

УДК 543.428

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ Ti_2AlC В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© 2022 г. И. К. Аверкиев^а, *, О. Р. Бакиева^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской Академии Наук, Ижевск, 426008 Россия

*e-mail: averkiev1997@mail.ru

Поступила в редакцию 14.07.2021 г.

После доработки 25.09.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, оже-электронной спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, спектроскопии протяженной тонкой структуры энергетических потерь электронов, растровой электронной микроскопии исследованы химический состав и локальная атомная структура порошков, состоящих из МАХ-фазы состава Ti_2AlC , полученных методом механоактивации в шаровой мельнице с последующим отжигом. Изучено влияние прекурсоров на химический состав и локальную атомную структуру порошка Ti_2AlC . Проведено исследование эволюции локальной атомной структуры титана и углерода в результате механоактивации и термического воздействия. По экспериментальным спектрам энергетических потерь электронов определены длины химической связи и соответствующие координационные числа. Показано, что в результате отжига происходит уменьшение парциальных межатомных расстояний С–С и С–Ti.

Ключевые слова: МАХ-фаза, термическое воздействие, EXELFS спектроскопия, длина химической связи, локальная атомная структура.

DOI: 10.31857/S1028096022050041

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие большой интерес исследователей вызывают слоистые структуры – 2D-материалы, которые демонстрируют исключительные характеристики в таких приложениях, как накопление энергии, экранирование электромагнитных помех, катализ и беспроводная электроника [1–5]. Примером такой структуры являются MXenes – большое семейство с общей формулой $M_{n+1}X_nT_x$, где М – переходный металл, X – С и/или N, T_x – функциональная группа краевых и поверхностных атомов, которые обычно состоят из –ОН, =О, –F. Измеряемые свойства MXenes варьируются от исследования к исследованию [1–5]. Основной причиной такого разнообразия свойств являются различные прекурсоры и методы синтеза МАХ-фаз [6, 7], где А – элемент А-группы (в основном IIIA и IVA-группы), а также выбор травящего реагента для удаления элемента А [8]. Выбором методов синтеза прекурсоров, а также травящего реагента возможно добиться определенных функциональных свойств

MXenes. В работах [9–11] показано, что изменение технологии получения MXenes приводят к структурным изменениям: увеличивается емкость конденсаторов на основе MXenes, электропроводность и стойкость к окислению [12, 13]. Известно, что макроскопические свойства определяются микроскопическими параметрами объекта, поэтому остается вопрос о формировании характеристик MXenes в ходе синтеза [14].

Целью данной работы было исследование изменений в морфологии поверхности, элементном и химическом составе, атомной и локальной атомной структуре происходящих в процессе синтеза Ti_2AlC , который получен методом механоактивации в шаровой мельнице с последующей термической обработкой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок состава Ti_2AlC был получен методом механоактивации в шаровой мельнице Fritsch P7 исходных порошков титана, алюминия и углерода в среде петролейного эфира с последующим

отжигом в течение одного часа при температуре 1000°C. Методика синтеза подробно расписана в работе [15].

Исследования морфологии проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовали сканирующий электронный микроскоп Termo Fisher Scientific Quattro S. Элементный состав определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), использовали систему энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX “Octane Elect Plus EDS System”, которой был оснащен электронный микроскоп. Съемки проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка 64 пА, при этом глубина анализа составила ~ 1 мкм.

Химический состав определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на лабораторном спектрометре производства фирмы SPECS с MgK_{α} -излучением (1253.6 эВ). Экспериментальные данные обработаны с помощью пакета программ CasaXPS. Послойный РФЭ-анализ выполнен посредством распыления поверхности ионами аргона с энергией 2 кэВ при плотности ионного тока 30 мкА/см². Средняя скорость травления составила ~1 нм/мин.

Исследование фазового состава проведено методом порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (CoK_{α} -излучение, диапазон углов варьировался от 10° до 140°). Подробная методика исследования описана в работе [15].

Локальную атомную структуру порошков после механоактивации и термической обработки исследовали методом анализа протяженной тонкой структуры спектров энергетических потерь электронов (EXELFS – Extended Electron Energy Loss Fine Structure). Данная структура так же, как и тонкая структура спектров рентгеновского поглощения EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) формируется в результате когерентного рассеяния вторичного электрона на локальном атомном окружении и, следовательно, содержит информацию о параметрах локальной атомной структуры возбуждаемого атома [16–18].

Спектры энергетических потерь электронов были получены в геометрии обратного рассеяния вторичных электронов от поверхности образца на оже-микроанализаторе JAMP-10S (JEOL), при этом вакуум был не хуже 10⁻⁷ Па, использовали энергоанализатор цилиндрическое зеркало. Наличие посторонних примесей контролировалось методом оже-электронной спектроскопии в течение всего эксперимента и не превышало 1 ат. %. EXELFS-спектры накапливались в интегральном

режиме (режим ВВМ – Beam Brightness Modulation) при энергии падающих электронов 1300 эВ, что соответствует глубине анализа 10 нм. Анализ протяженной тонкой структуры спектров энергетических потерь электронов проведен методом Фурье преобразования нормированных осциллирующих частей спектра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поверхности частиц порошка. Исследование морфологии поверхности показало, что после механоактивации частицы порошка имеют “чешуйчатое” строение, при этом размер чешуек составляет 0.1–3 мкм (рис. 1а). После отжига (рис. 1б) частицы порошка приобретают слоистую структуру. На (рис. 1в) показано образование слоистой структуры в результате химического травления алюминия в 50-процентной плавиковой кислоте в течение двух часов. Для получения отдельных слоев карбида титана состава Ti_2C химическое травление проводили в течение 24 ч (рис. 1г).

