переходит в тлеющий разряд [1, 2]. Вольт-амперная же характеристика тлеюшего разряда с металлическим катодом обычно является растущей вследствие необходимости обеспечения более интенсивной ионизации рабочего газа в разрядном промежутке при увеличении ј.

Один из способов увеличения $\gamma_{\rm eff}$, а следовательно, уменьшения U_d , состоит в формировании на катоде тонкой диэлектрической пленки. При протекании тока в межэлектродном промежутке на ее поверхности накапливается положительный заряд. Он может создавать в диэлектрике электрическое поле, достаточное для возникновения полевой эмиссии электронов из металлической подложки электрода в пленку [6, 7]. Такие электроны ускоряются полем в направлении внешней поверхности пленки и, достигая ее, нейтрализуют поверхностный заряд, предотвращая его дальнейшее накопление. Некоторая их доля δ_f , называемая эмиссионной эффективностью пленки, может преодолевать потенциальный барьер на границе и выходить в разрядный объем, увеличивая γ_{eff} и снижая тем самым напряжение поддержания разряда. Однако влияние полевой электронной эмиссии из катода с диэлектрической пленкой на характеристики слаботочного разряда и, в частности, на их зависимость от плотности разрядного тока, до настоящего времени изучено недостаточно.

В данной работе сформулирована модель слаботочного газового разряда при наличии на катоде тонкой диэлектрической пленки и исследовано ее влияние на эмиссионные свойства катода и вольт-амперную характеристику такого разряда.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Пусть слаботочный разряд происходит в промежутке длины *d* между плоскими параллельными катодом и анодом. При бомбардировке металлического катода ионами, поступающими из разряда, плотность тока которых равна j_i , с него происходит эмиссия электронов с плотностью тока $\gamma_{\text{eff}} j_i$, где $\gamma_{\text{eff}} = f_{es} \gamma_i$, $\gamma_i - коэффициент ион$ но-электронной эмиссии материала катода, $<math>f_{es} = 1/(1 + v/4w_e) - доля эмитированных с катода$ электронов, не возвращающихся на его поверхность вследствие рассеяния на атомах рабочегогаза, <math>v - средняя скорость эмитируемых катодом электронов, w_e – дрейфовая скорость электронов в газе у катода.

Если на катоде находится диэлектрическая пленка толщиной H_f , на ее поверхности накапливается положительный заряд, создающий в пленке электрическое поле с напряженностью E_f . При достижении значения E_f порядка 10⁸ В/м начинается полевая эмиссия электронов из металлической подложки катода в зону проводимости пленки, макроскопическая плотность тока которой определяется формулой Фаулера–Норд-гейма [8–10]:

$$j_{f} = \left(as_{f}E_{f}^{2}/t^{2}(y_{0})\varphi_{b}\right)\exp\left(-bv(y_{0})\varphi_{b}^{3/2}/E_{f}\right), \quad (1)$$

где $a = 1.54 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \Im \text{B}/\text{B}^2$, $b = 6.83 \times 10^9 \text{ B}/\Im \text{B}^{3/2} \cdot \text{м}$,

$$c = 3.79 \times 10^{-5} \ \Im \mathbf{B} \cdot \mathbf{M}^{1/2} / \mathbf{B}^{1/2}, \qquad y_0 = c(E/\varepsilon_f)^{1/2} / \varphi_b,$$

$$v^2(y_0) = 1 - y_0^2 + (1/3) y_0^2 \ln y_0, \qquad t^2(y_0) = 1 + (1/2) y_0^2 (1 + y_0)^2 + (1/2) y_0^2 (1 + y_0)^2 + (1/2) y_0^2 + (1/2) y_0^2$$

+ $(1/9) y_0^2 (1 - \ln y_0)$, $\varphi_b = \varphi_m - \chi_d$ — высота потенциального барьера на границе подложки и пленки, φ_m — работа выхода подложки, χ_d — электронное сродство материала пленки, ε_f — высокочастотная диэлектрическая проницаемость материала пленки, s_f — доля поверхности границы металлдиэлектрик вблизи вершин ее рельефа, с которой (вследствие усиления на них напряженности электрического поля) осуществляется полевая электронная эмиссия.

Напряженность электрического поля E_f в пленке вблизи вершин рельефа на ее границе с подложкой в установившемся режиме разряда может быть найдена из условия равенства плотности разрядного тока и макроскопической плотности тока полевой электронной эмиссии в пленку:

$$j = j_f. (2)$$

Эмиссионная эффективность пленки определяется выражением [7, 11]:

$$\delta_f = 1 - \exp\left(-\frac{H_0}{\lambda_e}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_0^n}{n! \lambda_e^n} \left(1 + \frac{\varepsilon_{en}}{\varepsilon_d}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{en}}{\varepsilon_d}\right), \quad (3)$$

а эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии катода при этом равен [7, 12]:

$$\gamma_{\rm eff} = \left(\gamma_{ie} + \delta_{fe}\right) / (1 - \delta_{fe}), \tag{4}$$

где $\delta_{fe} = f_{es}\delta_f$, $\gamma_{ie} = f_{es}\gamma_i$, $H_0 = H_f - H_t$, $\varepsilon_d = = \hbar e E_f / 2 (2m(\phi_m - \chi_d))^{1/2} t(y_0)$, $\varepsilon_{en} = e H_f E_f - \phi_m - n\Delta \varepsilon$, H_t — ширина потенциального барьера на границе металл—диэлектрик, *e* и *m* — заряд и масса электрона, $\hbar = h/2\pi$, *h* — постоянная План-ка, λ_e и $\Delta \varepsilon$ — средняя длина пробега электрона в пленке между его столкновениями с фононами и теряемая при таком столкновении энергия.

Условие существования слаботочного разряда в межэлектродном промежутке имеет вид [1, 2]:

$$\alpha(E_d)d = \ln(1 + /\gamma_{\rm eff}), \qquad (5)$$

где $E_d = U_d/d$ — напряженность электрического поля в разрядном промежутке, $\alpha(E_d)$ — ионизационный коэффициент рабочего газа, который равен среднему числу ионизаций его атомов электроном на единице длины разряда и задается выражением [1]:

$$\alpha(E_d) = Ap \exp\left(-B\sqrt{p/E_d}\right),\tag{6}$$

в котором *A* и *B* – постоянные, зависящие от рода газа, *p* – его давление.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2020

(7)

балластное сопротивление, S – площадь поверхности катода, занятая разрядом.

где U_0 — приложенное внешнее напряжение, R —

 $U_d + E_f H_f + RSj = U_0,$

найдена из уравнения разрядной цепи [12]:

Плотность же разрядного тока ј может быть

Уравнения (1)-(7) образуют систему, позволяющую рассчитать характеристики слаботочного разряда при наличии на катоде тонкой диэлектрической пленки, в том числе напряжение его поддержания U_d, как функции плотности разрядного тока.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вычисления проводили для разряда в аргоне с алюминиевым катодом без диэлектрической пленки и при наличии на его поверхности пленки оксида алюминия толщиной $H_f = 9$ нм, поскольку, как показано в [13], в разряде не происходит пробой таких пленок, обусловленный образованием в них электронных лавин. Использовали следующие значения параметров [11, 14, 15]: $d = 5 \text{ MM}, \quad p = 400 \text{ }\Pi a, \quad \gamma_i = 0.03, \quad \phi_m = 4.0 \text{ } \Im B,$ $\chi_d = 2.0 \ \Im B, \quad \varepsilon_f = 3, \quad s_f = 10^{-3}, \quad \lambda_e = 0.3 \ \text{нм}, \\ \Delta \varepsilon = 0.125 \ \Im B.$ Величину *RS* выбирали, равной $2.5 \times 10^{6} \, \text{Om} \cdot \text{m}^{2}$, что обеспечивало выполнение условия слаботочности разряда $j \ll j_0$ (где $j_0 = \varepsilon_0 \mu_i U_d^2 / 2d^3$, μ_i — подвижность ионов в рабочем газе [1]) при $j < 10^{-3} \text{ A/m}^2$.

Найденные зависимости основных параметров разряда от плотности разрядного тока *і* приведены на рис. 1–5. Из них следует, в частности, независимость характеристик разряда с металлическим катодом от величины ј в интервале 10^{-5} - 10^{-4} A/м², что согласуется с эксперимен-тальными данными работ [1, 3]. В случае же наличия на катоде диэлектрической пленки, при увеличении плотности разрядного тока (согласно условию (2)) должна увеличиваться плотность эмиссионного тока из подложки катода в пленку. Это обеспечивается возрастанием напряженности электрического поля в ней из-за роста плотности поверхностного заряда на пленке. В результате увеличиваются энергии эмитированных электронов в пленке у ее внешней границы, что согласно (3) и (4) приводит к увеличению ее эмиссионной эффективности δ_f и эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода $\gamma_{\rm eff}$ (рис. 2, 3). Поэтому напряжение поддержания разряда U_d при наличии пленки имеет заметно меньшую величину, причем значения δ_f и

5.8 8 10 12 14 6 *i*. 10⁻⁵ A/m²

Рис. 1. Зависимость напряженности электрического поля в диэлектрической пленке от плотности разрядного тока.



Рис. 2. Зависимость эмиссионной эффективности пленки от плотности разрядного тока.

 $\gamma_{\rm eff}$ увеличиваются с ростом величины *j*. Это обусловливает снижение интенсивности ионизации газа в разрядном промежутке, необходимой для поддержания нужной плотности разрядного тока j, и напряженности E_d электрического поля в нем. Уменьшение E_d приводит, как следует из рис. 4, лишь к незначительному снижению доли f_{es} эмитированных с катода электронов, не возвращающихся на его поверхность, и не оказывает существенного влияния на $\gamma_{\text{eff}}.$ В результате, как видно из рис. 5, разрядное напряжение U_d убывает при возрастании *j*, и вольт-амперная характеристика разряда становится падающей при достаточно малых плотностях разрядного тока. Следовательно, дифференциальное сопротивление такого разряда имеет отрицательную величину,

6.2

6.0



Рис. 3. Зависимость эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода без диэлектрической пленки (штриховая линия) и с пленкой (сплошная линия) от плотности разрядного тока.



Рис. 4. Зависимость коэффициента *f*_{es} для катода без диэлектрической пленки (штриховая линия) и с пленкой (сплошная линия) от плотности разрядного тока.



Рис. 5. Вольт-амперная характеристика слаботочного разряда с катодом без диэлектрической пленки (штриховая линия) и с пленкой (сплошная линия).

что, как показано в работах [3–5], является необходимым условием его неустойчивости, т.е. возникновения в нем колебательных процессов, наблюдавшихся в [16] при наличии на электродах диэлектрических пленок оксида алюминия толщиной порядка 10 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе сформулирована модель слаботочного газового разряда для случая катода с тонкой диэлектрической пленкой, которая учитывает (наряду с ионно-электронной эмиссией с поверхности катода) также и полевую эмиссию электронов из металлической подложки катода в пленку под действием сильного электрического поля, возникающего в ней в разряде. Рассчитаны зависимости параметров разряда от плотности разрядного тока и показано, что напряжение его поддержания в случае металлического катода не зависит от плотности разрядного тока. Если же на катоде имеется тонкая диэлектрическая пленка, то при возрастании плотности разрядного тока (вследствие увеличения его эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии) происходит уменьшение напряжения поддержания разряда. В результате вольт-амперная характеристика разряда становится падающей, что может быть причиной экспериментально наблюдавшейся неустойчивости такого разряда.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания "Организация проведения научных исследований" Минобрнауки РФ в МГТУ им. Н.Э. Баумана (проект 3.8408.2017/6.7) при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Калужской области (проект № 18-42-400001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. Долгопрудный: ИД "Интеллект", 2009. 736 с.
- 2. *Кудрявцев А.А., Смирнов А.С., Цендин Л.Д.* Физика тлеющего разряда. С.-Пб.: Лань, 2010. 512 с.
- 3. *Petrovič Z. Lj., Phelps A.V.* // Phys. Rev. E. 1993. V. 47. № 4. P. 2806.
 - https://doi.org/10.1103/PhysRevE.47.2806
- Phelps A.V., Petrovič Z. Lj., Jelenkovič B.M. // Phys. Rev. E. 1993. V. 47. № 4. P. 2825. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.47.2825
- Mokrov M.S., Raizer Yu.P. // Plasma Sources Sci. Technol. 2008. V. 17. № 3. P. 035031. https://doi.org/10.1088/0963-0252/17/3/035031
- Stamenković S.N., Marković V.Lj., Gocić S.R., Jovanović A.P. // Vacuum. 2013. V. 89. P. 62. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.09.010
- 7. Кристя В. И., Мьо Ти Ха, Фишер М. Р. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019.

№ 4. C. 79.

https://doi.org/10.1134/S0207352819040103

- Modinos A. Field, Thermionic, and Secondary Electron Emission Spectroscopy. N.Y.: Plenum Press, 1984. 376 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1448-7
- Forbes R.G. // J. Vac. Sci. Tech. B. 1999. V. 17. № 2. P. 534. https://doi.org/10.1116/1.590589
- 10. *Forbes R.G.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. № 11. P. 113122.

https://doi.org/10.1063/1.2354582

 Bondarenko G.G., Kristya V.I., Savichkin D.O. // Vacuum. 2018. V. 149. P. 114. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.12.028

- Bondarenko G.G., Fisher M.R., Kristya V.I. // Vacuum. 2016. V. 129. P. 188. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.01.008
- 13. Зыкова Е.В., Кучеренко Е.Т., Айвазов В.Я. // Радиотехника и электроника. 1979. Т. 24. № 7. С. 1464.
- 14. Suzuki M., Sagawa M., Kusunoki T. et al. // IEEE Trans.: ED. 2012. V. 59. № 8. P. 2256. https://doi.org/10.1109/TED.2012.2197625
- 15. *Крютченко О.Н., Маннанов А.Ф., Носов А.А. и др. //* Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 6. С. 93.
- 16. Гуторов К. М., Визгалов И. В., Маркина Е. А., Курнаев В. А. // Известия РАН. Сер. Физ. 2010. Т. 74. № 2. С. 208.

Modeling of Impact of the Field Electron Emission from the Cathode with an Insulating Film on the Voltage-Current Characteristic and Stability of the Low-Current Gas Discharge

V. I. Kristya^{1,} *, Myo Thi Ha¹

¹Bauman Moscow State Technical University, Kaluga Branch, Kaluga, 248000 Russia *e-mail: kristya@bmstu-kaluga.ru

A model of the low-current gas discharge at the presence of a thin insulating film on the cathode is formulated. It takes into account, along with the ion-electron emission from the cathode, also the field emission of electrons from the cathode metal substrate into the film under the influence of a strong electric field generated in the insulator in the discharge. Motion of electrons in the film and their going out into the discharge volume is also calculated. The discharge parameters are found as functions of the discharge current density and it is shown that, unlike in the case of discharge with the metal cathode, the cathode effective secondary electron emission yield grows at its increase. As a result, the voltage-current characteristic of such discharge is falling, and this can be a cause of the experimentally observed its instability.

Keywords: low-current gas discharge, insulating film on cathode surface, ion-electron emission, field electron emission, film emission efficiency, cathode effective secondary electron emission yield, discharge voltage-current characteristic.

УДК 538.915

РЕЗОНАНСНЫЕ МЕЖАТОМНЫЕ ОЖЕ-ПЕРЕХОДЫ

© 2020 г. В. И. Гребенников^{*a*, *}, Т. В. Кузнецова^{*a*, *b*, **}

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620099 Россия ^bУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002 Россия *e-mail: vgrebennikov@list.ru

> ***e-mail: kuznetsovaups@mail.ru* Поступила в редакцию 22.07.2019 г. После доработки 26.09.2019 г. Принята к публикации 30.09.2019 г.

Теоретически и экспериментально изучаются межатомные оже-переходы в соединениях, содержащих атомы с близкими по энергии внутренними уровнями. Построена теория кулоновских переходов дырок между такими уровнями, предсказывающая резонансное (по разности энергий уровней) усиление оже-спектров. Межатомные оже-переходы с участием вышележащих уровней ~20 эВ формируются за счет встряхивания электронов динамическим полем фотодырок, образующихся при поглощении рентгеновского излучения и в процессе перехода. Эти эффекты демонстрируются на примере спектров материалов для фотоэлектрических преобразователей CuInSe₂.

Ключевые слова: рентгеновская спектроскопия, эффекты фотодырки, CuInSe₂, оже-переходы. **DOI:** 10.31857/S1028096020050052

ВВЕДЕНИЕ

Исследование межатомных оже-переходов имеет принципиальное значение для изучения эволюции возбужденных состояний в веществе. Особенно важно понимание оже-процессов в фотоэлектрических преобразователях, поскольку они определяют потери энергии и ограничивают эффективность работы [1]. В статьях [2, 3] было показано, что фотоэмиссия, связанная с определенным основным электронным уровнем данного атома "А", может быть значительно изменена по интенсивности при прохождении энергии фотона через край поглощения внутреннего уровня соседнего атома "Б". Этот эффект был назван многоатомной резонансной фотоэмиссией (МАРФЭ). Его макроскопическое описание может быть дано в рамках резонансной оптической диэлектрической модели, которая учитывает изменение комплексной диэлектрической проницаемости при прохождении соответствующего резонанса [4-6].

В данной работе теоретически и экспериментально рассматриваются оже-процессы, в которых нет резонансных фотонов. Фотодырка распадается посредством нерезонансного оже-перехода с выбросом электрона из соседнего атома. Мы показываем, что этот процесс существенно усиливается, если внутренние уровни соседних элементов имеют почти одинаковые энергии. В этом смысле можно говорить о резонансном взаимодействии внутренних уровней, участвующих в оже-переходе.

ОЖЕ-ПРОЦЕСС В СОЕДИНЕНИИ С ДВУМЯ УРОВНЯМИ БЛИЗКИМИ ПО ЭНЕРГИИ

Рассмотрим схему (рис. 1) межатомного ожеперехода на примере соединения CuInSe₂. Возникающая в результате фотоионизации Си 2*р*-дырка (энергия связи 933 эВ) за счет кулоновского взаимодействия заполняется электроном из вышележащего Cu 3*p*-состояния (75 эВ), а выделяющаяся при этом энергия идет на выброс электрона, находящегося на соседнем атоме индия In 4d (17 эВ), в свободное состояние f. Детектор измеряет интенсивность выхода таких электронов и их кинетическую энергию, или оже спектры $CuL_3M_{2.3}$, In $N_{4.5}$. Обычно интенсивность межатомного перехода исчезающе мала, по сравнению с внутриатомным переходом, скажем Си $(L_3M_{2,3}V)$ (V обозначает валентное состояние), поскольку расстояние, определяющие энергию кулоновского взаимодействия $e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ между электронами, внутри атома значительно меньше межатомного расстояния.

