

УДК 543.428

## КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПЕРСПЕКТИВНЫХ Тi-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2023 г. И. К. Аверкиев<sup>а</sup> \*, О. Р. Бакиева<sup>а</sup>, В. В. Кривенцов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,  
Ижевск, 426008 Россия

<sup>б</sup>ФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”,  
Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: averkiev1997@mail.ru

Поступила в редакцию 20.07.2022 г.

После доработки 14.09.2022 г.

Принята к публикации 14.09.2022 г.

Проведено комплексное исследование локальной атомной структуры соединений титана, полученных методом механоактивации (Ti–Al–C, Ti<sub>2</sub>AlC), и реперных образцов (Ti, TiH<sub>2</sub>) с помощью EXAFS- и EXELFS-спектроскопии. Анализ локальной атомной структуры гидрида титана показал, что присутствие водорода расширяет кристаллическую решетку и приводит к изменению параметров локальной атомной структуры. Это изменение наблюдается в EXAFS- и EXELFS-спектрах. Показано, что после механоактивации происходит уменьшение координационных чисел, что может свидетельствовать об образовании многофазной системы. Дальнейший отжиг приводит к образованию соединения Ti<sub>2</sub>AlC, что подтверждают результаты модельных расчетов.

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

**DOI:** 10.31857/S1028096023060055, **EDN:** DHWSDK

### ВВЕДЕНИЕ

Семейство соединений МАХ-фаз включает слоистые тройные карбиды и нитриды переходных 3d-металлов. Обозначение МАХ-фазы связано с его химическим составом, где М – переходный 3d-металл (Ti, Cr, Nb, V и другие), А – элемент подгрупп IIIA или IVA (Al, Si, In, Ge, Sn и другие), Х – легкий элемент, С и/или N [1]. Соединения этого класса обладают высокими твердостью, температурой плавления, коррозионной стойкостью и низким коэффициентом расширения, которые характерны для керамических материалов, однако МАХ-фазы обладают хорошей электро- и теплопроводностью, которые свойственны металлам [2]. Сочетание металлических и диэлектрических свойств обеспечило использование МАХ-фаз в различных приложениях, в том числе в качестве высокотемпературных конструкционных материалов и покрытий [3, 4], коррозионностойких покрытий [5], катализаторов [6], материалов для преобразования солнечной энергии [7] и хранения водорода [8], прекурсоров для двумерных карбидов и нитридов [9]. Такое разнообразие свойств в первую очередь обусловлено слоистой атомной структурой с различными типами химической связи и, как следствие, анизотропией кристаллической решетки [10]. В этих

соединениях локализация легких элементов может определять конечные функциональные свойства материала.

Ранее локальную атомную структуру МАХ-фаз исследовали в основном относительно атома переходного 3d-металла, без рассмотрения локальной координации легких элементов. Классическим методом исследования локального атомного окружения является EXAFS-спектроскопия (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure). В основе этого метода лежит регистрация когерентного рассеяния фотоэлектронов на локальном окружении возбуждаемого атома. Высокоинтенсивное синхротронное излучение позволяет возбуждать внутренний К-уровень атома металла, в результате анализ EXAFS-спектров дает информацию о парциальных длинах химической связи металла, параметрах тепловой дисперсии и координационных числах. Использование электронного пучка предусматривает возможность количественной оценки параметров локального окружения легких элементов с помощью анализа протяженной тонкой структуры потерь энергии электронов (EXELFS – Extended Electron Energy Loss Fine Structure) [11, 12]. Изменение энергии падающего электронного потока позволяет получать экспериментальные EXELFS-спектры за М-краями возбуждения 3d-металла и К-краем

возбуждения легкого элемента (Li–F) на одной глубине анализа. Таким образом, целью настоящей работы был комплексный анализ соединений титана, полученных методом механоактивации (Ti–Al–C, Ti<sub>2</sub>AlC), и реперных образцов (Ti, TiH<sub>2</sub>) с помощью EXAFS- и EXELFS-спектроскопии и характеристика локальной атомной структуры относительно атомов металла и легкого элемента.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе тестовыми объектами были титановая фольга и порошок гидрида титана (99.4%) с частицами размером не более 500 мкм. Объекты исследования – порошок состава Ti–Al–C, синтезированный методом механоактивации, и этот же порошок после высокотемпературного отжига, в результате которого образуется фаза Ti<sub>2</sub>AlC [13]. Исходными материалами при механоактивации были порошки титана, алюминия и углерода. В качестве модифицирующего агента использовали петролейный эфир, чтобы избежать холодной сварки, слипания частиц порошка с шариками и агломерации порошка при помолу. Размер частиц в полученном порошке не превышал 5 мкм. Для образования фазы Ti<sub>2</sub>AlC необходимо последующий отжиг порошков, который проводили при 1000°C в течение 1 ч в атмосфере аргона.