Согласно результатам РСМА (табл. 1), содержание элементов в механоактивированных порошках в атомных процентах соответствует процентному содержанию элементов, загружаемых в шаровую мельницу. Большое количество углерода связано со способом получения порошков. Углерод в виде графита является одним из компонентов, закладываемых в мельницу для механоактивации, а также поступает в механоактивированную смесь в результате разложения петролейного эфира. После химического травления алюминия и формирования слоистой структуры содержание титана и углерода соответствует стехиометрии Ti_2C [19]. Наличие кислорода и фтора обусловлено их адсорбцией на поверхности слоев после использования плавиковой кислоты [20]. Присутствие алюминия свидетельствует о том, что остались области, которые были протравлены не полностью.

На рис. 2 показаны рентгено-фотоэлектронные спектры порошков, полученные после механоактивации и после термической обработки. По РФЭ-спектрам можно проследить за изменением химического состава. После механоактивации углерод (рис. 2а) находится в виде графита (химическая связь C–C, $E_{св} = 284.5$ эВ), титан (рис. 2б) находится в окисленном состоянии TiO_2 (химическая связь Ti–O, $E_{св} = 459$ эВ), алюминий (рис. 2в) находится также в окисленном состоянии (химическая связь Al–O, $E_{св} = 75$ эВ). По спектрам 1s кислорода (рис. 2г) видно, что в основном образуются связи кислорода с углеродом

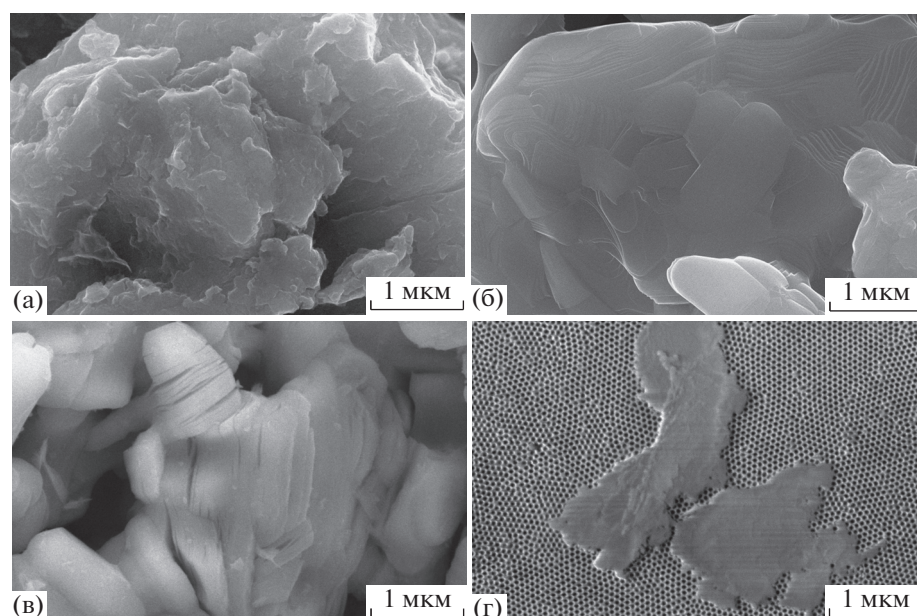


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности частиц порошка: а – после механоактивации, б – после отжига, в – после химического травления в плавиковой кислоте, г – отдельные листы после химического травления в плавиковой кислоте.

($E_{\text{св}} = 532$ эВ), а также частично с титаном и алюминием ($E_{\text{св}} = 531$ эВ). После термической обработки титан (химическая связь Ti–C, $E_{\text{св}} = 455$ эВ) и углерод (химическая связь C–Ti, $E_{\text{св}} = 282$ эВ) (рис. 2а, б) образуют карбидные связи, которые относятся к соединению Ti_2AlC [21]. В спектре алюминия (рис. 2в) также появляется связь, которая относится к металлическому алюминию или к соединению Ti_2AlC ($E_{\text{св}} = 72$ эВ). Спектр 1s кислорода (рис. 2г) смещен в область низких энергий связи ($E_{\text{св}} = 531$ эВ). Это может быть связано с тем, что в результате термического воздействия уменьшается количество связей кислорода с угле-

родом и увеличивается вклад связей кислорода с титаном и алюминием.