Покажем, что интенсивность межатомного оже-перехода существенно увеличивается, если соседний атом имеет внутренний уровень, близкий по энергии к уровню центрального атома. В нашем примере это In 4*p*-уровень с энергией

×



Рис. 1. Диаграмма межатомного оже-процесса Cu 2p Cu 3p In 4d (a) и Cu 2p In 4p In 4d (б) в соединении CuInSe₂ с учетом взаимодействия внутренних уровней Cu 3p и In 4p.

связи 73.5 эВ, которая сдвинута всего на 1.5 эВ от энергии Сu 3*p*-уровня. Возрастает вероятность виртуальных переходов дырки между уровнями (рис. 1a), также появляется возможность реального (в конечном состоянии) перехода дырки с одного атома на другой (рис. 1б). Скорость перехода из начального состояния *i* в конечное состояние *j* (вообще говоря, затухающее) определяется величиной

$$I_{ji} = \frac{1}{\hbar\pi} \operatorname{Im} G_{jj}(E_i) |A_{ji}(E_i)|^2.$$
(1)

Здесь

$$A_{ji}(E) = (V + VG(E)V)_{ji},$$

$$G(E) = (E - H - V - i\gamma)^{-1}$$
(2)

— полная функция Грина с кулоновским взаимодействием *V*, приводящем к оже-переходам между собственными состояниями *i* и *j* нулевого гамильтониана *H*. Мнимая добавка в равенстве (1) отражает закон сохранения энергии (при $\gamma \rightarrow 0$) с учетом затухания состояний (при конечном γ).

В первом порядке амплитуда оже-перехода равна матричному элементу кулоновского взаимодействия между начальным и конечным состояниями:

$$A_{ji} = V_{ji} = \langle 1, 3 | V | c, f \rangle.$$
(3)

Применительно к диаграмме (рис. 1), состояние c – дырка на Cu 2*p*-уровне, f – оже-электрон, регистрируемый детектором, состояние 1 – Cu 3*p*-дырка и 3 – дырка на In 4*d*-уровне. Амплитуда (диа-

грамма 1a) оже-перехода с учетом взаимодействия состояний *1* и *2* (In 4*p*) запишется в виде:

$$A_{ji} = \frac{\langle 1, 1' | V | 2, 1' \rangle}{E - E_2 - E_3 - i\gamma} \times \frac{\langle 2, 2' | V | 1, 2' \rangle}{E - E_1 - E_3 - i\gamma} \langle 1, 3 | V | c, f \rangle.$$
(4)

В дальнейшем матричный элемент кулоновского переноса электрона между уровнями атомов 1 и 2 (числитель в (4)) будем кратко обозначать символом W, а матричный элемент (3) символом V. Вычисляя первые члены ряда по взаимодействию, получим интенсивности оже-переходов в разных порядках теории рассеяния.

Интенсивность оже-линии в зависимости от кинетической энергии электрона и ее интегральная интенсивность (мощность линии) в низшем порядке даются равенствами:

$$I_0(e) = \frac{V^2}{\pi} \frac{\gamma}{e^2 + \gamma^2}, \quad S_0 = \int de I_0 = V^2.$$
 (5)

Величина $e = E_{kin} - (E_1 + E_3 - E_c)$ показывает отклонение кинетической энергии оже-электрона от ее номинального значения.

Поднятие дырки с уровня 1 на уровень соседнего атома 2 (рис. 1б) уменьшает энергию атомного остатка на величину $E_{21} = E_2 - E_1$ и дает спектральную линию вида

$$I_{1}(e; E_{21}) = W^{2}V^{2}\frac{1}{\pi}\frac{1}{e^{2} + \gamma^{2}}\frac{\gamma}{(e - E_{21})^{2} + \gamma^{2}},$$

$$S_{1} = \frac{2W^{2}V^{2}}{E_{21}^{2} + 4d^{2}}.$$
(6)

Виртуальный переход дырки между уровнями $1 \leftrightarrow 2$ вносит добавку:

$$I_{2}(e; E_{21}) = W^{4}V^{2} \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\left(e^{2} + \gamma^{2}\right)^{2}} \frac{1}{\left(e - E_{21}\right)^{2} + \gamma^{2}},$$

$$S_{2} = \frac{W^{4}V^{2}}{E_{21}^{2} + 4\gamma^{2}} \left\{ \frac{1}{2\gamma^{2}} + \frac{4}{E_{21}^{2} + 4\gamma^{2}} \right\}.$$
(7)

Перенос дырки с уровня 1 на соседний уровень 2 с учетом виртуального перехода $2 \leftrightarrow 1$ порождает линию

$$I_{3}(e; E_{21}) = \frac{W^{6}V^{2}}{\pi} \frac{1}{\left(e^{2} + \gamma^{2}\right)^{2}} \frac{\gamma}{\left(\left(e - E_{21}\right)^{2} + \gamma^{2}\right)^{2}},$$

$$S_{3} = \frac{W^{6}V^{2}}{\left(E_{21}^{2} + 4\gamma^{2}\right)^{2}} \left(\frac{1}{\gamma^{2}} + \frac{16}{\left(E_{21}^{2} + 4\gamma^{2}\right)}\right).$$
(8)

На рис. 2 приведены вклады в оже-спектры от рассмотренных выше каналов рассеяния (формулы (5)–(8)) при разности энергий уровней, равной их ширине $E_{21} = 2\gamma$. Тонкая сплошная линия

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2020



Рис. 2. Интенсивность оже-эмиссии (сплошная жирная линия) и вклады каналов (5)–(8) при разности энергий равной ширине уровней $E_{12} = 2\gamma$.

показывает интенсивность в низшем порядке I_0 (5). Прерывистыми линиями изображены графики функций $I_1(e)$, $I_2(e)$, $I_3(e)$ и, наконец, жирная сплошная линия показывает сумму всех четырех вкладов. Учет взаимодействия уровней соседних атомов приводит существенному увеличению интенсивности оже-эмиссии в случае $E_{21} = 2\gamma$. Заметим, что мы складываем интенсивности, а не амплитуды переходов, поскольку сильное рассеяние приводит к хаотизации фаз волновых функциях и ослаблению эффектов интерференции [7].

На рис. З представлена зависимость мощности процессов $S_0 - S_3$ от величины энергетической раздвижки уровней E_{21}/γ при фиксированном значении матричного элемента кулоновского переноса $W = 1.41\gamma$. Использование конечного ряда теории возмущений при нулевой раздвижке является не совсем оправданным, однако уже при $E_{21} = 2\gamma$ этот ряд быстро сходится, и двух-трех кратное увеличение мощности оже-эмиссии за счет взаимодействия внутренних уровней соседних атомов вполне реально. Эффект усиления быстро убывает с ростом разности энергий и при $E_{21} > 5\gamma$ становится пренебрежимо малым.

Наличие резонансного (с близкой энергией) уровня на соседнем атоме существенно увеличивает вероятность оже-перехода. Вклады от высокоэнергетического уровня деформируют линию в сторону увеличения кинетической энергии. Виртуальные возбуждения делают спектр более узким. Следует учитывать, что в реальных атомах конечные состояния представляют мультиплет уровней, поэтому возникает не одна, а несколько линий с разными энергиями.



Рис. 3. Интегральная интенсивность оже-линии в зависимости от разности энергий уровней E_{21} при $W = 1.41\gamma$: мощность процессов $S_0 - S_3$ и их сумма (сплошная жирная линия).

АНАЛИЗ ЭКПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОЖЕ-СПЕКТРОВ

Экспериментальные рентгеновские фотоэмиссионные спектры (РФЭС) и оже-спектры халькопирита CuInSe₂ при разных энергиях возбуждения были получены в российско-германской лаборатории BESSY II (Берлин). На рис. 4 приведены оже-спектры меди в CuInSe₂, полученные при энергии фотонов 1200 эВ. Для сравнения показан также оже-спектр металлической меди, полученный на MgK_{α} -излучении 1253.6 эВ [8]. На обеих кривых хорошо видны внутриатомные оже переходы CuL₃VV (максимум кинетической энергии 918 эВ) и тройная оже-линия, сформированная CuL₃M_{2.3}V-переходом (основной максимум 838 эВ, мультиплетное расшепление в результате сложения моментов двух дырок 3р и 3d). На 20 эВ выше основных линий можно заметить их реплики, происходящие от CuL₂-дырки. Формирование CuL₃VV-оже-линии в родственном соединении Cu $(In_{0.9}Ga_{0.1}Se_2)$ по мере прохождения энергии фотонов через край возбуждения 2*p*-уровня, тонкая структура линии и энергия хаббардовского отталкивания двух дырок в валентной полосе более подробно исследованы в статье [9].

На рис. 4 видно, что в CuInSe₂ на 14 эВ ниже пика Cu L_3VV начинается межатомная Cu L_3 In $N_{4,5}V$ -оже-линия протяженностью 25 эВ, которая отсутствует в спектре чистой меди. Подобная структура видна также и ниже Cu $L_3M_{2,3}V$ -линий. Это результат второго межатомного перехода Cu $L_3M_{2,3}$ In $N_{4,5}$. Заметим, что Cu $M_{2,3}$ -дырка может быть дополнена In $N_{2,3}$ -дыркой, энергия связи которой всего на 1.5 эВ меньше. Таким образом, в РФЭС-спектрах халькопирита CuInSe₂ наблюдаются межатомные оже-переходы. Их интенсивность усилена за счет резонансного взаи-



Рис. 4. Внутриатомные CuLMM и межатомные CuLM In *N* оже-линии в соединении $CuInSe_2$ (жирная линия) и спектр чистой меди [7] (пунктир).



Рис. 5. Фотоэмиссионный спектр CuInSe₂, полученный при энергии фотонов 600 эВ (жирная линия) и спектр чистого индия при 1253.6 эВ [7] (пунктир).

модействия близких по энергии уровней Cu 3p и In 4p.

Модель, развитая в предыдущем разделе, применима к межатомным оже-переходам $CuL_{3}M_{2,3}InN_{4,5}$ и $CuL_{3}InN_{2,3}InN_{4,5}$ непосредственно. Но каков механизм усиления Cu L_3 In $N_{45}V$ перехода? Нам представляется весьма вероятным сценарий, в котором сначала Си 2*p*-дырка заполняется Си 3р-электроном с выбросом ожеэлектрона из валентного состояния, далее Си 3рдырка переходит на атом индия в In4*p*-состояние, и весь процесс завершается внутриатомным переходом электрона на атоме индия $In4d \rightarrow In4p$ с передачей избытка энергии оже-электрону. В результате мы приходим из начального Cu 2p-дырочного состояния в конечное In N_{4.5}V-дырочное состояние путем двух внутриатомных переходов и резонансного переноса дырки между атомами, которые имеют достаточно большие вероятности.

На рис. 5 изображен участок фотоэлектронного спектра CuInSe₂ в области оже-переходов, сопровождающих распад In 3d_{3/2,5/2}-дырочного дублета (энергия связи 451.4 и 443.9 эВ), полученный при энергии фотонов 600 эВ, а также спектр чистого индия на MgK_{α} -излучении 1253.6 эВ [8]. Оба спектра имеют одинаковую структуру, если исключить вклад прямой фотоэмиссии из Se 3s-состояния (370 эВ) в CuInSe₂. Все оже-переходы носят внутриатомный характер. Самая интенсивная линия — это дублет In 3d4d4d с кинетической энергией 401.5 и 408.5 эВ. Далее по убыванию интенсивности идут широкие линии с двумя дырками в состояниях 4p4d (с центром 336 эВ), 4s4d(296.5 и 301.5 эВ), 3р3р (267.5 и 278.5 эВ). Максимум с энергией на 13 эВ ниже главного пика, повидимому, происходит от потери на рождение плазмона. Аналогичная характеристическая потеря на 8.5 эВ наблюдается и в металлическом инлии.

В спектре заметен маленький пик 423 эВ от In 3d4dV оже-перехода и совсем не проявляется In 3dVV-переход. Возникающая при распаде In 4pдырка может с заметной вероятностью перемещаться на атом меди в Cu 3p-состояние, однако вероятность перехода валентного электрона V на Cu 3p-уровень мала (значительно меньше, чем вероятности переходов $V \rightarrow$ Cu 2p и In $4d \rightarrow$ In 4p, инициированных распадом Cu 2p-дырки). В результате смешивание Cu 3p и In 4p-состояний не проявляется в оже-спектрах, порожденных распадом In 3d-дырки. Между тем, при эволюции возбужденного состояния с дыркой на Cu 2p создаются благоприятные условия для протекания межатомных оже-процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, дано теоретическое обоснование и получено экспериментальное подтверждение того, что усиление сечения оже-процессов за счет взаимодействия близких по энергии внутренних уровней соседних атомов позволяет наблюдать межатомные оже-переходы в рентгеновском диапазоне. Полученные экспериментальные РФЭС-спектры соединений на основе халькопирита CuInSe2 показывают интенсивные межатомные оже-переходы $CuL_3M_{2,3}$ In $N_{4,5}$ и CuL_3 InN₄₅. Резонансное усиление межатомной оже-электронной эмиссии Cu $L_3M_{2,3}$ In $N_{4,5}$ описывается теорией многократного рассеяния с учетом энергетической близости Cu 3p-и In 4p-уровней. Внезапное появление фото- и оже-дырок создает динамическое поле с широким частотным спектром, что вызывает встряхивание электронов соседних атомов. Этот процесс существенно увеличивает вероятность межатомного оже-перехода CuL₃ InN_{4,5}V. В соединениях с узкой валентной зоной (например, 3d-типа) и локализованным внутренним уровнем с не очень большой энергией связи (In 4d, 17 эВ) возникает сильное кулоновское взаимодействие между электронами и дырками на соседних атомах, что создает благоприятные условия для появления интенсивных межатомных переходов в мягком рентгеновском диапазоне.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема "Квант", Г. р. № АААА-А18-118020190095-4, тема "Спин" номер госрегистрации АААА-А18-118020290104-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Navruz T.S, Saritas M. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2009 V. 93. P. 1913.

- Kay A., Arenholz E., Mun B.S., Garcia de Abajo F.J., Fadley C.S., Denecke R., Hussain Z., Van Hove M.A. // Science. 1998. V. 281. P. 679.
- Mannella N., Yang S.-H., Mun B.S., Garcia de Abajo F.J., Kay A.W., Sell B.C., Watanabe M., Ohldag H., Arenholz E., Young A.T., Hussain Z., Van Hove M.A., Fadley C.S. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 165106.
- 4. Garcia de Abajo F.J., Fadley C.S., Van Hove M.A. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 4126.
- 5. Kay A.W., Garcia de Abajo F.J., Yang S.-H., Arenholz E., Mun B.S., Mannella N., Hussain, Z., Van Hove M.A., Fadley C.S. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 115119.
- Arai H., Fujikawa T. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 075102.
- 7. Гребенников В. И., Кузнецова Т.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. С. 664.
- 8. Handbook on Electron Spectroscopy / Ed. J. Chastain. Perkin-Elmer Corporation. Minnesota USA. 1995.
- 9. Гребенников В.И., Кузнецова Т.В., Якушев М.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. С. 1282.

Resonance Interatomic Auger Transitions

V. I. Grebennikov^{1, 2, *}, T. V. Kuznetsova^{1, 2}

¹Miheev Institute of Metal Physics, UD RAS, Yekaterinburg, 620099 Russia ²Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia *e-mail: vgrebennikov@list.ru

The interatomic Auger transitions in compounds containing atomic components with core levels close in energy are studied theoretically and experimentally. The Coulomb transitions of a hole between such levels lead to a resonant enhancement of the Auger spectra (with respect to the energy difference between the levels). Interatomic Auger transitions involving high lying levels are formed by shaking up electrons due to the dynamic field of photo holes produced during the transition. These effects were observed experimentally in XPS and Auger spectra of CuInSe₂ type materials.

Keywords: XPS spectra, Auger spectra, photo hole effects, CuInSe₂.
УДК 544.22

ОСОБЕННОСТИ САМООРГАНИЗАЦИИ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ТРИГЛИЦИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2020 г. А. С. Морозова^{*a*, *}, С. А. Зиганшина^{*a*, **}, А. А. Бухараев^{*a*}, М. А. Зиганшин^{*b*}, А. В. Герасимов^{*b*}

^аКазанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ "Казанский научный центр" РАН, Казань, 420029 Россия ^bХимический институт им А.М. Бутлерова, Казанского (Приволжский) федерального университета, Казань, 420008 Россия *e-mail: morozova_anna_s@mail.ru **e-mail: sufia@mail.ru Поступила в редакцию 03.08.2019 г. После доработки 12.09.2019 г. Принята к публикации 14.09.2019 г.

Методом атомно-силовой микроскопии исследована самосборка триглицина на поверхности высокоориентированного пиролитического графита и слюды. Продемонстрирована возможность формирования кристаллических структур на основе триглицина в результате воздействия на его аморфную пленку паров органических соединений или воды. Показано, что органические соединения, способные к образованию водородных связей, оказывают влияние на поверхность пленок, нанесенных на данные подложки. Органические соединения, неспособные к водородному связыванию, изменяют морфологию пленок, нанесенных только на поверхность пирографита.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, морфология поверхности, самоорганизация, короткоцепные олигопептиды, триглицин, органические пленки, органические кристаллы. **DOI:** 10.31857/S102809602005009X

введение

Органические кристаллы представляют большой интерес для современных нанотехнологий [1]. Они применяются при создании оптических запоминающих устройств. цветных дисплеев. систем оптической связи [2], органических полевых транзисторов [3], их используют при разработке новых лекарственных форм для фармацевтических препаратов [4]. При этом активно развиваются методы получения микро- и нанокристаллов, физико-химические свойства которых в значительной степени определяются морфологией их поверхности [5]. Наиболее распространенным способом получения органических кристаллов остается метод выращивания их из растворов [6], который, тем не менее, имеет ряд недостатков, связанных с чувствительностью этого метода к малейшим изменениям во внешних условиях [7]. Среди них можно выделить длительность процесса и отсутствие гарантий получения кристаллов с заданной морфологией, формой и размером. Кроме того, следует учитывать способность органических соединений к образованию различных полиморфных модификаций [8]. Другой метод заключается в формировании кристаллов и наноструктур на поверхности аморфных пленок, нанесенных на различные подложки, под действием паров органических соединений. Аморфное состояние вешества, являясь метастабильным с точки зрения термодинамики, обладает избыточной энергией и может быть переведено в упорядоченное состояние (наноструктуры, кристаллы) под воздействием внешних факторов [9]. Этот переход может быть инициирован при взаимодействии пленки с парообразным соединением. Варьирование органических паров или типа подложки позволяет получать различные органические структуры [10-14]. Вместе с тем к настоящему времени управление самосборкой молекул в тонких пленках и предсказание возможной морфологии поверхности пленок с выращенными на них кристаллами, все еще остается сложной задачей [15].