Локальную атомную структуру исследовали методами EXAFS- и EXELFS-спектроскопии. Экспериментальные EXAFS-спектры были получены в режиме выхода флуоресценции на экспериментальной станции EXAFS-спектроскопия канала 8 ВЭПП-3 в ЦКП “СЦСТИ”, Новосибирск. В качестве источника рентгеновского излучения использовалось ускорительное кольцо ВЭПП-3 с энергией электронного пучка 2 ГэВ при среднем токе 90 мА. Монохроматизации излучения достигали с помощью разрезного моноблочного кристалла-монохроматора Si(111). EXAFS-спектры были получены вблизи *K*-края поглощения Ti ( $E_{\text{св}} = 4966$  эВ). Шаг при измерении EXAFS-спектров составлял ~1.5 эВ.

Обработку EXAFS-спектров проводили по стандартной методике с помощью программ *Viper* и *FEFF-7* [14–16]. Функции радиального распределения атомов были рассчитаны из нормированных осциллирующих частей  $k^2\chi(k)$  при использовании обратного фурье-преобразования.

Экспериментальные спектры энергетических потерь электронов были получены в геометрии обратного рассеяния вторичных электронов поверхностью образца на оже-спектрометре JAMP-10S (JEOL) в вакууме не хуже, чем  $10^{-7}$  Па. Наличие посторонних примесей контролировали методом электронной оже-спектроскопии в течение всего эксперимента, их концентрация не превышала 1 ат. %. EXELFS-спектры были получены за  $M_{2,3}$ -краем возбуждения Ti ( $E_{\text{св}} = 34$  эВ) и *K*-краем

возбуждения C ( $E_{\text{св}} = 284$  эВ) в интегральном режиме (режим *BVM* – Beam Brightness Modulation) при энергии падающих электронов 900 эВ, что соответствует глубине анализа 5 нм. Анализ протяженной тонкой структуры спектров энергетических потерь электронов проведен методом фурье-преобразования нормированных осциллирующих частей спектра.

Проведен расчет модельных систем, т.е. нормированных осциллирующих частей спектров для соединений: Ti (пр. гр. *P6<sub>3</sub>/mmc*,  $a = 2.950$ ,  $c = 4.685$  Å), Ti<sub>2</sub>AlC (пр. гр. *P6<sub>3</sub>/mmc*,  $a = 3.058$ ,  $c = 13.652$  Å), TiH<sub>2</sub> (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$* ,  $a = 4.454$  Å), графита (пр. гр. *P6<sub>3</sub>/mmc*,  $a = 2.456$ ,  $c = 6.709$  Å). С использованием таблиц *FEFF* [16] получены соответствующие функции радиального распределения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены фурье-образы, полученные по данным EXAFS- и EXELFS-спектроскопии для титановой фольги, в сравнении с модельными расчетами. Форма и положение пиков показывают хорошее качественное и количественное (табл. 1) соответствие результатов, полученных с использованием как синхротронного, так электронного возбуждения. Наблюдается уширение экспериментального пика на рис. 1а, по сравнению с модельными расчетами, что может быть связано с дисперсией межатомных расстояний в результате тепловых колебаний атомов.

Анализ экспериментальных EXAFS-спектров гидрида титана показывает хорошее соответствие межатомного расстояния Ti–Ti модельным расчетам (рис. 2а). В EXAFS-спектроскопии атом водорода с единственным электроном не вносит заметный вклад в обратное рассеяние и, как следствие, отсутствуют межатомные расстояния, соответствующие Ti–H. Данная тенденция наблюдается как в модельных расчетах, так и при анализе экспериментальных спектров. Однако по сравнению с металлической титановой фольгой увеличиваются межатомные расстояния во всех координационных сферах. Это связано с тем, что водород с единственным электроном не вносит заметный вклад в обратное рассеяние, но проявляет себя как атом, расширяющий решетку. Однако узел решетки, занимаемый водородом, не может быть определен по расширению решетки. Таким образом, атом водорода, находясь между атомом, поглотившим рентгеновское излучение, и атомом-соседом, на котором рассеялся фотоэлектрон, будет изменять фазовый сдвиг и амплитуду (будет меняться длина химической связи и координационное число). Соответствующие изменения могут быть использованы для качественного определения содержания водорода.

Анализ EXELFS-спектров (рис. 2б) показывает, что кроме связей, относящихся к гидриду ти-