Результаты исследования фазового состава представлены на рис. 3. В результате механоактивации порошка происходит образование гидрида титана, при этом остаются фазы чистого алюминия и титана, а также углерода, состоящего из графита. Гидрид титана образуется в результате разложения углеводородов (из которых состоит петролейный эфир) с последующим взаимодействием водорода и титана. Особое внимание стоит обратить на уширение пиков, которые возникают из-за особенности синтеза – механоактивации порошков. После отжига порошка мы по-

Таблица 1. Элементный состав порошков

Элементы	После механоактивации		После отжига		После травления (2 часа)	
	Массовые %	Атомные %	Массовые %	Атомные %	Массовые %	Атомные %
C	30.32	59.89	29.34	58.39	8.51	22.58
Al	14.56	12.80	16.40	14.53	7.05	8.33
Ti	55.12	27.31	54.26	27.08	73.44	48.89
O	–	–	–	–	5.57	11.10
F	–	–	–	–	5.42	9.10

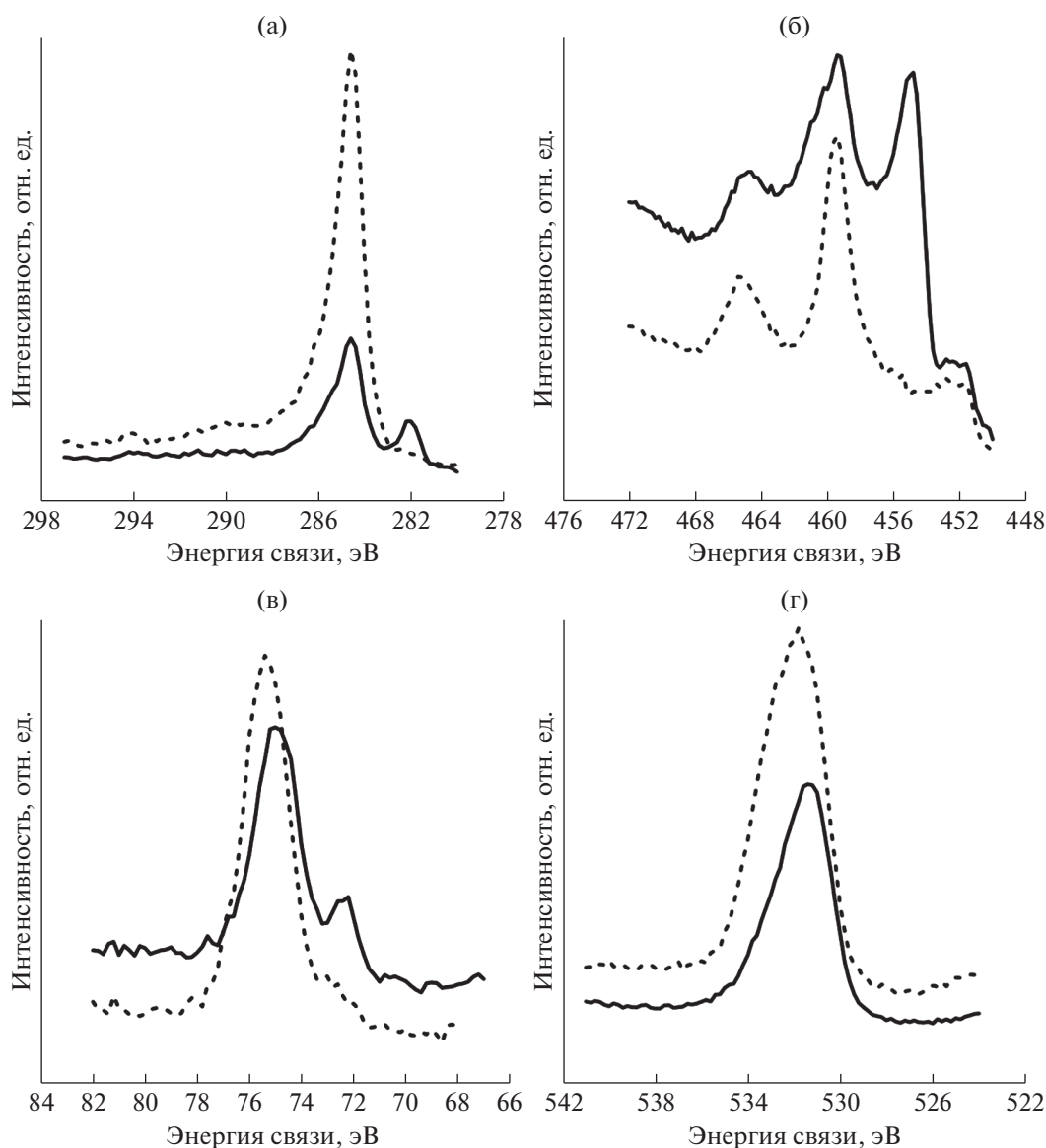


Рис. 2. РФЭ-спектры после механоактивации (пунктирная линия) и после отжига (сплошная линия): а – C1s-спектр, б – Ti2p_{3/2}-спектр, в – Al2p-спектр, г – O1s-спектр.