Довольно распространенными объектами для таких исследований являются короткоцепные



Рис. 1. Структура трипептида GGG.

пептиды (олигопептиды), поскольку микро- и наноструктуры на их основе в настоящее время нашли свое применение в различных областях [16], таких как оптика и энергетика [3, 17], медицина [18], материаловедение [19]. Особенностью олигопептидов, обусловившей интерес к ним, является их способность к самосборке с образованием разнообразных структур: наночастиц, нановолокон, наностержней, нанопроводов, нанотрубок, наносфер [20, 21]. Наиболее простым олигопептидом из всего разнообразия является дипептид глицил-глицин, образованный из остатков простейшей аминокислоты (глицина). Глицин, входящий в состав многих белков и биологически активных соединений, обладает высокой биологической активностью [22], поэтому структура и свойства его кристаллов довольно хорошо исследованы [23, 24]. В то же время, ди- и триглицин представляют также большой интерес в связи с возможностью их использования при производстве биологически активных и лекарственных препаратов [25]. Для диглицина известно, что при кристаллизации его из раствора при нормальных условиях могут образоваться три полиморфа α , β и у [26, 27]. Для триглицина количество известных полиморфных модификаций меньше: две формы (α и β [28]). При этом морфология поверхности кристаллов этих полиморфов остается практически не изученной.

В настоящей работе с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) было изучено влияние паров органических соединений на морфологию пленок трипептида глицил-глицил-глицин, нанесенных на поверхность двух отличающихся по свойствам подложек: высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и слюды. Особенностью выбранных подложек является наличие избыточной электронной плотности на поверхности в случае ВОПГ [29] и заряда в случае слюды [30]. Эти подложки активно используются для получения микро- и наноструктур на основе пептидов и олигопептидов, а также для исследования их свойств методами зондовой микроскопии [31], но при этом возможное влияние подложек на вид образующихся структур практически не изучено.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

АСМ-исследования

В качестве объекта был использован трипептид глицил-глицил-глицин (GGG) (Chem-ImpexInternational № 0562579) (рис. 1). Раствор олигопептида с концентрацией 1 мг/мл готовился растворением точной навески в смеси метанолвода (в соотношении 1 : 1). В качестве подложек были использованы две атомарно-гладкие. отличающиеся по своим свойствам поверхности: гидрофобный высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) и гидрофильная слюда. Пленки трипептида получали путем нанесения 40 мкл свежеприготовленного раствора трипептида на поверхность подложки с последующим испарением растворителя. Для получения наноструктур подожку с нанесенной пленкой помещали в чашку Петри с 200 мкл растворителя. Не допускалось прямого контакта жидкого растворителя и образца. Далее чашку Петри с пленкой на подложке герметизировали и выдерживали при комнатной температуре и влажности воздуха 60-83% в течение 24 ч. После насыщения проводилась осушка образца в потоке воздуха при температуре 45°С. Для насыщения пленок GGG парами использовались растворители, отличающиеся по физико-химическим свойствам, относящиеся к разным классам органических соединений:

1) хлорпроизводные (слабые протонодоноры): хлороформ, дихлорметан;

2) азотсодержашие (протоноакцепторы): ацетонитрил, пиридин;

3) спирты (протонодоноры): метанол, этанол;

4) ароматические (слабый протоноакцептор): бензол.

Морфология поверхности пленок трипептида до и после насыщения парами органических соединений исследовалась методом атомно-силовой микроскопии на приборе Solver P47Pro (НТ-МДТ, Россия) с использованием стандартных кремниевых кантилеверов NSG-11 (НТ-МДТ, Россия) с резонансной частотой колебания от 114 до 259 кГц.

Рентгеновская порошковая дифрактометрия

Пленки трипептида глицил-глицил-глицин, полученные на поверхности пирографита и слюды, до и после взаимодействия с парами воды и этанола были охарактеризованы методом рентгеновской порошковой дифрактометрии с использованием дифрактометра MiniFlex 600 (Rigaku, Япония), оснащенного высокоскоростным D/teX-



Рис. 2. АСМ-изображение пленки GGG, нанесенной на ВОПГ (а) и слюду (б).

детектором. Измерения проводили с использованием Си K_{α} -излучения (40 кВ, 15 мА), результаты были получены при комнатной температуре в диапазоне углов 20 от 5° до 50° шагом 0.02° и временем экспозиции в каждой точке 0.24 с без вращения.

Пленки трипептида были получены на поверхности подложек по методике, описанной выше. Затем пленки механически снимались с поверхности подложки с помощью тефлонового скребка. Процедуру повторяли несколько раз для накопления необходимого количества вещества для анализа методом рентгеновской порошковой дифрактометрии. Далее образцы пленок в виде порошка (после получения дифрактограмм) выдерживались в контакте с насыщенным паром воды (первый образец) и этанола (второй образец) в течение 12 ч при комнатной температуре. Продукты насыщения были охарактеризованы методом рентгеновской порошковой дифрактометрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности пленок трипептида глицил-глицил-глицин, нанесенных на различные подложки, была исследована методом ACM. На рис. 2 представлены ACM-изображения пленки GGG на ВОПГ и слюде. При нанесении 40 мкл раствора на поверхности подложек образуются пленки с толщиной ~100 нм.

Установлено, что подложка оказывает значительное влияние на морфологию пленки трипептида. В случае гидрофобного ВОПГ на поверхности формируется ровная аморфная пленка (рис. 2a). Среднеквадратичная шероховатость на скане 10 × 10 мкм составляет ~ 5.8 ± 0.1 нм. На поверхности гидрофильной слюды формируется аморфная пленка (рис. 26). Среднеквадратичная шероховатость на скане составила ~1.35 ± 0.4 нм.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа [32], каждая молекула трипептида может образовывать до 10 водородных связей (рис. 3а), поэтому молекулы GGG легко формируют димеры (рис. 3б) и тетрамеры (рис. 3в), поскольку в элементарной кристаллографической ячейке присутствует четыре молекулы GGG. Первичные аминогруппы (-NH₂) ди- и тетрамеров находятся в заряженной (аммонийной) форме, поэтому способны к сильным взаимодействиям с отрицательно заряженными группами на поверхности слюды [33], в результате чего возможна ориентация молекул трипептида с образованием упорядоченных слоев (рис. 2б). Следует отметить, что предложенная методика получения аморфных пленок трипептида является полезной, поскольку именно аморфное состояние является предпочтительным для последующего формирования различных органических наноструктур или кристаллов, при обработке пленок парами органических растворителей или воды [34].

Далее аморфные пленки GGG насыщали парами воды или органических соединений. Было установлено, что сильные протонодоноры (спирты) и протоноакцептор (пиридин), а также вода оказывают значительное влияние на морфологию пленок, нанесенных на разные подложки.

После взаимодействия пленки, нанесенной на поверхность ВОПГ, с парами метанола формируются неориентированные слоистые кристаллические структуры, имеющие различную форму и размеры. Насыщение пленки трипептида парами этанола приводит к формированию узких кри-



Рис. 3. Схематичное изображение молекулы GGG с водородными связями (а), димера (б) и элементарной кристаллической ячейки кристалла, образованной четырьмя молекулами GGG (в) [32].

сталлов длиной до 450 нм и шириной 118-370 нм в случае ВОПГ (рис. 4а) и слоистых кристаллических структур и прямоугольных кристаллов длиной от 500 нм до 1.3 мкм, шириной от 300 нм до 1.2 мкм на поверхности слюды (рис. 4б). После насыщения парами воды на поверхности пленки трипептида на ВОПГ были обнаружены протяженные кристаллы длиной до 40 мкм высотой от 10 до 70 нм (рис. 4в). Значительное изменение морфологии поверхности аморфной пленки GGG под действием паров воды хорошо согласуется с данными по сорбции, полученными методом кварцевых микровесов [35], согласно которым трипептид, нанесенный на поверхность золота, способен эффективно связывать воду, но обладает относительно низкой емкостью по отношению к спиртам. Следует также отметить, что влияние паров на морфологию пленок олигопептидов, нанесенных на ВОПГ и поверхность кварцевого резонатора, покрытую золотом, одинаково [12]. На поверхности аморфной пленки GGG, нанесенной на слюду, после воздействия паров воды

Таблица 1. Значения краевых углов смачивания различных подложек

Подложка	Краевой угол θ, град
ВОПГ (свежий скол)	68.2 ± 1.6 [37]
ВОПГ	~90 [37], 91.0 ± 2.5 [38]
Золото	40-80 [39, 40]
Слюда	>1 [41], >30 [42]
Окисленный кремний	~ 17 [43], 22 ± 1 [44]

были обнаружены слоистые кристаллы (рис. 4г). Ширина чешуек составляет от 50 до 150 нм, высота от 30 до 100 нм.

Результаты взаимодействия паров органических соединений с тонкими пленками олигопептидов, нанесенных на различные подложки, согласуются с величинами краевого угла смачивания θ используемых подложек (табл. 1). Для сравнения в табл. 1 приведены значения краевых углов смачивания поверхности окисленного кремния, который также является широко используемой подложкой при изучении органических наноструктур методами зондовой микроскопии [36]. Как видно из табл. 1, краевые углы смачивания поверхностей ВОПГ и золота имеют близкие значения, но существенно отличаются от величины краевого угла для слюды. По-видимому, более гидрофобный характер поверхности этих подложек и отсутствие сильных взаимодействий с молекулами олигопептидов обеспечивает возможность их самосборки под действием паров. В случае слюды для процесса переупаковки молекул олигопептидов в твердой фазе требуется затратить больше энергии для преодоления адгезии.

Для изучения состояния тонких пленок трипептида до и после взаимодействия с парами были получены дифрактограммы пленок, полученных на поверхности подложек, и пленок, насыщенных парами воды и этанола (рис. 5).

Согласно полученным данным, на поверхности изученных подложек в условиях быстрого испарения растворителя формируются аморфные пленки (рис. 5, кривая *1*). На дифрактограмме присутствует широкое "гало", характерное для аморфных веществ. В результате взаимодействия



Рис. 4. АСМ-изображения пленок GGG, нанесенных на ВОПГ (а, в) и слюду (б, г), после насыщения парами этанола (а, б) и воды (в, г).

аморфной пленки GGG с насыщенным паром этанола и воды происходит ее кристаллизация (рис. 5, кривые 2 и 3). Следует отметить, что кристаллическая упаковка трипептида в полученных продуктах насыщения различается. Дифрактограмма образца GGG, насыщенного этанолом, содержит интенсивные пики при значениях 20, равных 20°, 20.6°, 23.9°, 25.9°, 26.5° и 35.6° (рис. 5, кривая 2). В то время как на дифрактограмме образца GGG, насыщенного парами воды, присутствуют интенсивные пики при углах 19.9°, 21.4°, 21.9°, 23.7°, 25.9°, 28.9°, 30.4°, 32.4°, 33.8° и 35.7° (рис. 5, кривая 3). Результаты порошковой дифрактометрии согласуются с данными, полученными методом АСМ, которые показывают, что на поверхности пленок GGG под влиянием воды и этанола образуются различные структуры: небольшие узкие кристаллы в случае этанола и длинные кристаллы в случае воды (рис. 4).

Насыщение пленки GGG парами пиридина приводит к значительному изменению ее морфологии (рис. 6). В случае ВОПГ (рис. 6а) пленка частично набухает, на ней формируются округлые объекты диаметром ~1 мкм, выступающие над поверхностью пленки на 10–30 нм, и плоские кристаллические структуры, похожие на листы дерева, диаметром от 10 до 20 мкм, а также скопления мелких кристалликов, длина и толщина которых составляет от 500 нм до 1 мкм от 500 до 700 нм соответственно. В случае слюды (рис. 6б) на пленке формируются округлые объекты, напоминающие по форме кратеры диаметром от 500 нм



Рис. 5. Дифрактограммы пленки GGG, полученной на поверхности ВОПГ при быстром испарении растворителя (кривая *1*), пленки GGG после насыщения парами этанола (кривая *2*) и парами воды (кривая *3*).

до 2 мкм, высотой жерла от 250 до 500 нм. В последнем случае можно предположить обычное набухание пленки без ее кристаллизации.

Насыщение пленки, нанесенной на ВОПГ, парами бензола приводит к образованию на ее поверхности кристаллических наноструктур шестигранной дендритной формы (рис. 7а). Обнаруженные наноструктуры состоят из нановолокон длиной от 10 до 60 нм, толщиной от 60 до 250 нм. Влияние бензола, неспособного к сильным межмолекулярным взаимодействиям с трипептидом, на морфологию его пленки может быть результатом хорошего смачивания поверхности гидрофобного пирографита (краевой угол составляет 0°) [45] и образования тонкой прослойки между слоем трипептида и подложкой. В результате этого подвижность молекул трипептида увеличивается и происходит кристаллизация. Насыщение пленки, нанесенной на слюду, парами бензола приводит к ее выравниванию и формированию пор глубиной более 70 нм (рис. 76). По-видимому, в данном случае большую роль играют взаимодействия GGG с подложкой. На слюде, способной за счет электростатического взаимодействия или водородных связей прочно удерживать молекулы трипептида, воздействие паров бензола не приводит к формированию наноструктур.

Аналогичное воздействие на пленку трипептида было зафиксировано для паров слабого протонодонора-дихлорометана. При насыщении аморфной пленки трипептида парами дихлорометана, неспособного к сильным специфическим взаимодействиям с GGG, используемая подложка оказывает существенное влияние на конечный результат (рис. 7в, 7г). При использовании в качестве подложки слюды (рис. 7г) пленка GGG после взаимодействия с дихлорометаном набухает, а в некоторых случаях на ее поверхности образуются разрывы глубиной до 150 нм. Насыщение парами дихлорометана пленки GGG, нанесенной на поверхность ВОПГ (рис. 7в), приводит к формированию кристаллических структур, исходящих в виде расширяющихся лучей из единого центра длиной от 3 мкм. Можно предположить, что механизм этого влияния тот же, что и в случае бензола.



Рис. 6. АСМ-изображение пленки GGG, нанесенной на ВОПГ (а), слюду (б), после насыщения парами пиридина.



Рис. 7. АСМ-изображение пленки GGG, нанесенной на ВОПГ (а, в) и слюду (б, г), после насыщения парами бензола (а, б) и дихлорометана (в, г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен способ получения аморфных пленок трипептида глицил-глицил-глицин на поверхности высокоориентированного пиролитического графита и слюды. Продемонстрирована самоорганизация пленок с образованием различных наноструктур и кристаллов.

Показано, что структурирование аморфной пленки трипептида, нанесенной на ВОПГ и слюду, происходит под действием паров сильных протонодоноров (спирты, вода) и протоноакцептора (пиридин). После насыщения пленки парами спиртов и пиридина на поверхности формируются слоистые кристаллические структуры различной формы. В случае паров воды на поверхности пленки трипептида, нанесенной на ВОПГ, образуются протяженные кристаллы.

Влияние паров растворителей, неспособных к формированию водородных связей (дихлорометан и бензол), на морфологию пленок, нанесенных на ВОПГ и слюду, различно. На поверхности ВОПГ происходит кристаллизация трипептида с образованием развитой поверхности, а на слюде морфология пленок практически не изменяется.

Таким образом, комбинируя тип подложки и парообразного компонента, можно направлено воздействовать на поверхность тонкой пленки трипептида глицил-глицил-глицин и формировать кристаллические структуры на его основе с различной геометрией. Полученные результаты могут быть полезными для разработки методики управляемой самоорганизации короткоцепных олигопептидов под действием паров органических соединений и воды.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН. Зиганшин М.А. и Герасимов А.В. благодарят за финансовую поддержку Министерство науки и высшего образования, грант № 14.У26.31.0019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yang X., Myerson A.S. // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 723.
- Nandhini S., Murugakoothan P. // Materials Letters. 2019. V. 241. P. 152.
- 3. Forrest S.R. // Quantum Electron. 2000. V. 6. P. 1072.
- Yang X., Ong T.-Ch., Michaelis V.K. et al. // CrystEng-Comm. 2015. V. 17. P. 6044.
- Li J., Tilbury C.J., Kim S.H., Doherty M.F. // Prog. Mater. Sci. 2016. V. 82. P. 1.
- Seevakan K., Bharanidharan S. // International J. Pure and Appl. Mathematics. 2018. V. 119. P. 5743.
- Huang J., Stringfellow T.C., Yu L. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 13973.
- 8. *Bernstein J.* Polymorphism in Molecular Crystals. N.Y.: Oxford University Press, 2002. 428 p.
- Debenedetti P.G., Supercooled F.H. // Nature. 2001. V. 410. P. 259.
- Ziganshin M.A., Gubina N.S., Gerasimov A.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 20168.
- Ziganshin M.A., Efimova I.G., Gorbatchuk V.V. et al. // J. Pept. Sci. 2012. V. 18. P. 209.
- Ziganshin M.A., Efimova I.G., Bikmukhametova A.A. et al. // Protection of Metals and Phys. Chem. of Surf. 2013. V. 49. P. 274.
- Ziganshin M.A., Bikmukhametova A.A., Gerasimov A.V. et al. // Protection of Metals and Phys. Chem. of Surf. 2014. V. 50. P. 49.
- 14. Lee J.S., Ryu J., Park C.B. // Soft Matter. 2009. V. 5. P. 2717.
- 15. Punzo F. // J. Mol. Struct. 2013. V. 1032. P. 147.
- Kim S., Kim J.H., Lee J.S. et al. // Small. 2015. V. 11. P. 3623.
- 17. Ryu J. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 2695.
- 18. Mata A. // Biomaterials. 2010. V. 31. P. 6004.
- 19. Lee J.S. // Soft Matter. 2009. V. 5. P. 2343.
- 20. Zelzer M. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 3351.
- Guo C., Luo Y., Zhou R., Wei G. // Nanoscale. 2014.
 V. 6. P. 2800.
- Lu Y., Zhu X., Li J. et al. // Biochem. Pharmacol. 2017.
 V. 123. P. 40.

- 23. Vijayalakshmi V., Dhanasekaran P. // J. Crystal Growth. 2018. V. 506. P. 117.
- 24. *Mailoud O.M., Elsayed A.H., El Fetouh H.A. et al. //* Results in Physics. 2019. V. 12. P. 925.
- Liakopoulou-Kyriakides M. // Studies in Natural Products Chemistry. 2002. V. 27. P. 793.
- Bernal J.D. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 1931. V. 78. P. 363.
- 27. *Hughes E., Moor W.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 2618.
- Smith A.J., Farukh I.A., Soldatov D.V. // CrystEng-Comm. 2014. V. 16. P. 7196.
- 29. *Banerjee S., Sardar M., Gayathri N. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 075418.
- Maslova M.V., Gerasimova L.G., Forsling W. // Colloid J. 2004. V. 66. P. 322.
- 31. Korolkov V.V., Allen S., Roberts C.J. et al. // Faraday Discuss. 2013. V. 166. P. 257.
- Pichon-Pesme V., Lecomte C. // Acta Cryst. 1998. V. 54. P. 485.
- 33. Sit P.S., Marchant R.E. // Surf. Sci. 2001. V. 491. P. 421.
- 34. Ryu J. // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 3754.
- 35. Ziganshin M.A, Ziganshina S.A, Gubina N.S. et al. // Orient. J. Chem. 2015. V. 31. P. 1977.
- Chatterjee A., Zhang L., Leung K.T. // Langmuir. 2012. V. 28. P. 12502.
- 37. Amadei C.A., Lai C.-Y., Heskes D. et al. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 084709-1.
- 38. Parobek D., Liu H. // 2D Mater. 2015. V. 2. P. 032001.
- 39. Cognard J. // Gold Bull. 1984. V. 17. P. 131.
- 40. *Rafiee J., Rafiee M.A., Yu Z.-Z. et al.* // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 2151.
- 41. Debacher N.A., Ottewill R.H. // Colloids Surf. 1991. V. 52. P. 149.
- 42. Liu L., Buckley J.S. // J. Petroleum Science and Engineering. 1999. V. 24. P. 75.
- Silverio V., Canane P.A.G., Cardoso S. // Colloids Surf. A. 2019. V. 570. P. 210.
- 44. *Aronov D., Rosenman G.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 084901-1.
- 45. *Callaghan I.C., Everett D.H., Fletcher A.J.P.* // J. Chem. SOC., Faraday Trans. 1. 1983. V. 79. P. 2723.

Features of Self-Organization of Films Based on Triglicin under the Influence of Vapors of Organic Compounds

A. S. Morozova^{1, *}, S. A. Ziganshina^{1, **}, A. A. Bukharaev¹, M. A. Ziganshin², A. V. Gerasimov²

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, 420029 Russia ²AlexanderButlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia *e-mail: morozova_anna_s@mail.ru

**e-mail: sufia@mail.ru

Self-assembly of triglycine on the surface of highly oriented pyrolytic graphite and mica was studied by atomic force microscopy. The possibility of the formation of crystalline structures based on triglycine as a result of vapors of organic compounds or water exposure on its amorphous film is demonstrated. It was shown that organic compounds capable of forming hydrogen bonds effect on the surface of films deposited on these sub-strates. Organic compounds incapable of hydrogen bonding change the morphology of films deposited only on the surface of pyrographite.

Keywords: atomic force microscopy, surface morphology, self-assembly, short chain oligopeptides, triglycine, organic films, organic crystals. 81

УДК 548.47

ДЛИННОВОЛНОВЫЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ДИФРАКЦИОННЫХ ОТРАЖЕНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ ВЫСОКОЙ ЭНЕРГИИ ОТ РАСТУЩЕЙ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ПЛЕНКИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ КВАНТОВЫМ РАЗМЕРНЫМ ЭФФЕКТОМ, С УЧЕТОМ ПОГЛОЩЕНИЯ

© 2020 г. С. М. Шкорняков*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, 119333 Россия *e-mail: shkornyakov@mail.ru Поступила в редакцию 14.09.2019 г. После доработки 07.11.2019 г. Принята к публикации 10.11.2019 г.

Предложено аналитическое выражение и приведена графическая иллюстрация квантового размерного эффекта, возникающего при отражении пучка электронов от растущей гетероэпитаксиальной монокристаллической пленки, с учетом поглощения электронов. Рассчитаны кривые интенсивности отраженного пучка при различных значениях параметров. Показано, что коротковолновые осцилляции интенсивности пучка отраженных от поверхности пленки электронов модулируются длинноволновыми колебаниями. Они обусловлены квантовым размерным эффектом в растущей пленке. Суммарная интенсивность экспоненциально затухает по мере роста слоя. Проведено сравнение полученных теоретических кривых с экспериментальными значениями.

Ключевые слова: квантовый размерный эффект, дифракция быстрых электронов, тонкие монокристаллические пленки, эпитаксия, поверхность роста.

DOI: 10.31857/S1028096020050167

введение

Впервые периодические осцилляции интенсивности зеркально отраженного пучка электронов от поверхности растущей монокристаллической пленки GaAs наблюдали в [1-3]. Период колебаний был равен времени напыления одного монослоя Ga + As. В дальнейшем эффект был подтвержден и исследован [4-7] как при гомоэпитаксиальном росте пленок, так и при гетероэпитаксии. В [2] авторы предположили, что эффект обусловлен периодическим изменением шероховатости пленки по мере зарастания одного слоя роста до сплошного, затем следующего и так далее.

В [8] предложена модель эффекта, заключающегося в интерференции пучков, отраженных от разных террас, присутствующих на поверхности при слоевом росте пленки. И до сих пор продолжаются дискуссии и предлагаются различные механизмы, объясняющие эффект возникновения осцилляций. В [9] была высказана идея и предложены расчетные формулы, показывающие возможность наблюдения квантового размерного эффекта в тонкой пленке при вариации малого угла скольжения пучка электронов. В таких условиях возникают предпосылки для возникновения размерного квантования блоховских волн в тонкой монокристаллической пленке [10].

В [11] были выведены формулы и проведены по ним расчеты, позволяющие при исследовании этого эффекта учитывать средний внутренний потенциал кристаллической решетки пленки. В [12] предложен способ наблюдения квантового размерного эффекта в тонкой растущей гетероэпитаксиальной пленке. Эффект проявляется в возникновении длинноволновых осцилляций на зависимости коэффициента отражения пучка электронов от времени роста пленки. Причем период колебаний, в отличие от эффекта отражения от поверхности растущей пленки, когда он равен времени напыления одного периода решетки *t*, принимает значения от t до бесконечности. Там же было установлено, что длинноволновые осцилляции, причиной которых является квантовый размерный эффект, должны модулировать коротковолновые колебания, обусловленные от-



Рис. 1. Разложение волнового вектора падающего электрона \mathbf{K}_0 на составляющие компоненты: $\mathbf{K}_{0\perp}$ – нормальная к поверхности составляющая волнового вектора; $\mathbf{K}_{0\parallel}$ – параллельная составляющая; α – угол скольжения пучка; R – отраженный пучок; T – прошедший пучок.

ражением от поверхности пленки. В настоящей работе получены формулы и проведены по ним расчеты зависимостей коэффициента отражения R(N), где N – среднее число монослоев растущей пленки, когда наблюдаются одновременно и короткие волны, и модулирующие их длинноволновые колебания, с учетом поглощения электронов в пленке.

ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ, ОПИСЫВАЮЩИЕ ПРОЦЕСС И РЕЗУЛЬТАТ РАСЧЕТА ПО НИМ

Напомним кратко процесс возникновения длинноволновых осцилляций коэффициента отражения R(N) при гетероэпитаксиальном росте пленок. Схема эксперимента приведена на рис. 1. При малом угле скольжения α нормальная составляющая волнового вектора электронов с энергией 10-100 кэВ имеет малые значения. Углы выбирают так, чтобы энергия частиц, соответствующая этой малой величине вектора, варьировалась от нуля до 10 эВ. Тогда возникает сильное взаимодействие падающих электронов с периодическим потенциалом решетки растущего слоя. В пленке формируются блоховские волны, длина которых в пределах одной разрешенной зоны одномерного кристалла изменяется от с до бесконечности, где с – период решетки пленки в нормальном направлении к поверхности.

Эти блоховские волны испытывают отражение от верхней и нижней поверхностей пленки. За счет отражения при определенных значениях энергии падающих электронов появляются условия возникновения резонанса. Тогда коэффициент прохождения через пленку T равен единице, а коэффициент отражения R, соответственно, равен нулю. В этих условиях на толщине пленки укладывается целое число длин волн блоховских электронов. Это так называемый квантовый размерный эффект блоховских электронов. Здесь важно то, что их длина волны всегда больше периода одномерной решетки пленки. Это благоприятно для возникновения квантового размерного эффекта, поскольку длина волны больше неоднородностей на границах отражения.

Отметим, что если не задавать периодический потенциал решетки, т.е. если использовать модель прямоугольной потенциальной ямы глубиной V_0 , то при разумных значениях V_0 порядка 10 эВ длина волны падающих электронов будет гораздо меньше периода решетки. На рис. 2 приведена схема потенциальной энергии решетки пленки. Аналитическое выражение для потенциала и вывод формул для T(N) и R(N) можно найти в [11]. Приведем выражение для коэффициента отражения R(N):

$$R = 1 - T = 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\lambda}{k} \operatorname{tg} \frac{kc}{2} \operatorname{ctg} \frac{\mu c}{2} - \frac{k}{\lambda} \operatorname{ctg} \frac{kc}{2} \operatorname{tg} \frac{\mu c}{2}\right)^2 \sin^2 \mu c N}, \quad (1)$$

где T – коэффициент прохождения, $\lambda = \sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}}$,

 $k = \sqrt{\frac{2m(E_1 + V_0)}{\hbar^2}}, E_1 = \left(\frac{\alpha \pi}{180}\right)^2 E, E$ – энергия электронов, α – угол скольжения в градусах, V_0 – значение среднего внутреннего потенциала, c – период решетки, μ – блоховский волновой вектор электрона в кристалле, N – число монослоев пленки, параллельных ее поверхности. В качестве аргумента в формуле (1) в [11] выбирали угол скольжения α . В [12] было предложено аргументом считать среднее значение количества монослоев N, т.е. толщину пленки. Таким образом, формулу (1) можно применять для описания процесса отражения электронов от растущей гетеро-



Рис. 2. Потенциальная энергия электрона в монокристаллической пленке толщиной d = cN, где c – межплоскостное расстояние, N – количество плоскостей, $-V_0$ – средний внутренний электростатический потенциал в кристалле.

эпитаксиальной пленки. Рассеяние электронов происходит внутри пленки, и длинноволновые осцилляции определяются именно этим процессом. Они модулируют коротковолновые колебания, вызванные рассеянием на поверхности.

Рассмотрим подробнее процесс суперпозиции. Для этого надо взять любую формулу для отражения от поверхности и вставить в определенное место выражение для R(N). Как уже отмечалось, до сих пор нет устоявшегося мнения о механизме возникновения коротковолновых осцилляций. Поэтому выберем простейшую формулу, описывающую процесс рассеяния на террасах, присутствующих на поверхности растущей пленки, предложенную в [13–15]:

$$I = \frac{1}{2}I_0 + I_1 \cos\left(\frac{2\pi}{T}t - \varphi\right),$$

где I_0 , I_1 – соответствующие интенсивности электронного пучка, t – время напыления, T – период, ϕ – фаза. Так как $T = \frac{c}{v}$, $t = \frac{cN}{v}$, где v – скорость роста пленки, cN – средняя толщина пленки, то получаем:

$$I = \frac{1}{2}I_0 + I_1 \cos(2\pi N - \varphi)$$

Это выражение согласуется по размерности с формулой (1). Поэтому можно второе слагаемое помножить на множитель R(N), описывающий длинноволновые осцилляции. Тогда получим суперпозиционную формулу:

$$I = \frac{1}{2}I_0 + I_1 R(N) \cos(2\pi N - \varphi).$$
 (2)

Для лучшего понимания приведем рис. 3 из [12]. На нем изображена зависимость $R(\alpha)$ при трех постоянных значениях N. Там же указаны диапазоны изменения угла α , в которых может наблюдаться квантовый размерный эффект. На одном крае каждого диапазона период осцилляций равен *с* и по мере приближения к другому краю увеличивается до бесконечности. Вышесказанное иллюстрирует рис. 4, на котором приведены результаты расчетов по формуле (2) при следующих

значениях параметров: $I_0 = 4$, $I_1 = 4$, $\varphi = \frac{1}{2}$, $\alpha = 2.2^{\circ}$ (рис. 4a), $\alpha = 2.4^{\circ}$ (рис. 4б), $\alpha = 2.85^{\circ}$ (рис. 4в). Наибольшая разница в периодах длинноволновых и коротковолновых колебаний наблюдается на рис. 4a, а на рис. 4в видны биения почти совпадающих по периоду осцилляций.

В (2) не учитывается поглощение электронов в объеме пленки. Сделаем это, введя феноменологический множитель:

$$S = \exp(-\varpi cN), \tag{3}$$

где æ — коэффициент поглощения, измеряемый в Å⁻¹. Его значения выбирают исходя из того экспериментального факта, что глубина проникновения электронного пучка с энергией 10—75 кэВ при скользящем падении на образец равна нескольким монослоям пленки (~10—20 Å) и зависит от многих факторов. Тогда формула для интенсивности имеет вид:

$$I = \frac{1}{2}I_0 + I_1 R(N) S(N) \cos(2\pi N - \varphi), \qquad (4)$$

где R(N) — коэффициент отражения, задается формулой (1), S(N) — коэффициент поглощения, задается формулой (3).

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2020



Рис. 3. Коэффициент отражения $R(\alpha)$ при y = -1, E = 10 кэВ, $V_0 = 10$ эВ и различном количестве плоскостей в пленке N: 5 (a); 10 (6); 15 (в).

На рис. 5 приведены результаты расчета интенсивности отраженного пучка с учетом поглощения в пленке по формуле (4) при трех разных значениях \mathfrak{E} . Коэффициент отражения R(N) вычисляли для параметров модели: E = 10 кэB, $V_0 =$ = 10 эВ, y = -1, $\alpha = 2.17^{\circ}$. Видим, что при малом поглощении ($\alpha = 0.03 \text{ Å}^{-1}$) проявляются три периода колебаний огибающей (рис. 5а). Рис. 56 соответствует большему поглощению ($\alpha = 0.05 \text{ Å}^{-1}$). Следует отметить, что вид этой теоретической кривой схож с экспериментальной кривой, приведенной на рис. 7 в работе [16], где исследовали процесс роста пленок Ni на подложке W(110). Это говорит о близости выбранной теоретической модели условиям эксперимента. И, наконец, рис. 5в соответствует максимальному поглощению электронов ($\alpha = 0.07 \text{ Å}^{-1}$). На нем заметно проявляется только один период колебаний огибающей.

На рис. 6 приведены зависимости R(N) при различных углах скольжения пучка α . Угол α = = 2.2° лежит в пределах разрешенной зоны одномерной решетки (рис. 6а). Видим, что одновременно присутствуют как модуляция, так и поглощение. Рис. 6б соответствует близкому значению $\alpha = 2.17^{\circ}$, но период модулирующих колебаний увеличивается. Поглощение S то же, что и на рис. 6а. Как и в предыдущем случае, значение α (а значит и Е) лежит в разрешенной зоне. И, наконец, на рис. 6в приведена кривая для угла α = 2.1°, соответствующего запрещенной зоне (рис. 3). При этом угле α происходит интенсивное отражение падающего пучка, т.е. эта величина α совпадает с одним из брэгговских углов. Коэффициент поглощения $x = 0, I_1 = 1$. Видим, что в этом случае длинноволновые осцилляции, обусловленные квантовым размерным эффектом, отсутствуют, а интенсивность коротковолновых коле-



Рис. 4. Зависимость интенсивности отраженного пучка от количества плоскостей N при угле скольжения α : 2.2° (a); 2.4° (б); 2.85° (в).

баний быстро возрастает и достигает насыщения. Тот факт, что при малых толщинах интенсивность отраженного пучка падает до нуля, обусловлен недостатками выбранной модели, в которой отсутствует потенциал подложки. При его наличии амплитуда коротковолновых осцилляций будет почти постоянна, что и наблюдается в эксперименте.



Рис. 5. Зависимость интенсивности отраженного пучка от количества плоскостей *N* при $\alpha = 2.17^{\circ}$, y = -1, $eV_0 = 10$ эВ, E = 10 кэВ и коэффициенте поглощения α : 0.03 (a); 0.05 (б); 0.07 Å⁻¹ (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложена формула, описывающая квантовый размерный эффект при отражении пучка электронов в условиях гетероэпитаксиального роста тонкой монокристаллической пленки с учетом поглощения в ней электронов. Наблюдается экспоненциальное затухание амплитуды, модулирующей осцилляции



Рис. 6. Зависимость интенсивности отраженного пучка от количества плоскостей *N* при угле скольжения α и коэффициенте поглощения α : $\alpha = 2.2^{\circ}$, $\alpha = 0.05$ (a); $\alpha = 2.17^{\circ}$, $\alpha = 0.05$ (б); $\alpha = 2.1^{\circ}$, S(N) = 1, $I_1 = 1$ (в).

интенсивности отраженного пучка электронов, с увеличением толщины растущей пленки и качественное совпадение полученной теоретической кривой с экспериментальной зависимостью R(N)[16]. Кривые интенсивности в большинстве экспериментов не выявляют квантовый размерный эффект. То есть наблюдаются только коротковолновые осцилляции, обусловленные, по-видимому, интерференцией электронов, отраженных от террас растущей пленки. Возможно также возникновение таких осцилляций по механизму, предложенному в [2]. Для наблюдения квантового размерного эффекта необходимо выбирать угол скольжения α пучка так, чтобы он лежал в разрешенной зоне одномерной решетки потенциала пленки. Подробнее обсуждение условий эксперимента, благоприятных для наблюдения модулирующих длинноволновых колебаний, приведено в [12].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Harris J.J., Joyce B.A., Dobson P.J. // Surf. Sci. 1981.
 V. 103. P. L90.
- 2. Dobson P.J., Norton N.G., Neave J.H., Joyce B.A. // Vacuum. 1983. № 10–12. P. 593.
- 3. *Neave J.H., Dobson P.J., Joyce B.A., Zhang J.* // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. № 2. P.100.
- Joyce B.A., Dobson P.J., Neave J.H. et al. // Surf. Sci. 1986. V. 168. P. 423.
- Dobson P.J., Joyce B.A., Neave J.H., Zhang J. // J. Cryst. Growth. 1987. V. 81. P. 1.
- 6. *Aarts J., Gerits W.M., Larsen P.K.* // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. № 14. P. 981.
- Sakamoto T., Kawamura T., Nago S. et al. // J. Cryst. Growth. 1987. V. 81. №1/4. P. 59.
- 8. Cohen P.J., Petrich G.S., Pukite P.R. et al. // Surf. Sci. 1989. V. 216. P. 222.
- 9. Шкорняков С.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 2. С. 99. https://doi.org/10.7868/S020735281211011X
- 10. Шкорняков С.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2002. № 9. С. 6.
- Шкорняков С.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 6. С. 83. https://doi.org/10.7868/S020735281706018X
- Шкорняков С.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 2. С. 74. https://doi.org/10.1134/S0207352819020124
- 13. *Mitura Z., Dudarev S.L., Whelan M.J.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 11. P. 6309.
- Mitura Z., Dudarev S.L., L.-M. Peng L.-M. et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 235. P. 79.
- Peng L.-M., Dudarev S.L., Whelan M.J. High-Energy Electron Diffraction and Microscopy. Oxford Science Publications, 2004. 535 p.
- Lilienkamp G., Koziol C., Bauer E. // RHEED and Reflection Electron Imaging of Surfaces / Ed. Larsen P.K., Dobson P.J. N.Y.: Plenum, 1988. P. 489.