лучаем фазу, состоящую в основном из Ti₂AlC и TiC: гидрид титана, полностью разлагается под действием температуры, и титан взаимодействует с углеродом и алюминием. После термической обработки порошка образуется фаза Ti–Al–Fe, которая является результатом механоактивации, при этом источником железа становятся стальные шары, которые используются в мельнице [15]. В результате анализа методом оже-электронной спектроскопии на поверхности исследуемых объектов железа не обнаружено (в пределах глубины анализа ~20 нм). Можно предположить, что железо сконцентрировано внутри частиц порошка.

На рис. 4 представлены оже-спектры, анализ которых показывает наличие углерода, титана, кислорода и алюминия. До отжига на поверхности присутствует адсорбированный углерод и регистрируется сигнал углерода в карбидном состоянии. После отжига – только углерод в карбидном состоянии. В результате отжига происходит сдвиг положения оже-пиков в спектрах титана, кислорода и алюминия, при этом положение оже-пика углерода не меняется. Это говорит о том, что в результате отжига происходят изменения в структуре валентной полосы титана, алюминия и кислорода, а именно образование новых

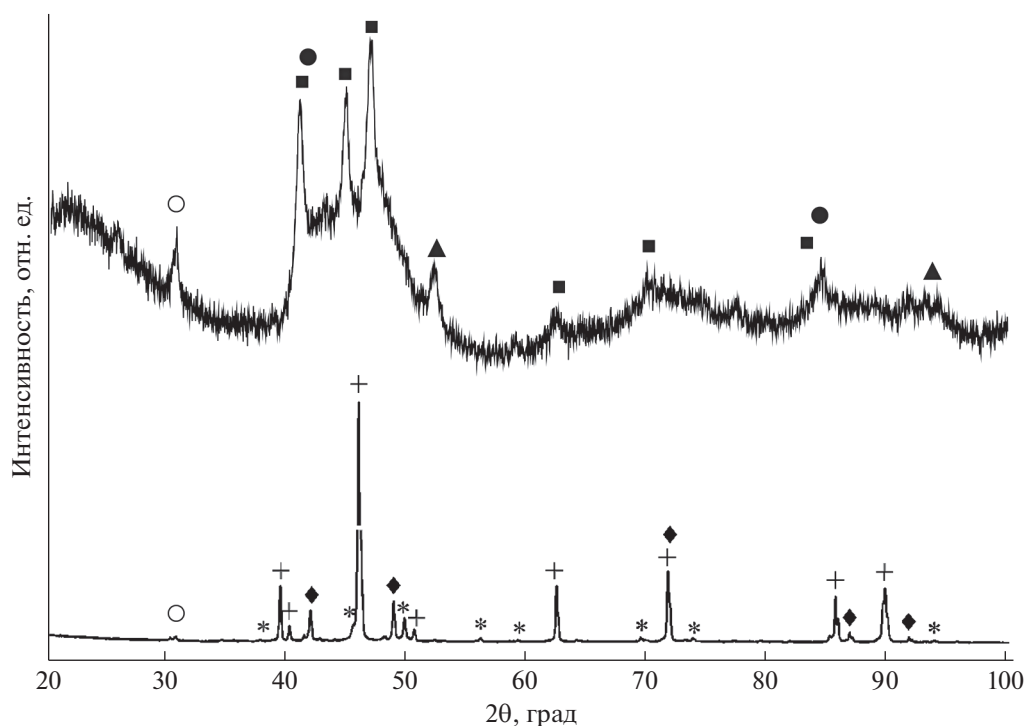


Рис. 3. Дифрактограммы порошков: сверху — после механоактивации, внизу — после отжига. Обозначения: ■ — Ti; ▲ — Al; ● — TiH₂; ○ — C; + — Ti₂AlC; ◆ — TiC; * — Ti–Al–Fe.

химических связей, что подтверждается данными РФЭС.

Исследования локальной атомной структуры проведены методом спектроскопии протяженной тонкой структуры потерь энергии электронов (EXELFS) в геометрии обратного рассеяния вторичного электрона от поверхности образца. Получены параметры локального атомного окружения атомов титана и углерода. На рис. 5 показаны нормированные осциллирующие части, образующиеся за $M_{2,3}$ -краем титана и их Фурье преобразование. В результате механоактивации (рис. 5а, 5в) образуются межатомные расстояния, которые соответствуют парам атомов Ti–C (1.78 Å), Ti–Ti

(2.94 Å) и/или Ti–Al. В области 1.34 Å наблюдается пик, который можно отнести к связи Ti–H.