Long-Wave Oscillations of the Intensity of Reflections of High-Energy Electrons from a Growing Heteroepitaxial Film, Caused by a Quantum Size Effect, Taiking into Account the Absorption

S. M. Shkornyakov*

Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia *e-mail: shkornvakov@mail.ru

An analytical expression is proposed and a graphic illustration is given for the quantum size effect arising from the reflection of an electron beam from a growing heteroepitaxial single-crystal film taking into account the absorption of electrons. The intensity curves of the reflected beam are calculated for various values of parameters. Short-wave oscillations of the intensity of the beam of electrons reflected from the film surface are shown to be modulated by long-wave vibrations. They are due to quantum size effect in the growing film. The total intensity decays exponentially as the layer grows. The obtained theoretical curves are compared with experimental values.

Keywords: quantum size effect, reflection high-energy electron diffraction, thin single-crystal films, epitaxy, growth surface.

УДК 539.1.01

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОТРАЖЕННЫХ ИОНОВ ОТ ВИДА АТОМНОГО ПОТЕНЦИАЛА

© 2020 г. А. И. Толмачев^{а,} *, Л. Форлано^b

^а Российский новый университет, Москва, 105005 Россия ^bУниверситет Калабрии, Козенца, 87036 Италия *e-mail: tolmachev.alex@rambler.ru Поступила в редакцию 26.07.2019 г. После доработки 12.08.2019 г.

Принята к публикации 12.08.2019 г.

Теоретически и методом компьютерного моделирования рассчитан низкоэнергетический спектр ионов, отраженных от поверхности твердого тела. Теория основана на численном решении уравнения переноса методом дискретных потоков, компьютерное моделирование — на модели парных столкновений и локальных неупругих потерь энергии. Показано, что при малых энергиях отраженных ионов их энергетическое распределение описывается универсальной формулой, содержащей единственную постоянную. Значение постоянной меняется незначительно при переходе от потенциала твердых сфер к кулоновскому потенциалу.

Ключевые слова: отражение ионов, энергетическое распределение, атомный потенциал, сечение рассеяния, теоретический анализ.

DOI: 10.31857/S1028096020050192

введение

Исследование отражения ионов от твердого тела имеет важное значение для получения информации о поверхностных слоях вещества. Основными характеристиками отраженных ионов являются коэффициент отражения по числу частиц R_N , коэффициент отражения энергии R_E , а также энергетическое распределение [1].

Значение коэффициента отражения определяется главным образом числом частиц, обладающих малыми энергиями. Энергетическое распределение отраженных ионов, проинтегрированное по всем углам вылета, при малых энергиях имеет вид:

$$R(E)dE = C\left(\ln\frac{E_0}{E}\right)^{-3/2}\frac{dE}{E}, \quad E \ll E_0, \qquad (1)$$

где E_0 и E – энергии бомбардирующих и отраженных ионов соответственно. Множитель 1/E в уравнении (1) является результатом решения задачи в приближения бесконечной мишени. Дополнительный логарифмический множитель появляется после учета поверхности мишени. Коэффициент C зависит от отношения масс $A = M_1/M_2$ иона и атома мишени, а также от вида атомного потенциала. Для случая степенного

атомного потенциала приближенные значения С были найдены в [2].

В настоящей работе получены точные зависимости коэффициента C от отношения A для различных видов потенциалов — от кулоновского до потенциала твердых сфер. Рассматривается случай легких ионов, при котором масса иона не превышает массы атома мишени, $A \leq 1$.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Сечение рассеяния

Для рассмотрения различных типов атомных потенциалов мы используем модельное дифференциальное сечение рассеяния, выраженное в виде функции угла рассеяния ω в системе центра масс [3, 4]:

$$d\sigma = \frac{2\eta(1+\eta)\sin\omega d\omega}{\left(1+2\eta-\cos\omega\right)^2}.$$
 (2)

Параметр экранирования η связан с нормированной энергией ионов ε соотношением [5]:

$$\eta = \frac{1}{4\varepsilon (1+\varepsilon)}, \quad \varepsilon = \frac{E_0}{E_{at}}.$$
(3)

Предельной случай больших параметров экранирования η ≥ 1 описывает рассеяние на потенциале твердых сфер, а предельный случай малых па-

раметров $\eta \ll 1$ — резерфордовское рассеяние на кулоновском потенциале. Другие типы атомных потенциалов соответствуют промежуточным значениям параметра экранирования. Переход в уравнении (2) к лабораторной системе координат дает сечение рассеяния $d\sigma$ для столкновений ионов и атомов мишени. Соответствующее отношение Δ энергии иона после столкновения к его энергии до столкновения может быть найдено из кинематических уравнений.

Уравнение переноса

Теоретический анализ основан на решении уравнения переноса для функции распределения рассеянных ионов $f(x,\mu,u)$. Функция распределения зависит от нормированной глубины мишени x, косинуса μ угла между скоростью частицы и внутренней нормалью к поверхности мишени, а также от относительной энергии $u = E/E_0$.

Выполним преобразование Меллина по энергетической переменной:

$$F(x,\mu) = \int_{0}^{1} u^{s} f(x,\mu,u) du,$$
 (4)

и запишем уравнение переноса как

$$\mu \frac{\partial F(x,\mu)}{\partial x} + F(x,\mu) = \int_{-1}^{1} p(\mu,\mu') F(x,\mu') d\mu', \quad (5)$$

где угловая функция

$$p(\mu,\mu') = \int_{0}^{2\pi} \Delta^{s}(\cos\Omega)\sigma(\cos\Omega)\frac{d\phi}{2\pi}$$
(6)

представляет собой сечение рассеяния, взятое с весом Δ^s и усредненное по азимутальному углу, появляющемуся в уравнении для угла рассеяния в лабораторной системе координат,

$$cos Ω = μμ' + \sqrt{1 - μ^2} \sqrt{1 - μ'^2} cos φ.$$
(7)

При положительных μ функция распределения должна удовлетворять дельтаобразному граничному условию, указывающему угол падения ионов на мишень. В настоящей работе рассматривается случай нормального падения ионов. Необходимо подчеркнуть, что поведение энергетического распределения при малых энергиях отраженных ионов не требует выполнения обратного преобразования Меллина, а только исследования поведения функции $F(0, -\mu, s)$ в окрестности точки $s \approx 0$.

Решение уравнения переноса

Уравнение (5) представляет собой односкоростное транспортное уравнение с законом рассеяния, определяемым угловой функцией (6). Мы решили уравнение (5) методом дискретных потоков [6]. Интервал интегрирования по ц' разбивался на N равных частей и рассматривались значения неизвестной функции распределения в N+1дискретной точке. Для определения этих значений решение разлагалось в ряд экспоненциально убывающих по глубине мишени функций и решалась задача о собственных векторах квадратной матрицы. Коэффициенты разложения вычислялись из граничного условия при положительных ц и затем подставлялись в решение для отрицательных ц. В результате решения определяли коэффициент отражения как функция параметра *s*:

$$R_{N}(s) = \int_{0}^{1} \mu F(0, -\mu, s) d\mu, \qquad (8)$$

после чего постоянная С находилась из предельного перехода

$$C = \lim_{s \to 0} \frac{1 - R_N(s)}{2\sqrt{\pi s}}.$$
 (9)

Сходимость метода контролировалась путем увеличения числа дискретных потоков до максимального значения N = 500. Корректность метода была проверена на тестовых задачах с известными аналитическими решениями, а также с помощью программы компьютерного моделирования PAOLA [7].

На рис. 1 представлена зависимость коэффициента *C* в уравнении (1) от отношения масс *A* и вида атомного потенциала. Из рисунка следует, что число низкоэнергетических отраженных ионов увеличивается с ростом отношения масс *A*, но практически не зависит от атомного потенциала. Последний результат важен для теории отражения. При движении ионов в мишени их энергия постоянно уменьшается, и сечение рассеяния меняется от столкновения к столкновению. Как следует из рис. 1, пренебрежение изменением сечения рассеяния вполне допустимо, и оно не приводит к большим погрешностям в окончательном решении.

Учет неупругих потерь энергии

Неупругие потери энергии увеличивают число отраженных ионов с малыми энергиями, следовательно, увеличивают значение множителя C. В настоящей работе предполагалось, что неупругие потери являются локальными и пропорциональны энергии. Это означает, что в каждом упругом столкновении иона энергии E теряется дополнительная энергия, равная DE, где D – без-



Рис. 1. Изменение коэффициента *С* при переходе от потенциала твердых сфер (малые ε) к кулоновскому потенциалу (большие ε). Отношение масс: *A* = 0.1 (кривая *I*), *A* = 0.5 (кривая *2*) и *A* = (кривая *3*). Сплошные линии – теория, маркеры – компьютерное моделирование по программе РАОLА.

размерный параметр. Если неупругие потери отсутствуют, то D = 0.

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента *C* от отношения масс *A* для потенциала твердых сфер при различных значениях параметра неупругих потерь. Как и следовало ожидать, неупругие потери энергии увеличивают число отраженных ионов с малыми энергиями. Кроме того, при учете неупругих потерь энергии значение коэффициента *C* для A = 0 принимает конечное значение, отличное от нуля. Если же неупругие потери отсутствуют, то при малых *A* коэффициент *C* пропорционален $A^{1/2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически исследована низкоэнергетическая часть энергетического распределения ионов, отраженных от поверхности твердого тела, для различных законов взаимодействия ионов и атомов мишени. Показано, что число отраженных ионов малых энергий увеличивается с ростом массы ионов и меняется незначительно при переходе от взаимодействия по закону твердых тел к кулоновскому взаимодействию.

Неупругие потери энергии увеличивают число отраженных ионов в низкоэнергетической части спектра. В предельном случае очень малых масс ионов энергетическое распределение становится конечным.



Рис. 2. Зависимость коэффициента *C* от отношения масс *A* для потенциала твердых сфер при различных значениях параметра неупругих потерь энергии: D = 0 (неупругие потери отсутствуют, кривая *I*), D = 0.3 (кривая *2*) и D = 0.6 (кривая *3*). Сплошные линии – теория, маркеры – компьютерное моделирование по программе PAOLA.

Результаты теории проверены с помощью программы компьютерного моделирование PAOLA. Расхождение между теорией и моделированием не превышает погрешности датчика случайных чисел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Машкова Е.С., Молчанов В.А.* Применение рассеяния ионов для анализа твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.
- Waldeer K.T., Urbassek H.M. // Appl. Phys. A. 1988. V. 45. P. 207.
- 3. Leibfried G., Oen O.S. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 7. P. 2257.
- 4. *Eckstein W.* Computer Simulation of Ion-Solid Interactions. Berlin: Springer, 1991. 296 p.
- 5. *Толмачев А.И., Форлано Л.* // Поверхность. Рентген, синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 5. С. 108.
- 6. *Толмачев А.И.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 7. С. 1247.
- 7. Толмачев А.И., Форлано Л. // ЖТФ. 2018. Т. 88. № 10. С. 1502.

Dependence of the Energy Distribution of Backscattered Ions on the Type of Atomic Potential

A. I. Tolmachev^{1, *}, L. Forlano²

¹Russian New University, Moscow, 105005 Russia ²University of Calabria, Cosenza, Rende, City of Cosenza, 87036 Corso Italia *e-mail: tolmachev.alex@rambler.ru

We calculated the low energy spectrum of the ions backscattered from a solid theoretically and by computer simulation method. The theory is based on the numerical solution of the transport equation by the method of discrete streams, and the computer simulation uses binary collision approximation and the model of local inelastic energy losses. We showed that the low energy part of energy distribution satisfies the universal formula with the only constant. The value of the constant varies weakly with transition from the hard-core potential to the Coulomb potential.

Keywords: ion backscattering, energy distribution, atomic potential, scattering cross section, theoretical analysis.

УДК 539.1.043

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДА, ГИДРОКСИАПАТИТА И КОМПОЗИТА НА ИХ ОСНОВЕ

© 2020 г. О. А. Лапуть^{*a*, *}, Д. А. Зуза^{*a*, *b*, **, И. В. Васенина^{*a*, *c*, ***}}

^аНациональный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634055 Россия ^bИнститут сильноточной электроники СО РАН, Томск, 634050 Россия ^cФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия *e-mail: olesyalaput@gmail.com **e-mail: zzdnl@yandex.ru ***e-mail: ivpuhova@mail.ru Поступила в редакцию 25.06.2019 г. После доработки 26.08.2019 г. Принята к публикации 29.08.2019 г.

Представлены результаты исследования физико-химических свойств поверхности полилактида, гидроксиапатита и композита на их основе в соотношении компонентов 80 : 20, модифицированных ионами углерода с экспозиционными дозами облучения 1×10^{15} и 1×10^{16} ион/см² при ускоряющем напряжении 20 кВ. Химический и элементный состав поверхности образцов исследовали методами инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Согласно полученным результатам, после ионной имплантации одновременно протекают процессы деструкции и сшивания макромолекул полилактида и полимера в композиционном материале. После ионно-лучевой обработки наблюдается изменение стехиометрии гидроксиапатита. Установлено, что внедрение ионов углерода способствует улучшению гидрофобных свойств материалов. Этот процесс сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии.

Ключевые слова: полилактид, гидроксиапатит, композиционные материалы, ионная имплантация, смачиваемость, элементный состав.

DOI: 10.31857/S1028096020050088

введение

В настоящее время полилактид (ПЛ) считается наиболее перспективным и популярным материалом среди биосовместимых полимеров благодаря своим функциональным свойствам: низкому удельному весу, малой температуре обработки (по сравнению с металлами и стеклами), экологической безопасности (при разложении не образует токсичных соединений), высокой пригодности для печатания на 3D-принтерах и способности к формообразованию [1]. Полимеры и композиты на основе лактида, нашли всемирное применение в медицине, благодаря своей биосовместимости и способности разлагаться в живом организме без образования токсичных соединений. Перспективным для реконструкции дефектов костей является использование искусственных материалов, идентичных минеральному компоненту костного вещества. Такими материалами являются, например, композиты из фосфата кальция – гидроксиапатит (ГА), а также его комбинации с другими веществами в виде порошков, гранул, микрочастиц, пластин и т.д. Низкая механическая прочность ГА может быть улучшена путем введения полимерного компонента и получения композиционных материалов на основе ГА и биосовместимых полимеров, таких как полилактид. В организме такие полимеры деградируют до молочной кислоты, которая является нормальным метаболитом и не оказывает токсического воздействия на организм.

Обработка различных материалов ионными пучками является одним из важнейших направлений передовых современных промышленных технологий в виду широкого диапазона режимов ведения процесса [2, 3]. В поверхностных слоях при модифицировании происходят сложные физико-химические процессы, способные существенно изменить структуру и свойства поверхности материалов. Известно, что поверхностная модификация облучением пучками заряженных частиц изменяет физико-химические свойства полимеров вследствие процессов деструкции и сшивания полимерных цепей [4, 5]. В соответствии с принципами радиационной химии, при возбуждении макромолекул полимеров под действием ионизирующего излучения образуются свободные радикалы [6], которые затем могут взаимодействовать друг с другом или инициировать дальнейшие реакции сшивки между полимерными цепями, что приводит к изменениям физико-химических свойств материалов. При встрече двух радикалов может образоваться поперечная сшивка или произойти реструктуризация аморфной области в кристаллическую и наоборот [7]. Вместе с тем, передача цепи (при встрече радикала и макромолекулы) приводит к дальнейшему разрыву полимерной цепи [8]. Обычно оба эти процесса протекают одновременно для многих полимеров [9]. Идентификация этих процессов представляет сложную задачу.

В работе исследуются физико-химические характеристики композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита до и после имплантации ионов углерода. Выбор типа ионов обусловлен тем, что при облучении поверхности полимеров ионами углерода происходит активация их поверхности, что способствует улучшению физико-химических свойств материалов (повышение свободной поверхностной энергии, увеличение электропроводности и т.д.) [10, 11]. Исследования носят прикладной и фундаментальный характер, затрагивая вопросы практического применения поверхностно-модифицированных материалов, а также физико-химические основы процессов, протекающих в поверхностных слоях композиционных материалов с полимерной и неорганической составляющей.

Целью настоящей работы является изучение влияния имплантации ионов углерода при экспозиционных дозах облучения 1×10^{15} и 1×10^{16} ион/см² на физико-химические свойства полимерных и композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита.

Согласно нашим предыдущим исследованиям [12], при экспозиционной дозе облучения 1 × $\times 10^{14}$ ион/см² не наблюдается значительных изменений физико-химических свойств поверхности полимерных материалов, а при дозах выше 1 × 10^{16} ион/см² происходит интенсивный рост углеродных частиц и их коалесценция, а также постепенная деградация полимерных материалов [13], что негативно сказывается на функциональных свойствах полимеров. Поэтому в настоящей работе выбран диапазон доз 1 × 10^{15} –1 × 10^{16} ион/см², который является оптимальным для улучшения физико-химических и механических характеристик. Энергия имплантируемых ионов углерода определялась произведением ускоряющего на-

пряжения (20 кВ) на среднее значение заряда ионов ($\langle Q \rangle_C = 1+$) и при этом составила 20 кэВ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Получение экспериментальных образцов полилактида, гидроксиапатита и композиционных материалов на их основе

Способы получения образцов ПЛ и композиционных материалов ПЛ/ГА в соотношении 80/20 описаны в [14]. Синтез ГА проводили жид-кофазным методом под воздействием СВЧ-излучения при рН ~ 11 по схеме по запатентованной технологии [15] в соответствии с уравнением:

$$10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 8\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \\ \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 20\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}.$$

Формование таблеток ГА осуществлялось на лабораторном гидравлическом прессе ПГР-10 при давлении 100 бар, диаметр таблеток составлял 7 мм. После прессования таблетки подвергались отжигу при 800°С в течение 4-х часов. Композиционные материалы с дисперсным ГА были получены смешением раствора полилактила в хлороформе (c = 0.1 г/мл) и порошка гидроксиапатита (ГА) при постоянном перемешивании, массовое соотношение компонентов составляло 80% ПЛ и 20% ГА. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин с частотой 40 кГп. затем осаждали в пятикратном избытке этилового спирта и полученные волокна высушивали до полного испарения растворителя в сушильном шкафу при 40°С. Композиционный материал, а также волокна чистого полилактида подвергали механическому измельчению, затем формовали на лабораторном гидравлическом прессе ПГР-10 при давлении 100 бар; диаметр таблеток составлял 10 мм.

Модификацию полученных образцов ПЛ, ГА, ПЛ/ГА 80/20 проводили при помощи источника ионов MEVVA II [16]. Экспериментальный макет состоит из источника ионов на основе вакуумного дугового разряда, магнитного сепаратора, вакуумной камеры и коллектора ионов. Схема экспериментальной установки и принцип ее действия представлены в работе [17].

В процессе имплантации применялся пучок сепарированных однозарядных ионов углерода. Ток вакуумной дуги не превышал 200 А при длительности импульса 300 мкс и частоте импульсов 1 Гц. Ионно-лучевая обработка производилась до достижения экспозиционных доз 1×10^{15} , 1×10^{16} ион/см² при ускоряющем напряжении 20 кВ, при этом энергия однозарядных ионов углерода равна 20 кэВ. Скорость набора экспозиционной дозы и средняя плотность мощности регулировались током ионного пучка и частотой следования разрядных импульсов и составляли 5 ×

× 10^{12} ион/(см² · с) и 1.5 мВт/см² соответственно. В процессе обработки ионными пучками образцы фиксировались на поверхности водоохлаждаемого коллектора, при этом их интегральная температура не превышала 20°С. Рабочее давление поддерживалось системой откачки на основе двух турбомолекулярных насосов на уровне $P = (1-2) \times$ × 10^{-6} Topp.

Методы исследования физико-химических и механических свойств образцов

Химический состав поверхности образцов изучали методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) при помощи ИК-Фурье спектрометра Nikolet 5700 на приставке однократного НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) с разрешением 4 см⁻¹.

Элементный состав поверхности исследовался методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС) с помощью РНІХ-tool automated XPS microprobe. Образцы устанавливали на держатель с помощью, проводящей углеродной или медной ленты. Для РФЭС-анализа использовали монохромный источник рентгеновского излучения с рентгеновским пятном размером 400 мкм. В процессе анализа использовали стандартную систему компенсации заряда с низкой энергией электронов и ионов (≈ 0.1 эВ). На образцах выполнялась газовая кластерная очистка с использованием источника ионов MAGCIS.

Для оценки смачивания поверхности исходных образцов и после поверхностной модификации проводили измерение краевых углов при контакте с водой, глицерином и этиленгликолем методом лежащей капли и последующий расчет поверхностной энергии с помощью ПО DSA1 на приборе EasyDrop (KRUSS). Сначала измеряли краевые углы смачивания согласно уравнению Юнга-Дюпре [18]. Равновесная величина контактного угла определяется уравнением Юнга-Дюпре:

$$\sigma_{\rm TB-r} = \sigma_{\rm TB-K} + \sigma_{\rm K-r} \cos\theta, \qquad (1)$$

где $\sigma_{_{TB-\Gamma}}$ – поверхностное натяжение на границе твердая поверхность—газ, $\sigma_{_{TB-Ж}}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость—твердая поверхность, $\sigma_{_{\#-\Gamma}}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость—газ. Затем проводился расчет поверхностной энергии согласно уравнению Оуэнса—Вендта [19]:

$$\sigma_{_{TB-\#}} = \sigma_{_{TB-r}} + \sigma_{_{\#-r}} - 2\left(\sqrt{\sigma_{_{TB-r}}^{D}\sigma_{_{\#-r}}^{D}} + \sqrt{\sigma_{_{TB-r}}^{P}\sigma_{_{\#-r}}^{P}}\right).$$
(2)

где σ^{D} – дисперсионная и σ^{P} полярная составляющие поверхностного натяжения [20]. При комбинировании уравнения (1) с уравнением (2) по-



Рис. 1. ИК-спектры исходных и имплантированных ионами углерода с дозой 1×10^{16} ион/см² образцов ПЛ, ГА и ПЛ/ГА.

лучаем уравнение Оуэнса–Вендта–Рабел–Кэлби (3), которое используется для определения компонентов поверхностной энергии твердых тел:

$$\frac{\sigma_{_{\mathcal{K}-\Gamma}}(\cos\theta+1)}{2\sqrt{\sigma_{_{\mathcal{K}-\Gamma}}^{D}}} = \frac{\sqrt{\sigma_{_{\mathcal{K}-\Gamma}}^{P}}}{\sqrt{\sigma_{_{\mathcal{K}-\Gamma}}^{D}}}\sqrt{\sigma_{_{\mathcal{T}B-\Gamma}}^{P}} + \sigma_{_{\mathcal{T}B-\Gamma}}^{D}.$$
 (3)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический и элементный состав полимерных и композиционных материалов

Проведено исследование образцов полилактида, гидроксиапатита и композита ПЛ/ГА до и после воздействия ионами углерода методом инфракрасной спектроскопии. На ИК-спектре ПЛ (рис. 1) функциональным группам –СН₃, –СН в полимере соответствуют валентные колебания с волновыми числами 2944 см⁻¹ (симметричные колебания) и 2996 см⁻¹ (асимметричные колебания). Дополнительно на ИК-спектре присутствуют валентные колебания карбонильной группы (-С=О) с соответствующим волновым числом 1759 см⁻¹ и валентные колебания (-С(=О)-О) группы с волновыми числами 1456, 1186, 1093, 1045 см⁻¹. Также в ИК-спектре ПЛ присутствуют деформационные колебания функциональной группы (-С-О-С-) с волновым числом 872 см⁻¹. Смещения или образования новых полос в ИК-спектрах не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии химических реакций в полимерном материале в условиях ионной имплантации. По результатам ИК-спектроскопии установлено, что спектры образцов, имплантированных ионами углерода, идентичны спектру исходного полилактида (рис. 1, табл. 1), в них присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям функциональных групп ПЛ.

Название группы	Частоты колебаний, см ⁻¹
v (C=O)	1760-1750
ν (CH ₃ , CH)	2995-2945, 2885-2980
δ (CH ₃)	1380-1360
ν (О-Н)	3500-2500
ν (PO ₄ ³⁻)	1030–1080, 960
$\delta (PO_4^{3-})$	630, 600, 570
v (C-O-C)	1150-1060, 1075-1020, 920-800

Таблица 1. Полосы поглощения характеристических колебаний, наблюдаемых в ИК-спектрах ПЛ, ГА, и композита ПЛ/ГА 80/20

На рис. 1 показано, что на ИК-спектрах гилроксиапатита как в исходном состоянии, так и после ионной имплантации наблюдается четыре полосы поглощения в области 965, 1025, 1055 и 1087 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям ортофосфорных групп РО₄³⁻. Анализ полученных данных ИК-спектроскопии показал, что в спектрах, исходных и имплантированных ионами углерода образцов композита ПЛ/ГА 80/20 имеются полосы, характерные как для ПЛ, так и для ГА (рис. 1, табл.1). Смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует о том, что новые химические связи между исходными компонентами материала в процессе получения композита и в условиях ионной имплантации не образуются. Установлено, что после имплантации ионами углерода наблюдается снижение интенсивности всех линий как для ПЛ, так и для композита, что, вероятно, связано с процессами сшивки в приповерхностных слоях материалов.

Элементный состав поверхности образцов полилактида, гидроксиапатита и композита ПЛ/ГА 80/20 в исходном состоянии и после имплантации ионов углерода исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Энергия связи пиков C1s и O1s относятся к химическим связям атомов углерода и кислорода, находящихся в соответствующих координационных состояниях, приведенных в табл. 2 [21]. В исходном образце ПЛ положение и форма линий в спектрах C1s и O1s соответствует справочным данным по энергиям связи электронов, находящихся на соответствующих уровнях углерода и кислорода в ПЛ. На рис. 2 представлены C1s и O1s РФЭ-спектры, полученные для чистой и имплантированной поверхности ПЛ.

После имплантации ионами углерода в поверхность ПЛ, смещений по энергиям связи или появления новых полос в спектрах C1s и O1s не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей между исходными компонентами материала и внедряемыми примесями в процессе ионной имплантации. Однако соотношение площадей пиков в спектрах C1s после имплантации ионов углерода изменяется: площадь полосы, соответствующей углероду в координации -C=O увеличивается в 1.6 раз, а в спектре O1s в 2.5 раза, что связано с процессами деструкции или окисления в поверхностных слоях ПЛ в процессе ионной имплантации. Ионно-лучевая обработка способствует увеличению содержания атомов углерода в полилактиде по рассчитанному соотношению атомных концентраций С/О (табл. 3). Увеличение доли углерода связано с процессами деструкции приповерхностных слоев полимера и образование углеродных (графитовых) кластеров.

По данным РФЭС для образцов ГА (рис. 2) установлено, что имплантация ионов углерода приводит к уменьшению площади пика, соответствующего электронам на уровне $P2p_{1/2}$ в 1.2 раза, а на уровне Р2р_{3/2} к увеличению в 1.7 раз. Площади пиков в спектре атомов кальция Ca_{2p} незначительно уменьшается. Можно отметить фактически пропорциональное изменение соотношения основных элементов (кальция и фосфора) в гидроксиапатите до и после ионного облучения, следовательно, ионная имплантация оказывает влияние на стехиометрию гидроксиапатита. Рассчитанное соотношение атомных концентраций Ca/P = 1.33 (табл. 3) свидетельствуют о том, что, полученный в ходе эксперимента гидроксиапатит, согласно синтезу, относится к октокальциевому фосфату [22]. После имплантации ионов.

На углерода наблюдается изменение данного соотношения и стехиометрия меняется до дикальциевого фосфата (Ca/P = 1), что обусловлено деструкцией приповерхностных слоев материалов рис. 3 представлены РФЭ-спектры C1s, O1s, Ca2p, P2p исходного композита ПЛ/ГА 80/20 и после имплантации ионами углерода с дозой облучения 1×10^{16} ион/см². Показано, что спектры C1s исходного и облученных ионами углерода об-

Таблица 2. РФЭС характеристики C1s и O1s в полилактиде

+ ² CH $-$ ³ C $-$ ² O $+$		C1s	Ols			
$\mathcal{C}_{\mathcal{H}_{3}}^{I} \mathcal{O}^{I}$	1	2	3	1	2	
Энергия связи, эВ	285.00	286.98	289.06	532.25	533.66	

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2020



Рис. 2. РФЭ-спектры образцов: а – линии C1*s* исходного ПЛ, б – линии C1*s* ПЛ + C 1 × 10¹⁶ ион/см², в – линии O1*s* исходного ПЛ, г – линии O1*s* ПЛ + C 1 × 10¹⁶ ион/см², д – линии Ca2*p* исходного ГА, е – линии Ca2*p* ГА + C 1 × $\times 10^{16}$ ион/см², ж – линии P2*p* исходного ГА, з – линии P2*p* ГА + C 1 × 10^{16} ион/см².

разцов ПЛ/ГА 80/20 содержат линии связей электронов на 1*s*-энергетическом уровне углерода, находящегося в трех координационных состояниях, соответствующих полилактиду (табл. 2). В композите ПЛ/ГА 80/20 после имплантации углерода с дозой 1×10^{16} ион/см² в 1.9 раз увеличивается площадь пика углерода C1s в координации CH₃–CH–, площадь пика углерода C1s в коорди-



Рис. 2. Окончание

нации -CH-C- уменьшается в 1.2 раза и площадь пика углерода C1s в координации -C=Oуменьшается в 1.1 раз. Также в композите после имплантации ионами углерода уменьшается площадь пика углерода C1s в координации -C=O в 1.5 раз, а площадь пика углерода C1s в координации -CH-C- увеличивается в 3.2 раза. Установлено, что соотношение атомных концентраций Ca/P в композите ПЛ/ГА 80/20 не претерпевают значительных изменений после ионно-лучевой обработки.

Смачиваемость поверхности

Известно, что характеристики смачиваемости играют огромную роль в биохимических процессах, протекающих на границе костная ткань-жидкость живого организма. Измерения краевого угла смачивания поверхности ПЛ проводили методом лежащей капли при контакте с тремя жидкостями: вода, глицерин и этиленгликоль. Максимальное значение краевого угла смачивания при контакте с водой и этиленгликолем наблюдается для образца, модифицированного ионами углерода с экспозиционной дозой облучения 1 × 10¹⁶ ион/см², и составляет 84° и 54° соответственно. При контакте с глицерином для образца, обработанного ионами углерода, наблюдается незначительное снижение краевого угла с 71 до 69° (рис. 4а, 4в). В целом, можно отметить, что материал после ионной имплантации становится более гидрофобным.

Гидроксиапатит является влаговпитывающим материалом, поэтому измерение краевого угла на его поверхности проводили за первые три секун-

Таблица 3. Соотношение атомных концентраций элементов, поверхностная энергия и ее составляющие для образцов ПЛ, ГА, ПЛ/ГА 80/20

Обозначение	Соотношен концентраций з	ие атомных элементов, ат. %	Поверхностная энергия, мН/м					
	C/O	Ca/P	Полярная	Дисперсионная	Общая			
ПЛ исходный	0.78	—	31.16 ± 1.07	5.15 ± 0.38	36.30 ± 1.45			
$\Pi \Pi + C \ 1 \times 10^{15} $ ион/см ²	_	—	10.69 ± 0.40	13.87 ± 0.45	24.56 ± 0.85			
$\Pi \Pi + C \ 1 \times 10^{16} $ ион/см ²	2.14	—	4.29 ± 0.31	28.87 ± 0.97	33.16 ± 1.29			
ГА исходный	—	1.33	79.40 ± 3.99	1.01 ± 0.15	80.96 ± 4.04			
$\Gamma A + C \ 1 \times 10^{15} $ ион/см ²	_	_	75.17 ± 1.53	6.24 ± 1.22	81.41 ± 1.94			
$\Gamma A + C \ 1 \times 10^{16} $ ион/см ²	—	1.00	30.62 ± 3.75	8.19 ± 0.90	38.81 ± 4.07			
ПЛ/ГА исходный	—	1.19	19.88 ± 1.07	12.85 ± 0.79	32.73 ± 1.86			
$\Pi \Pi / \Gamma A + C \ 1 \times 10^{15} $ ион/см ²	—	—	12.48 ± 0.49	13.47 ± 0.49	25.95 ± 0.98			
$\Pi \Pi / \Gamma A + C \ 1 \times 10^{16} $ ион/см ²	—	1.14	16.02 ± 0.82	10.84 ± 0.63	26.87 ± 1.45			



Рис. 3. РФЭ-спектры образцов: а – линии C1*s* исходного ПЛ/ГА, б – линии C1*s* ПЛ/ГА + C 1 × 10^{16} ион/см², в – линии O1*s* исходного ПЛ/ГА, г – линии O1*s* ПЛ/ГА + C 1 × 10^{16} ион/см², д – линии Ca2*p* исходного ПЛ/ГА, е – линии Ca2*p* ПЛ/ГА + C 1 × 10^{16} ион/см², ж – линии P2*p* исходного ПЛ/ГА, з – линии P2*p* ПЛ/ГА + C 1 × 10^{16} ион/см².



Рис. 3. Окончание

ды нанесения капли и брали средние значения. Тем не менее, удалось проследить устойчивую тенденцию к увеличению краевого угла при смачивании гидроксиапатита водой после ионной имплантации с увеличением дозы облучения с 47° до 86° (рис. 4а). В исходном состоянии ГА является олеофобным материалом, краевой угол смачивания глицерином составляют 102° (рис. 4б). При смачивании глицерином значения краевого угла для облученных образцов ГА незначительно отличаются от исходного. При смачивании образцов ГА этиленгликолем наблюдается линейная тенденция к уменьшению краевого угла с увеличением дозы облучения с 63° до 40°, следовательно, гидрофильность материала повышается (рис. 4в).

Значения краевого угла смачивания композиционного материала на основе полилактида и гидроксиапатита в соотношении 80 : 20 идентичны значениям для чистого полилактида. Наблюдаются такие же тенденции изменения характеристик смачиваемости: краевой угол незначительно увеличивается при контакте со всеми жидкостями (вода, глицерин, этиленгликоль) (рис. 4а–4в). После облучения композита ПЛ/ГА 80 : 20 ионами углерода значения краевого угла при смачивании всеми тремя жидкостями изменяются: для воды с 69° до 77°, глицерина с 73° до 77°, этиленгликоля с 47° до 51° (рис. 4а–4в).

Поверхностная энергия содержит две компоненты: дисперсионную (силы Ван-дер-Ваальса, другие неспецифические взаимодействия) и полярную (сильные взаимодействия атомов поверхности с адсорбируемыми молекулами жидкости и водородные связи). Установлено, что имплантация образцов ПЛ ионами углерода приводит к снижению полярной и повышению дисперсионной составляющей, при этом общая поверхностная энергия ПЛ уменьшается с увеличением дозы облучения с 36 до 33 мН/м (табл. 3).

Необходимо отметить, что общая поверхностная энергия гидроксиапатита уменьшается с увеличением дозы облучения ионов углерода с 81 до 39 мН/м, этот процесс сопровождается ростом дисперсионной составляющей и уменьшением полярной компоненты (табл. 3). Установлено, что после имплантации ионов углерода полярная и дисперсионная компоненты поверхностной энергии композита ПЛ/ГА 80/20 уменьшаются (табл. 3), при этом общая поверхностная энергия также снижается с 33 до 27 мН/м.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен комплекс исследований по влиянию имплантации ионов углерода с экспозиционными дозами облучения 1×10^{15} и 1×10^{16} ион/см² на свойства полилактида, гидроксиапатита и композита на их основе с массовым соотношением компонентов 80 : 20. Показано, что поверхностное воздействие ионами углерода влияет на физикохимические характеристики (элементный состав, смачиваемость) и, соответственно, на энергетическое состояние поверхности материалов.