В таблице 2 представлены соответствующие параметры локальной атомной структуры в сравнении с результатом модельного расчета. В качестве модельного объекта в данной работе выступает соединение Ti₂AlC (пространственная группа $P63/mmc$) и TiH₂ (пространственная группа $I4/mmm$). В результате отжига (рис. 5б, 5г) происходит изменение межатомных расстояний, которые соответствуют соединению Ti₂AlC. Пики, соответствующие Ti–C и Ti–H, сохраняются, но изменяется их соотношение, при этом ожидалось, что после отжига связь Ti–H разрушится

Таблица 2. Модельные (Ti₂AlC, $P63/mmc$; TiH₂, $I4/mmm$) и экспериментальные значения длины химической связи R относительно атома титана

	Ti–H	Ti–C	Ti–Ti или Ti–Al
R после механоактивации, Å	1.34 ± 0.09	1.78 ± 0.11	2.94 ± 0.12
R после отжига, Å	1.22 ± 0.09	1.90 ± 0.09	2.74 ± 0.14
Модель	1.13	2.09	2.87

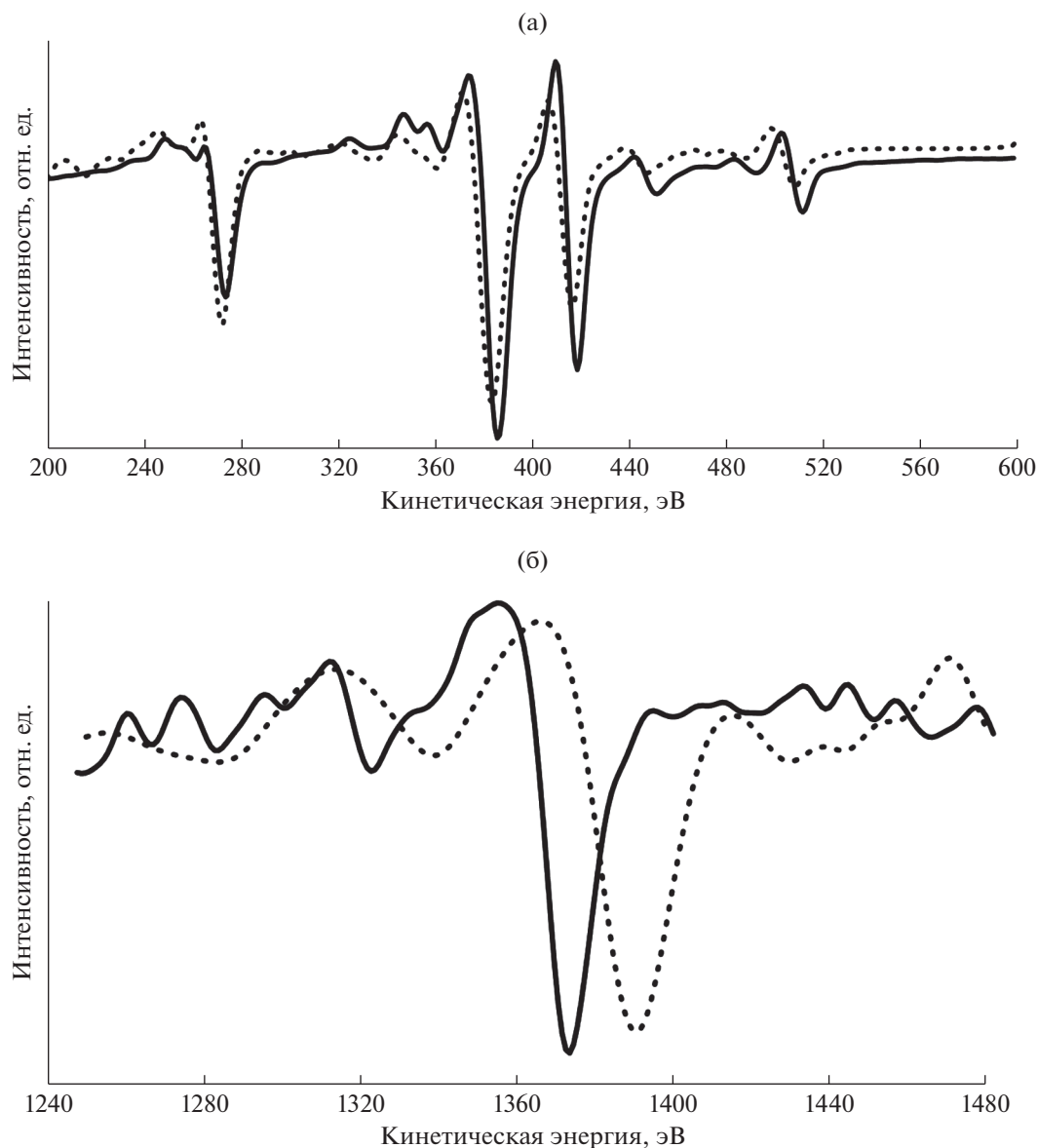


Рис. 4. Оже-спектры после механоактивации (пунктирная линия), после отжига (сплошная линия): а – *KLL*-серия углерода (275 эВ) и кислорода (510 эВ), *LMM*-серия титана (421 эВ), б – *KLL*-серия алюминия (1393 эВ).

полностью. Нам не удалось определить координационные числа для локального окружения атома титана, поскольку координационные сферы накладываются друг на друга.

На рис. 6 показаны нормированные осциллирующие части, полученные за *K*-краем углерода до (рис. 6а) и после отжига (рис. 6б), и их фурье-преобразование (рис. 6в, 6г). Полученные межатомные расстояния соответствуют расстояниям между атомами С–Н, С–С/О, С–Ті, С–Аі (табл. 3). Присутствуют расстояния С–Н, которые соответствуют углеводородам, при этом они наблюдаются и после отжига, что требует дополнительных исследований.