По результатам ИК-спектроскопии после ионной имплантации в спектрах полилактида наблюдаются характерные для данного материала полосы ($-CH_3$, -CH, -C=O, -C-O-C-). В ИК-спектрах ГА присутствуют характерные для него линии, соответствующие валентным колебаниям ортофосфорных групп PO_4^{3-} . При этом после имплантации ионами углерода наблюдается снижение интенсивности всех линий как для полилактида, так и для композита на их основе,



Рис. 4. Краевые углы смачивания ПЛ, ГА и композита ПЛ/ГА при контакте с водой (а), глицерином (б), этиленгликолем (в).

что обусловлено процессами сшивки. По результатам РФЭС установлено, что площадь полосы -C=О увеличивается в 1.6 раз, что связано с процессами деструкции и окисления в условиях ионной имплантации. Вероятно, при ионной имплантации происходят одновременные процессы деструкции и сшивки полимерных макромолекул.

После имплантации ионов углерода смещений по энергиям связи или появления новых полос в спектрах C1s и O1s не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей между исходными компонентами материала и внедряемыми примесями в процессе ионной имплантации. Показано, что ионная имплантация влияет на стехиометрию гидроксиапатита, что обусловлено деструкцией приповерхностных слоев материалов.

Обработка ионными пучками способствует изменению смачиваемости поверхности полимерных и композиционных материалов как полярными (вода, этиленгликоль), так и неполярными жидкостями (глицерин). Установлено, что после внедрения ионов углерода в полилактид, гидроксиапатит и композит ПЛ/ГА 80/20 наблюдается линейная тенденция к росту краевого угла при смачивании всеми тремя жидкостями с увеличением дозы облучения. Повышение краевого угла смачивания сопровождается снижением общей поверхностной энергии для всех материалов после имплантации. Уменьшение общей поверхностной энергии происходит за счет изменения соотношения ее компонент: полярная составляющая поверхностной энергии уменьшается, а дисперсионная компонента становится доминантной. Снижение значений свободной поверхностной энергии после внедрения ионов углерода, вероятно, связано с процессами деструкции в приповерхностных слоях материалов. Таким образом, материалы после ионной имплантации приобретают гидро- и олеофобные свойства.

БЛАГОДАРНОСТИ

Статья написана в рамках научного проекта, выполненного при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Hu Y., Daoud W.A., Cheuk K.K.L., Lin C.S.K.* // Materials. 2016. V. 9. № 3. P. 133.
- Sviridov D.V. // Chemical Problems of The Development of New Materials and Technologies. 2003. V. 1. P. 88.
- 3. Popok V.N. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2012. V. 30. P. 1.
- 4. *Chapiro A*. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. London: Interscience, 1962.
- 5. *Charlesby A.* Radiation Chemistry Principles, Applications. N.Y.: VCH, 1987.
- 6. *Mark H.F.* Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Lincolnshire: Wiley, 1986. V. 4
- 7. Lovinger A.J. // ACS Symp. Ser. 1991. V. 475. Ch. 6. P. 84.
- Pionteck J., Hu J., Pompe G., Albrecht V., Schulze U., Borsig E. // Polymer. 2000. V. 41. P. 7915.
- Ichikawa T. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1995. V. 105. P. 150.
- 10. Sokullu E., Ersoy F., Öztarhan A., Brown I. G. // Anatomy. 2015. V. 9. P. 135.
- Schiller T.L., Sheeja D., McKenzie D.R., McCulloch D.G., Lau D.S.P., Burn S., Tay B.K. // Surf. and Coat. Technol. 2004. V. 177. P. 483.
- Pukhova I.V., Savkin K.P., Laput O.A., Lytkina D.N., Botvin V.V., Medovnik A.V., Kurzina I.A. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 422. P. 856.
- Степанов А.Л. // Журн. технич. физ. 2004. Т. 74. № 2. С. 1.
- Shapovalova Y., Lytkina D., Rasskazova L., Filimoshkin A., Korotchenko N., Kurzina I., Kzhyshkowska J. Zhuk I., Gudima A. // Key Eng. Mater. 2016. V. 683. P. 475.
- 15. Коротченко Н.М., Рассказова Л.А. РФ Патент 2507151, 2014.

- 16. *Brown I.G.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1985. V. 32. № 5. P. 1723.
- 17. *Курзина И.А., Пухова И.В., Савкин К.П.* // Известия высших учебных заведений: Физика. 2016. Т. 59. № 9/3. С. 252.
- 18. *Mark J.E.* Physical Properties of Polymers. Handbook. N.Y.: Springer, 2007.
- Owens D., Wendt R. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1741.
- 20. Миронюк А.В. Придатко А.В., Сиволапов П.В., Свидерский В.А. // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. 2014. Т. 1. № 6. С. 23.
- 21. *Beamson G., Briggs D.* High Resolution XPS of Organic Polymers. Chichester: Wiley, 1992.
- 22. Рассказова Л.А. Технология получения магний- и кремний-модифицированных гидроксиапатитов и биорезорбируемых композиционных материалов с использованием полимеров молочной кислоты. Дисс. ... канд. тех. наук. Томск: ТТГУ, 2015. 137 с.

Effect of Carbon Ion Implantation on Surface Physical and Chemical Properties of Polylactic Acid, Hydroxuapatite and Composite Material Based on Them

O. A. Laput^{1, *}, D. A. Zuza^{1, 2, **}, I. V. Vasenina^{1, 3, ***}

¹National Research Tomsk State University, Tomsk, 634055 Russia
²Institute of High Current Electronics SB RAS, Tomsk, 634055 Russia
³Lebedev Physical Institute RAS, Moscow, 119991 Russia
*e-mail: olesyalaput@gmail.com
**e-mail: zzdnl@yandex.ru
***e-mail: ivpuhova@mail.ru

The investigation of surface physicochemical properties of polylactic acid, hydroxyapatite and composite material based on them in the ratio of components 80/20 modified by carbon ions with exposure doses of 1×10^{15} , 1×10^{16} ion/cm² at an accelerating voltage of 20 kV is presented. The surface chemical composition of the samples was studied by infrared spectroscopy. The elemental composition of the surface was studied by X-ray photoelectron spectroscopy. According to the obtained results, simultaneous processes of destruction and cross-linking of polymer macromolecules have been established. To assess the wettability of the untreated and modified surface of the materials, the contact angle measurements and surface energy calculations were performed. It has been established that the carbon ion implantation leads to the hydrophobic properties of materials improvement; this process is accompanied by a decrease in free surface energy.

Keywords: polylactic acid, hydroxyapatite, composite materials, ion implantation, wettability, elemental composition.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2020, № 5, с. 103–106

УДК 669.24:539.25

Посвящается д. т. н, профессору В.А. Скуднову

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В АУСТЕНИТНОМ СПЛАВЕ 44НХТЮ ПОСЛЕ ОТЖИГА

© 2020 г. Н. В. Редькина*

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, 603950 Россия *e-mail: rednatvik@gmail.com Поступила в редакцию 07.04.2019 г. После доработки 20.05.2019 г. Принята к публикации 25.05.2019 г.

Представлен процесс непрерывного превращения в сплаве 44НХТЮ, в котором сосуществуют две фазы кубической сингонии: фаза выделения у' и матрица у. С помощью дифракции рентгеновских лучей методом Дебая—Шеррера определены постоянные решеток этих фаз.

Ключевые слова: непрерывное превращение, сплав 44НХТЮ, дифракция рентгеновских лучей, рентгеноструктурный анализ, кубическая сингония, параметр решетки. **DOI:** 10.31857/S1028096020050131

,

введение

В сплаве аустенитного класса 44НХТЮ непрерывно протекают процессы превращения-распада и выделения фаз. Их учитывают и используют при изготовлении упругих элементов, характеризующихся низкими температурными коэффициентами частоты. Одним из факторов, оказывающих влияние на механические свойства данного сплава, является непрерывный распад. Он охватывает весь объем зерна. При распаде плавно изменяется состав твердого раствора, что обеспечивает наилучший эффект дисперсионного твердения [1]. Оптимальное сочетание прочностных и термоупругих свойств элинваров достигается путем усиления непрерывного выделения "полезных" фаз и ограничения доли прерывистого распада [2].

Химические элементы, которые растворяются в железе, по-разному влияют на температурный интервал существования его аллотропных модификаций. Свыше определенного содержания никеля γ -состояние матрицы стабильно от комнатной температуры до температуры плавления, что характерно для аустенитного сплава 44НХТЮ, который сохраняет аустенитную структуру при нагреве и охлаждении. Таким образом, при термической обработке данного сплава будет сохраняться γ -модификация твердого раствора. Изменяются только положение и тип атомов в элементарной ячейке, содержание γ - и γ -фаз в сплаве, что приводит к соответствующим изменениям рентгеновских дифрактограмм.

При регулировании температурных режимов в процессе первичной термической обработки изменяется размер зерна, твердость остается на низком уровне, интерметаллидная фаза полностью в матрице не растворяется. Необходимая прочность, которая достигается путем регулирования режимов вторичной обработки, связана с перераспределением интерметаллидной фазы в процессе непрерывного превращения [3]. Интерметаллиды, которые образует никель с 3*d*-элементами, нахоляшимися в начале IV периода таблицы химических элементов, создаются в результате повышенной энергии связи между атомами никеля и легирующими элементами [4]. Перераспределение интерметаллидной фазы в сплаве происходит по двум механизмам: прерывистому и непрерывному. При старении обычно стараются избежать прерывистого распада, но иногда прерывистый распад для сплавов типа 36НХТЮ, 44НХТЮ полезен. Если при прерывистом распаде выделяется фаза, когерентная матрице, - γ'' -фаза (типа Ni₃Al) в сплаве 36НХТЮ, то после старения получается дисперсная структура, и механические свойства повышаются [5].

На рентгеновской дифрактограмме непрерывное превращение проявляется в чередовании соответствующих пиков двух фаз — матрицы и интерметаллидной фазы. Каждой фазе на ди-

Таблица 1. Химический состав сплава 44НХТЮ (%) [12]

Fe	С	Si	Mn	Ni	S	Р	Cr	Ti	Al
48.3	До 0.05	0.3-0.6	0.3-0.6	43.5-45.5	До 0.02	До 0.02	5-5.6	2.2-2.7	0.4-0.8

фрактограмме может соответствовать до шести рефлексов. Прерывистый распад характеризуется наличием сателлитов. Согласно данным [6], γ-фаза имеет следующий химический состав: 76.0% Ni. 4.0% Fe, 15.4% Ti, 4.6% Al, а растворимость титана и алюминия составляет 2.0 и 0.5% соответственно. Известно, что химический состав твердого раствора и количество выделенной из него γ' -фазы являются основными факторами, определяюшими значение температурного коэффициента частоты, который характеризует работу упругого элемента [7]. Необходимо регулировать процесс непрерывного превращения при термической обработке, так как интенсивная коагуляция частиц γ' -фазы приводит к образованию η -фазы, которая ведет к разупрочнению сплава [8]. Следствием является сдвиг пиков на дифрактограмме. Поэтому целью работы было более подробное изучение процесса непрерывного превращения в сплаве 44НХТЮ с помощью рентгеноструктурного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил образец из сплава 44НХТЮ, химический состав которого



Рис. 1. Микроструктура и излом образца из сплава 44НХТЮ в исходном состоянии, ×1000.

приведен в табл. 1. Микроструктура аустенитного сплава 44НХТЮ в исходном состоянии представлена на рис. 1. Изображение получено с помощью цифрового оптического микроскопа высокого разрешения Кеуепсе VHX-1000. Известно, что в отличие от чистых ГЦК-металлов аустенитные сплавы характеризуются более низкой энергией дефекта упаковки (~20 мДж/м²) и высоким модулем упругости G (~80 ГПа). Таким образом, механизмы взаимодействия дислокации и дефекта, найденные для чистых ГЦК-металлов, не могут быть экстраполированы на аустенитные сплавы, для которых необходимо учитывать низкую энергию дефекта упаковки [13]. Экспериментальные исследования показали, что модуль упругости аустенитного сплава 44НХТЮ не превышает 70 ГПа.

Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием продольного, специально подготовленного шлифа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в день обработки образца ($T = 1050^{\circ}$ С) во избежание естественного старения сплава. Режимы съемки: U = 24 кB, I = 8 мA, размер щели $1 \times 10 \times 2 \text{ мм}$, Fe K_{α} -излучение. Рентгеновские исследования проводили на образцах, вырезанных из прутков диаметром 15 мм и высотой 10 мм, представляющих собой в сечении 1/4 окружности. Ошибка измерений составляет 5%, приборная погрешность 1.5%. Таким образом, общая ошибка составляет 6.5%.

В соответствии с полученной дифрактограммой на рис. 2, 3 построены штрих-диаграммы, которые более наглядно отражают состав и структуру сплава. Из рис. 2, 3 видно, что штрих-диаграммы γ - и γ -фаз сплава 44НХТЮ полностью соответствуют стандартной дифрактограмме ве-



Рис. 2. Штрих-диаграмма ү-фазы (FeNi) (матрицы) сплава 44НХТЮ.



Рис. 3. Штрих-диаграмма ү-фазы (Ni₃(Fe, Ti, Al)) сплава 44НХТЮ.

щества с ГЦК-решеткой. Учитывая химический состав сплава 44НХТЮ и данные из справочника и литературных данных, а также используя метод Дебая—Шеррера, определяли постоянные кубических решеток поликристаллов в данном сплаве [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение концентрации химических элементов в твердом растворе происходит в процессе дисперсионного твердения, т.е. выделения из твердого раствора мелкодисперсных частиц интерметаллидных фаз. В этом смысле наибольшее значение для формирования термоупругих свойств имеет интерметаллидная фаза γ' (Ni₃(Fe, Ti, Al)). Выделяясь из твердого раствора в процессе дисперсионного твердения по непрерывному во всем объеме сплава и прерывистому (по границам зерен и дефектам структуры) механизмам, ү'-фаза обуславливает распад твердого раствора, изменяя содержание в нем никеля, титана и других компонентов и тем самым воздействует на температурный коэффициент частоты. Схема непрерывного превращения в сплаве 44НХТЮ представлена на рис. 4. Как видно из рисунка, в процессе непрерывного превращения сосуществуют две фазы: фаза выделения у' и матрица у, состав которой непрерывно меняется.

В процессе прерывистого превращения сосуществуют три фазы: исходный пересыщенный



Рис. 4. Распределение концентрации на межфазной границе и процесс роста частицы при непрерывном выделении в сплаве 44НХТЮ.

твердый раствор, обедненный равновесный твердый раствор и фаза выделения [14]. Прерывистый распад бывает только локализованным и начинается чаще всего от границ зерен. На начальных

N⁰	<i>I</i> , отн. ед.	θ, град	sinθ	d_{hkl} , Å	sin ² 0	$\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1$	hkl	a, Å
1	1.00	27.65	0.464	0.208	0.215	1.00	111	3.6117
2	0.48	32.40	0.536	0.180	0.287	1.33	200	3.6145
3	0.27	49.60	0.762	0.127	0.580	2.70	220	3.5975
4	0.40	63.35	0.894	0.108	0.799	3.70	311	3.5973
5	0.19	69.00	0.934	0.104	0.872	4.00	222	3.5885

Таблица 2. Определение методом Дебая-Шеррера постоянной решетки кубической у-фазы сплава 44НХТЮ

N⁰	<i>I</i> , отн. ед.	θ, град	sinθ	d_{hkl} , Å	$sin^2\theta$	$\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1$	hkl	a, Å
1	0.230	24.85	0.42	0.230	0.180	1.00	111	3.9900
2	0.097	29.10	0.49	0.199	0.236	1.33	200	3.9863
3	0.054	43.60	0.69	0.140	0.476	2.70	220	3.9730
4	0.065	54.15	0.81	0.120	0.656	3.70	311	3.9704
5	0.032	57.80	0.85	0.110	0.716	4.00	222	3.9617

Таблица 3. Определение методом Дебая-Шеррера постоянной решетки кубической ү'-фазы сплава 44НХТЮ

стадиях прерывистый распад выявляется в виде утолщенных границ зерен исходной фазы [15].

Согласно методу Дебая—Шеррера в табл. 2, 3 представлены расчеты дифрактограммы образца из сплава 44НХТЮ до упрочнения. По результатам расчетов период решетки матрицы γ -фазы с ГЦК-решеткой $a_{\rm cp} = 3.6$ Å ($\Delta a = 0.005$), период решетки интерметаллидной γ -фазы с ГЦК-решеткой (Ni₃(Fe, Ti, Al)) $a_{\rm cp} = 3.97$ Å ($\Delta a = 0.005$). Из таблиц видно, что фазовый состав сплава 44НХТЮ представляет собой две фазы – γ (FeNi) и γ ' (Ni₃(Fe, Ti, Al)) с близкими параметрами решеток. Равновесным состоянием этого сплава при комнатной температуре является смесь фаз с кубическими гранецентрированными решетками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рентгеноструктурный анализ показал, что в процессе непрерывного превращения в сплаве действительно сосуществуют две фазы с ГЦК-решетками: фаза выделения γ' (Ni₃(Fe, Ti, Al)) и матрица γ (FeNi).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Бараз В.Р., Стрижак В.* // Национальная металлургия. 2003. № 4. С. 95.
- 2. Бараз В.Р., Стрижак В. // Национальная металлургия. 2003. № 5. С. 105.

- 3. *Редькина Н.В.* // Тр. Нижегородского гос. тех. унта. 2013. № 5. С. 358.
- 4. Панин В.Е., Демиденко В.С. // Изв. вузов. Физика 1982. № 12. С. 5.
- 5. *Новиков И.И.* Теория термической обработки металлов. Москва: Металлургия, 1978. 392 с.
- 6. Смирнова А.В. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1963. № 11. С. 4.
- Сайто Х. // Физика и область применения инварных сплавов. 1978. С. 550.
- 8. *Кучма С.М.* // Вестн. Приамурского гос. ун-та. 2016. № 1(22). С. 42.
- 9. Горелик С.С. Скаков С.С., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Москва: МИСИС, 1994. 328 с.
- 10. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
- https://kpfu.ru/docs/F2143828790/_542..Opredelenie. postoyannoj.reshetki.kubicheskoj.singonii.metodom. Debaya_Scherrera._poroshka_..pdf.
- 12. ГОСТ 10994-74. Сплавы прецизионные. Марки.
- 13. Бакаев А.В., Григорьев П.Ю., Журкин Е.Е., Терентьев Д.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 3. С. 24.
- Жданов Г.С., Хунджуа А.Г. Лекции по физике твердого тела. Принципы строения, реальная структура, фазовые превращения. Москва: Изд-во МГУ, 1988. 232 с.
- 15. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. Москва: Металлургия, 1975. 208 с.