Вклады С–С и С–О в соответствующие координационные сферы разделить не удастся из-за их близкого расположения (1.4 Å). Хорошо разделяются вклады для пар атомов С–С, расположенных на расстоянии 3 Å, и С–Ті, расположенных на расстоянии 2 Å.

Полученные результаты показывают, что после термической обработки происходит уменьшение длин связи и координационных чисел для пар атомов С–С и С–Ті, которые не удается описать моделью объемной структуры фазы Ti_2AlC . Вероятно, это связано с тем, что образуется слоистая система, состоящая из МАХ-фазы, которая отлична от структуры объемного соединения

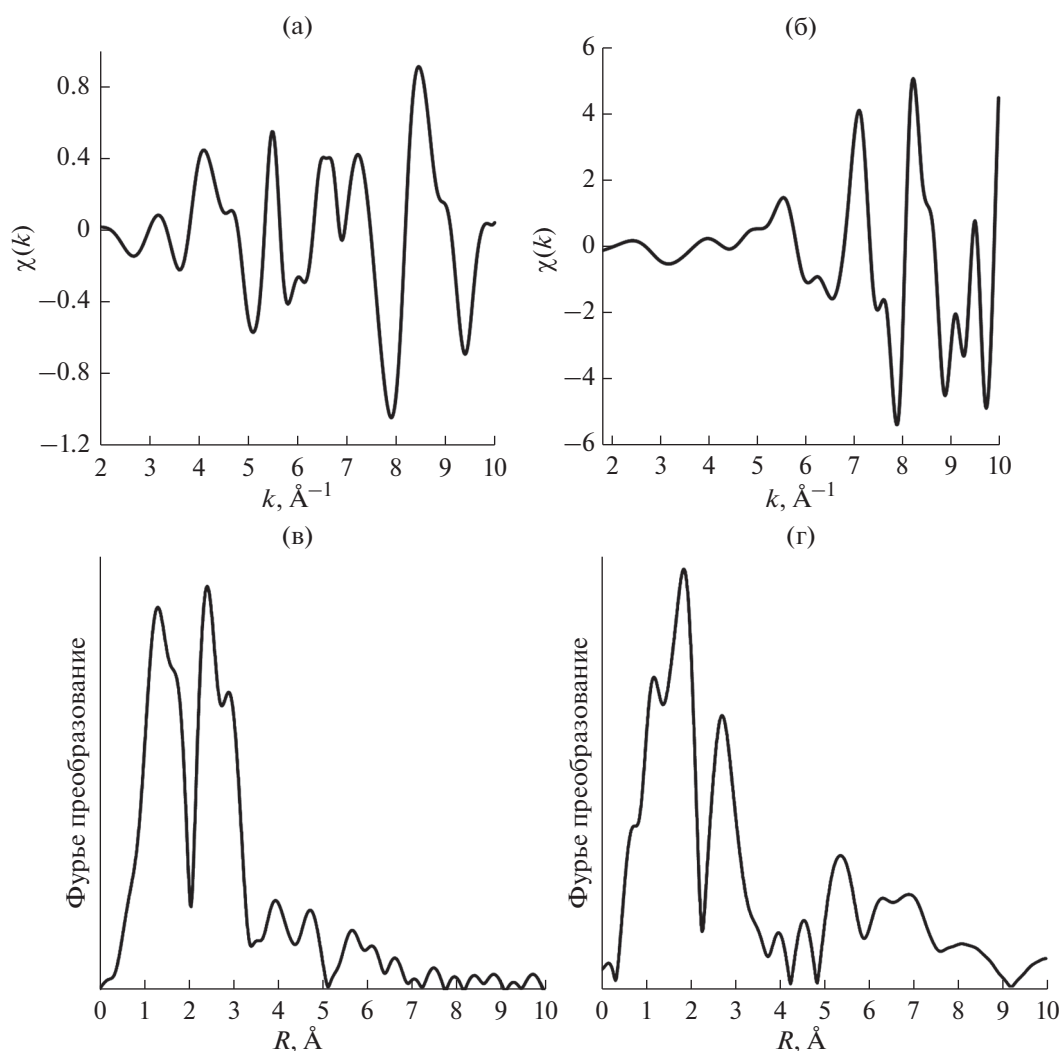


Рис. 5. Нормированные осциллирующие части $M_{2,3}$ -края титана: а – после механоактивации, б – после отжига; в – соответствующие фурье-преобразования после механоактивации, г – после отжига.

Таблица 3. Модельные (Ti_2AlC $R63/mmc$) и экспериментальные значения параметров локального атомного окружения углерода (длина химической связи R , координационное число N), а также параметры тепловой дисперсии атомов σ^2)

Уменьшение R и N для пар атомов C–C и C–Ti	Результаты	$R, \text{Å}$	N	$\sigma^2, \text{Å}^2$
C–Ti	После механоактивации	2.00 ± 0.12	4.8 ± 0.5	0.004 ± 0.001
	После отжига	1.8 ± 0.14	3.3 ± 0.5	0.004 ± 0.001
	Модель	2.09	3.00	0.004
C–C	После механоактивации	3.0 ± 0.11	7.3 ± 0.5	0.006 ± 0.001
	После отжига	2.7 ± 0.13	3.6 ± 0.5	0.004 ± 0.001
	Модель	3.04	6.00	0.004

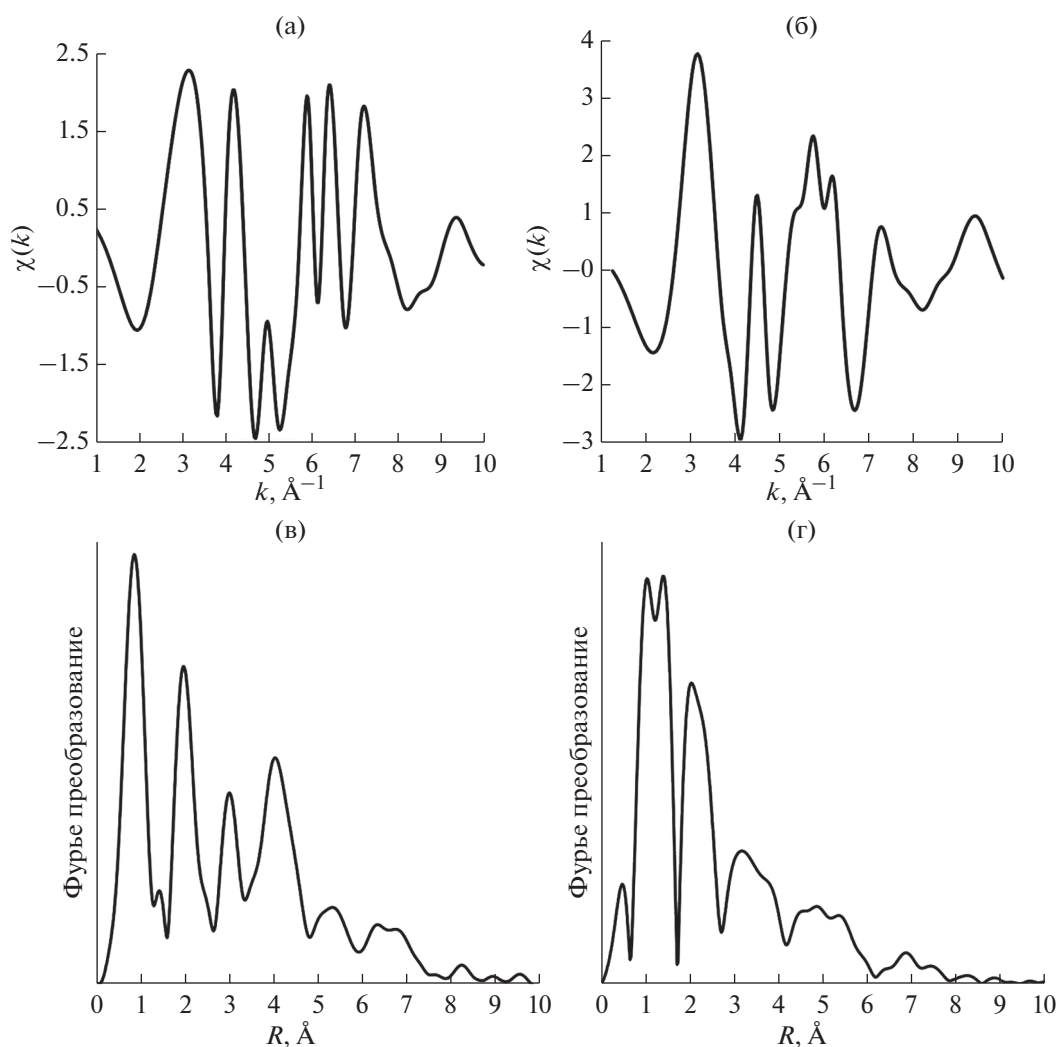


Рис. 6. Нормированные осциллирующие части K -края углерода: а – после механоактивации, б – после отжига; в – соответствующие фурье-преобразования после механоактивации, г – после отжига.

Ti_2AlC . Для более корректного описания полученной структуры необходимо рассчитать модель, которая позволяет учитывать вклады слоистой системы и описывает межслоевые области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование морфологии порошков состава Ti_2AlC до и после термической обработки. Показано, что после механоактивации порошков образуется разупорядоченное состояние фаз. Показано, что после механоактивации порошков наблюдается разупорядоченное состояние, формирование которого является особенностью синтеза [15]. В результате синтеза образуется фаза гидрида титана, являющаяся результатом взаимодействия углеводородов и титана. Термическое воздействие в течение одного часа при