Study of Continuous Transformation in Austenic 44NHTYu Alloy after Annealing

N. V. Redkina*

Nizhny Novgorod State Technical University named after Alekseev, Nizhny Novgorod, 603950 Russia *e-mail: rednatvik@gmail.com

The process of continuous transformation in 44NHTYu alloy is presented, in which two phases of the cubic syngony coexist: the release phase γ' and the matrix γ . Using X-ray diffraction and the Debye–Scherrer method, the lattice constants of these phases have been determined.

Keywords: continuous transformation, 44NHTYu alloy, X-ray diffraction, X-ray analysis, cubic syngony, lattice parameter. УДК 904,54.02

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ СТАТЕРОВ ФОФОРСА 286/287 г. н. э.: НОВЫЕ ДАННЫЕ О ТЕХНОЛОГИИ СЕРЕБРЕНИЯ БОСПОРСКИХ МОНЕТ

© 2020 г. М. Г. Абрамзон^{*a*, *b*, *, Ю. Ю. Ефимова^{*a*}, Н. В. Копцева^{*a*}, М. П. Барышников^{*a*}, И. А. Сапрыкина^{*b*}, Т. Н. Смекалова^{*c*}}

^аМагнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, 455000 Россия ^bИнститут археологии РАН, Москва, 117036 Россия ^cКрымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, 295007 Россия *e-mail: abramzon-m@mail.ru Поступила в редакцию 18.09.2019 г. После доработки 15.10.2019 г. Принята к публикации 15.10.2019 г.

Представлены результаты рентгеноспектрального исследования поверхности монет группы статеров боспорского царя Фофорса 286/287 г. н. э. из Фанагорийского клада 2011 г. со следами серебрения. Впервые обнаруженные на поверхности этих монет элементы (хлор, кальций, натрий и магний) позволяют предполагать использование для серебрения статеров пасты, компонентами которой помимо хлорида серебра могли быть хлорид натрия, хлорид аммония, гидротартрат калия, хлорид ртути и мел в качестве загустителя. Такая техника серебрения предположительно применялась в римском монетном деле конца III—начала IV в. н. э.

Ключевые слова: естественнонаучные методы в археологии, металлография, рентгеноспектральный микроанализ, монетный сплав, серебрение поверхности монет, Боспор, Фофорс, статеры. **DOI:** 10.31857/S1028096020050027

введение

Позднебоспорская чеканка характеризуется прогрессирующей деградацией монетного сплава, из которого постепенно исчезает серебро. В условиях дефицита драгоценного металла для производства денег и их девальвации боспорская администрация прибегает к серебрению поверхности статеров. В статье представлены результаты исследования химического состава поверхности группы посеребренных статеров боспорского царя Фофорса из крупнейшего клада (3695 монет), найденного в ходе работ Фанагорийской археологической экспедиции Института археологии РАН на восточном некрополе Фанагории в 2011 г. [1]. Остальные монеты Фофорса и других царей комплекса Рискупорида из ланного _ (242/243-275/276 гг. н. э.) и его соправителей Савромата IV (276/277 г.) и Тейрана (266/267, 275/276-278/279 гг. н. э.) исследовались нами ранее комплексом методов: РФА, металлографии, нейтронной томографии и др. [2, 3]. Установлено, что статеры Рискупорида V с содержанием серебра в среднем 15-50% не имеют следов нанесения серебряного покрытия [4, 5]. Статеры его

соправителей содержат еще меньше серебра (монеты Савромата IV – от 7–8 до 9–10%, Тейрана – в среднем 5–6%), но они, в отличие от монет Рискупорида V, подвергались серебрению поверхности, подобно римским антонинианам и денариям того времени. Возможно, монетные кружки-заготовки обертывались в серебряную фольгу и нагревались до 950°, а затем подвергались холодной проковке [6, 7]. Не исключено, что могли применяться и другие технологические приемы серебрения, используемые в римском монетном деле того времени [8–13].

С правления Фофорса (285/286–308/309 гг. н. э.) до конца боспорской чеканки в 341/342 г. н. э. выпускаются только бронзовые монеты, однако результаты нашего исследования показали, что одна группа его статеров 583 г. (б. э. = 286/287 г. н. э.) также имеет серебряное покрытие при содержании серебра в сплаве от 0.89 до 20.05%. До открытия Фанагорийского клада ничего не было известно о существовании посеребренных монет Фофорса, считавшихся ранее исключительно бронзовыми. Между тем до сих пор не было установлено, относится ли выявленное серебро к сплаву или к остаткам серебрения поверхности

№ монеты		Содержание элементов, мас. %													
	Cu	Ag	Sn	Pb	Fe	As	Р	S	Si	Al	0	Cl	Ca	Mg	Na
2398	44.74	20.06	2.26	3.62	_	_	_	0.33	0.83	0.5	26.77	0.89	_	_	-
2399	54.43	17.45	1.98	—	—	—	_	0.34	0.48	0.47	23.23	1.10	0.52	_	_
2401	65.79	11.60	2.41	3.53	—	—	_	0.67	0.69	0.18	12.07	0.60	2.3	0.16	_
2402	39.92	13.26	—	9.88	0.25	0.17	0.41	0.69	1.28	0.38	32.07	0.74	0.73	0.22	—
2413	72.31	13.70	4.32	_	_	_	_	_	0.83	0.83	8.02	0.82	_	_	_
2414	54.15	6.28	1.60	_	_	_	0.21	0.6	1.79	1.79	25.7	1.31	0.98	0.45	5.8

Таблица 1. Результаты количественного РСМА поверхности статеров

статеров? Кроме того, хотя вся эта группа посеребренных статеров анализировалась ранее [14], лишь настоящее исследование впервые выявило на их поверхности присутствие хлора, натрия, кальция и магния, что проливает новый свет на технологию их серебрения.

Целью настоящей работы являлось исследование поверхности статеров Фофорса 286/287 г. н. э. Полученные данные позволяют:

1) охарактеризовать технологию нанесения серебряного покрытия, используемую при крупномасштабном производстве монет;

2) выяснить, соответствует ли боспорская техника применению специальных технологических приемов серебрения в монетном деле Римской империи во второй половине III в. н. э.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование группы шести статеров Фофорса 286/287 г. н. э. из Государственного историкоархеологического музея-заповедника "Фанагория" (№ 2398, 2399, 2401, 2402, 2413, 2414) проводилось в НИИ наносталей при МГТУ им. Г.И. Носова. Для анализа поверхности статеров помимо оптической (световой) микроскопии применялся метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) [15-17] в комплексе с методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Данные методы являются не разрушающими методами, что важно при исследовании археологических артефактов. Система РЭМ-РСМА позволяет провести поэлементный анализ исследуемого участка поверхности образца размером около 5 мкм, выполнить сканирование и картирование элементов поверхностного слоя. Анализ химического состава металла в сочетании с исследованием микроструктуры поверхности монет открывает новые возможности для детального изучения техники изготовления монет, включая способы нанесения серебряных покрытий.

Металлографический анализ выполнялся на стереомикроскопе MeijiTechno RZ-В при увеличениях ×7.5 с использованием системы компьютерного анализа изображений ThixometPRO, возможности которой позволяют строить панорамные изображения всей площади анализируемого объекта. Изображение микроструктуры анализировалось с применением специализированных программ.

Детальный анализ микроструктуры поверхности монет проводился с помощью растрового электронного микроскопа JSM 6490 LV в режиме вторичных электронов.

Рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием специальной приставки к сканирующему микроскопу — системы INCA Energy.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Визуальный анализ статеров показал присутствие на поверхности монет отдельных локальных участков, имеющих характерный серебристый цвет. Наибольшая площадь таких участков наблюдалась в углублениях чеканного рельефа и на плоских участках, примыкающих к ним. На реверсах монет в таких локальных участках был выполнен PCMA (рис. 1).

В рентгеновских спектрах, полученных с поверхности всех исследуемых монет, обнаруживаются характеристические пики Cu, Ag, Sn, за исключением статера № 2402, в спектрах которого отсутствуют пики Sn. В спектрах от статеров № 2398, 2401 и 2402 присутствуют также пики Pb.

Результаты количественного анализа (табл. 1) показали, что на исследуемых поверхностях монет содержание меди варьируетсяот 39.92 до 72.31%, серебра – от 6.28 до 20.06%, олова – от 1.6 до 4.32%, свинца – от 3.53 до 9.88%. Наиболее сильный разброс наблюдается в концентрации серебра в разных участках поверхности одной и той же монеты, например, в статере № 2401 – от 2.74 до 21.89%, № 2402 – от 1.65 до 33.26%, № 2414 – от 2.4 до 16.63%.

Таким образом, установлено, что монетным сплавом статеров № 2399, 2414 и 2413 является оловянистая бронза с содержанием олова 1.6–


Рис. 1. Исследуемые участки поверхности статеров и их характеристические спектры: а, б – № 2413; в, г – № 2401; д, е – № 2402.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2020

30 мкм Рис. 2. Микроструктура поверхностной области поперечного шлифа, изготовленного с гурта статера

4.32%, статеров № 2398 и 2401 — свинцово-оловянистая бронза с содержанием свинца 3.53—3.62%, олова 2.26—2.41%, а статера № 2402 — свинцовистая бронза с содержанием свинца 9.88%.

№ 2398. Увеличение ×500.

На анализируемых участках монет обнаруживаются также Fe, As, P, S, содержание которых в основном не превышает 1.0% (табл. 1). Эти элементы являются примесями, которые всегда присутствуют в медных сплавах в силу особенностей их получения. Известно, что подобные примеси всегда имеются не только в медных сплавах, но даже в чистой меди, очищенной посредством самых современных технологий. Их источники исходные материалы, раскислители, горючие газы, которые используются при выплавке и разливке сплавов. В частности, основной источник серы – это медные сульфидные руды, а также горючие газы. Фосфор входит в состав раскислителей, применяемых перед разливкой меди и медных сплавов. Таким образом, они вполне могут присутствовать в монетных сплавах.

Присутствие таких элементов как кремний, алюминий и кислород является свидетельством наличия на поверхности монет микрочастиц глинозема, "спекшихся" с поверхностью статеров.

Обращает на себя внимание, что результаты РСМА демонстрируют присутствие на поверхности всех исследованных монет хлора в количестве от 0.6 до 1.31%, в статерах № 2399, 2401 и 2402, 2414 — кальция (0.52–2.3%), в статере № 2414 натрия (5.8%), а в статерах № 2401, 2402, 2414 магния (0.16–0.45%). Наличие такого набора элементов может быть связано с технологией серебрения поверхности монет путем использования специальных паст [12]. О возможном использовании этого метода говорит отсутствие диффузной пленки между медью основы монет и серебром поверхности (рис. 2). Этот метод основан на электрохимической реакции между пастой и металлом для нанесения серебряного покрытия. Основным компонентом этих паст является свежеосажденный хлорид серебра. Другими добавками могут быть хлорид натрия, хлорид аммония, гидротартрат калия, хлорид ртути и мел в качестве загустителя. "Спекания" серебряного покрытия и металла монеты добивались путем нагрева до определенной температуры (до 600°С): операция серебрения определенно происходила после чеканки [11].

Кроме того, экспериментально подтверждено, что применение пасты, состоящей из двух частей серебра, одной части ртути и одной части соды, также позволяет получить серебряное покрытие, точно такое же, что встречается на наиболее хорошо сохранившихся посеребренных антонинианах, например, Аврелиана (270-275 гг.). Эти компоненты были вполне доступны на римских монетных дворах [18]. Однако серебряное амальгамирование, интенсивно применявшееся для серебрения поверхности позднеримских монет, на Боспоре после 275/276 г. н. э., по-видимому, не использовалось: результаты картирования химических элементов на поверхности статеров Савромата IV, Тейрана и Фофорса демонстрируют отсутствие ртути. Между тем, учитывая то, что ртуть полностью улетучивается при нагревании до 780°, необходимы дальнейшие исследования. Экспериментально установлено, что четвертные сплавы позднеримских монет (Cu-Sn-Pb-Ag), содержавшие 1-5% серебра и по 3-9% олова и свинца, обеспечивали успешное нанесение серебряного покрытия, позволяя металлу нагреваться до достаточной температуры и испарения ртути [11].

Факт серебрения поверхности исследуемых статеров Фофорса подтверждают результаты картирования элементов на поверхности исследуемых участков и результаты металлографического исследования (рис. 3). Отчетливо видно, что в тех участках, где обнаруживается серебро, медь отсутствует, и наоборот. Наличие хлора в результатах исследования поверхностного серебряного слоя может быть связано с особенностями технологии серебрения монет с помощью паст, важнейшими компонентами которых являются хлориды. Детальный анализ структуры поверхности на исследуемых участках показал, что серебро имеет вид игольчатых кристаллов (рис. 4). Такая морфология кристаллов серебра свидетельствует об отсутствии воздействия пластической деформации (чеканки) и косвенным образом подтверждает использование технологии химического серебрения с применением паст при изготовлении статеров 286/287 г. н. э.





Рис. 3. Результаты картирования пары Си–Ад на поверхности статера № 2398.



Рис. 4. Морфология кристаллов серебра (а) и характеристический спектр с исследуемого участка поверхности (б) статера № 2398.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты проведенного исследования статеров Фофорса 286/287 г. н. э. позволяют предполагать, что для серебрения их поверхности использовались специальные пасты, компонентами которых являлись хлориды серебра, натрия, аммония, гидротартрат калия, хлорид ртути и мел в качестве загустителя. В условиях крупномасштабного производства монет, после чеканки они могли массой погружаться в контейнеры с пастой. Следует учитывать, что выпуск подобным образом посеребренных статеров в период правления Фофорса в 286/287 г. н. э. был небольшим.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено при поддержке РНФ в рамках проекта № 18-18-00193 "Начальный период истории денег: переход от полновесной монеты к знаку условной стоимости".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Абрамзон М.Г., Кузнецов В.Д. Клад позднебоспорских статеров из Фанагории (Фанагория. Т. 5). М.: Ин-т археологии РАН, 2017. 748 с.
- Сапрыкина И.А., Гунчина О.Л. // Абрамзон М.Г., Кузнецов В.Д. Клад позднебоспорских статеров из Фанагории (Фанагория. Т. 5). М.: Ин-т археологии РАН, 2017. С. 272.
- Сапрыкина И.А., Пельгунова Л.А., Гунчина О.Л., Равич И.Г., Кичанов С.Е., Козленко Д.П., Назаров К.М. // Абрамзон М.Г., Кузнецов В.Д. Клад позднебоспорских статеров из Фанагории (Фанагория. Т. 5). М.: Ин-т археологии РАН, 2017. С. 484.
- 4. Абрамзон М.Г., Сапрыкина И.А., Кичанов С.Е., Козленко Д.П., Назаров К.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 2. С. 27.
- 5. Abramson M.G., Saprykina I.A., Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Nazarov K.M. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2018. V. 12. № 1. P. 114.
- Абрамзон М.Г., Гунчина О.Л., Сапрыкина И.А. // ПИФК. 2017. № 4. С. 15269.
- 7. Абрамзон М.Г., Сапрыкина И.А., Смекалова Т.Н. // ПИФК. 2018. № 3. С. 107.
- 8. Cope L.H. // NC. 1968. № 8. P. 115.

- Cope L.H. // Methods of Chemical and Metallurgical Investigation of Ancient Coinage / Eds. Hall E.T., Metcalf D.M. London: Royal Numismatic Society, 1972. P. 261.
- Cope L.H. The Metallurgical Development of the Roman Imperial Coinage during the First Five Centuries AD. (PhD Thesis). Liverpool: Liverpool John Moors University, 1974. 272 p.
- Vlachou C. et al. // Materials Research Society Symposia Proceedings. Materials Research Society. 2002. V. 712. P. 461.
- Anheuser K. // Eds. Vandiver P. et al. Materials Issues in Art and Archaeology. V. V. (Materials Research Society. V. 462). Massachusetts, 1997. P. 127.
- 13. Deraisme A., Beck L., Pilon F., Barrandon J.-N. // Archaeometry. 2006. № 48(3). P. 464.

- Сапрыкина И.А., Пельгунова Л.А., Гунчина О.Л., Равич И.Г., Кичанов С.Е., Козленко Д.П., Назаров К.М. // Абрамзон М.Г., Кузнецов В.Д. Клад позднебоспорских статеров из Фанагории (Фанагория. Т. 5). М.: Институт археологии РАН, 2017. С. 491.
- 15. *Ingo G.M., Angelini E., de Caro T., Bultrini G.* // Appl. Phys. A. 2004. № 79. P. 171.
- 16. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Т. 1. М.: Мир, 1984. 348 с.
- Zhou W., Wang Zh.L. (Eds.). Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications. Springer, 2006. 522 p.
- Sutherland S.H.V. The Roman Imperial Coinage. V. VI: From Diocletian's Reform (A.D. 294) to the Death of Maximinus (A.D. 313). London, 1967. P. 8.

X-ray Microanalysis of Surface of the 286/287 AD Staters of Thothorses: New Data on the Silvering Process of the Bosporan Coins

M. G. Abramzon^{1, 2, *}, Yu. Yu. Efimova¹, N. V. Koptseva¹, M. P. Baryshnikov¹, I. A. Saprykina², T. N. Smekalova³

¹Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, 455000 Russia ²Institute of Archaeology, Moscow, 117036 Russia ³Crimean Federal University named after V.I. Vernadsky, Simferopol, 295007 Republic of Crimea, Russia *e-mail: abramzon-m@mail.ru

The article deals with the results of XRF analysis of the composition of the alloy of the group of 286/287 AD silvered staters of the Bosporan king Thothorses from the Phanagorian 2011 hoard. For the first time, such elements as chlorine, calcium, sodium and magnesium were revealed on the surface of these coins that allows suggesting the use of the silvering paste composed of silver chloride. Other additives might be sodium chloride, ammonium chloride, potassium hydrogen tartrate, mercuric chloride and chalk as thickener. A similar technique of silvering of the surface of coins might be used in the Roman coinage from the late third to beginning of the fourth century AD.

Keywords: natural science methods in archeology, metallography, X-ray microanalysis, coin alloy, silvering of the surface of coins, Bosporus, Thothorses, staters.