температуре $1000^\circ C$ приводит к образованию слоистой структуры и формированию фазы Ti_2AlC . Согласно результатам исследования химического состава, методом РФЭС, после отжига формируются связи $Ti-C$, $Ti-Al$, $C-C$, что также подтверждает образование соединения Ti_2AlC . В работе также были получены экспериментальные спектры энергетических потерь электронов, осуществлена их обработка, в результате которой получены параметры локальной атомной структуры. Проведено сравнение параметров локальной атомной структуры с модельными расчетами для объемной структуры Ti_2AlC . В результате анализа экспериментального $M_{2,3}$ -спектра титана удалось определить изменения межатомных расстояний после термической обработки. По экспериментальным спектрам углерода определены длины химической связи, соответствующие координа-

ционные числа и параметры тепловой дисперсии для слоистой структуры Ti_2AlC . Показано, что после термической обработки происходит уменьшение длин связи и координационных чисел для пар атомов Ti—C и Ti—Ti.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП “Поверхность и новые материалы” УдмФИЦ УрО РАН. Работа выполнена в рамках госзадания №121030100002-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sarycheva A., Polemi A., Liu Y. et al.* // *Sci. Adv.* V. 2018. V. 4. № 9. P. aau0920. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau0920>
2. *Hantanasirisakul K., Gogotsi Y.* // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. № 52. P. 1804779. <https://doi.org/10.1002/adma.201804779>
3. *Verger L., Natu V., Carey M., Barsoum M.W.* // *Trends Chem.* 2019. V. 1. № 7. P. 656. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.04.006>
4. *Khazaei M., Ranjbar A., Arai M. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. № 10. P. 2488. <https://doi.org/10.1039/C7TC00140A>
5. *Zhu J., Ha E., Zhao G. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 352. № 1. P. 306. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.012>
6. *Kong F., He X., Liu Q. et al.* // *Ceramics International.* V. 44. № 1. P. 11591. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.223>
7. *Alhabeib M., Maleski K., Anasori B. et al.* // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. № 18. P. 7633. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02847>
8. *Benchakar M., Loupias L., Garnero C. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 530. № 15. P. 147209. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147209>
9. *Bärmann P., Nölle R., Siozios V. et al.* // *ACS Nano.* 2021. V. 15. № 2. P. 3295. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c10153>
10. *Mathis T.S., Maleski K., Goad A. et al.* // *ACS Nano.* 2021. V. 15. № 4. P. 6420. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08357>
11. *Zhao X., Holta D.E., Tan Z. et al.* // *ACS Applied Nano Mater.* 2020. V. 3. № 11. P. 10578. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02473>
12. *Shuck C.E., Han M., Maleski K. et al.* // *ACS Applied Nano Mater.* 2019. V. 2. № 6. P. 3368. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00286>
13. *Kong F., He X., Liu Q. et al.* // *Ceramics International.* 2018. V. 44. № 10. P. 11591. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.223>
14. *Wang X.H., Zhou Y.C.* // *Ceramics: a Review. Journal of Materials Science & Technology*, 2010. V. 26. № 5. P. 385. [https://doi.org/10.1016/s1005-0302\(10\)60064-3](https://doi.org/10.1016/s1005-0302(10)60064-3)
15. *Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Tarasov V.V. et al.* // *Metals and Materials International.* 2021. V. 27. P. 1808. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00531-9>
16. *De Crescenzi M.* // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* 1989. V. 15. № 3. P. 279. <https://doi.org/10.1080/10408438908243447>
17. *Ruts Yu.V., Guy D.E., Surnin D.V., Grebennikov V.I.* // *Experimental Methods in the Physical Sciences.* 2001. V. 38. № 3. P. 191. [https://doi.org/10.1016/S1079-4042\(01\)80050-3](https://doi.org/10.1016/S1079-4042(01)80050-3)
18. *Бакиева О.Р., Немцова О.М., Сурнин Д.В.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2015. № 10. С. 53. <https://doi.org/10.7868/S0207352815060049>
19. *Sokol M., Natu V., Kota S., Barsoum M.W.* // *Trends in Chemistry.* 2019. V. 1. № 2. P. 210. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.02.016>
20. *Naguib M., Mochalin V.N., Barsoum M.W., Gogotsi Y.* // *Advanced Materials.* 2013. V. 26. № 7. P. 992. <https://doi.org/10.1002/adma.201304138>
21. *Halim J., Cook K.M., Naguib M. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 362. № 30. P. 406. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.089>

Investigation of the Changes in the Chemical Composition and Local Atomic Structure of Ti_2AlC due to Heat Treatment

I. K. Averkiev^{1, *}, O. R. Bakieva¹

¹*Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426008 Russia*

**e-mail: averkiev1997@mail.ru*

The chemical composition and local atomic structure of powders consisting of the MAX phase of the Ti_2AlC composition obtained by mechanical activation in a ball mill with subsequent annealing. The effect of precursors on the chemical composition and local atomic structure of Ti_2AlC powder has been studied. The study of the evolution of the local atomic structure of titanium and carbon as a result of mechanical activation and thermal action is carried out. The lengths of the chemical bond and the corresponding coordination numbers were determined by analyses of the experimental spectra of electron energy losses. It is shown a decrease of the partial interatomic distances C—C and C—Ti as a result of annealing.

Keywords: MAX-phase, heat treatment, EXELFS spectroscopy, chemical bond length, local atomic structure.