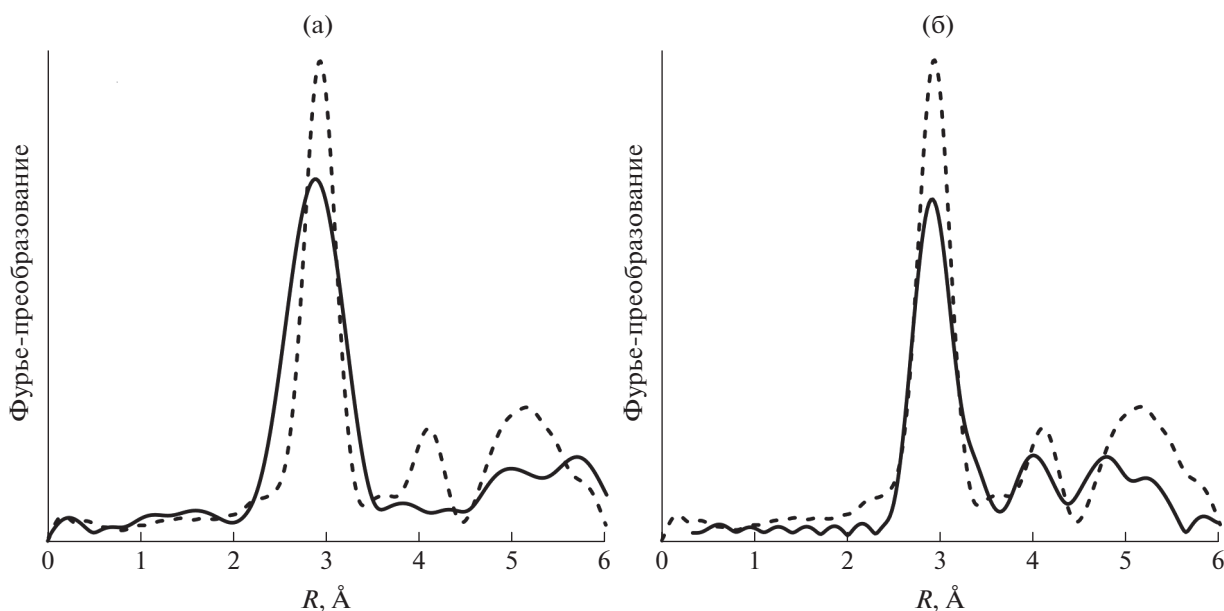


Рис. 1. Фурье-преобразование нормированных осциллирующих частей для титановой фольги по результатам расчета (штриховая линия) и экспериментальным данным (сплошная линия): а – EXAFS; б – EXELFS.

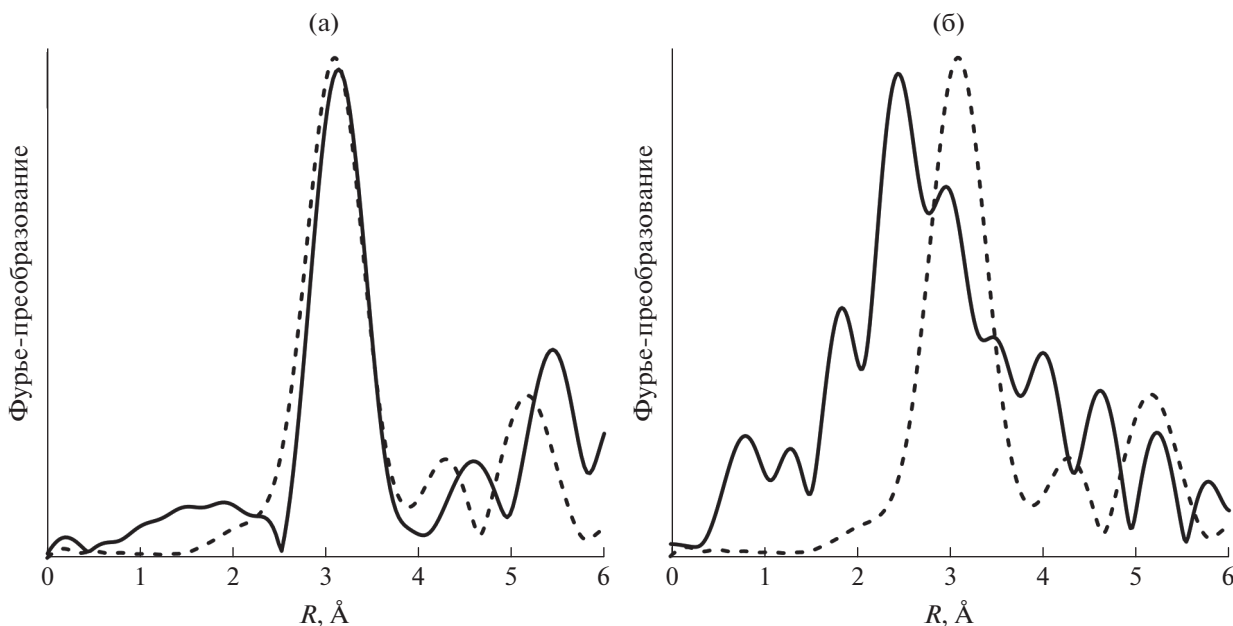
тана, присутствует связь Ti–O. Это может быть связано с глубиной анализа при электронном возбуждении, которая не превышала 5 нм, т.е. анализ проводился в пределах нескольких десятков атомных слоев. Благодаря естественной адсорбции кислорода на поверхности порошка  $\text{TiH}_2$  неизбежно образуются оксиды титана [17, 18]. Аналогичная картина окисления поверхностных слоев наблюдается и в случае порошка после механоак-

тивации (рис. 3б). Можно предположить, что отличия параметров локальной атомной структуры, определенных по экспериментальным данным и в результате соответствующих модельных расчетов, связаны с образованием нестехиометрических соединений титана, кислорода и водорода [19].

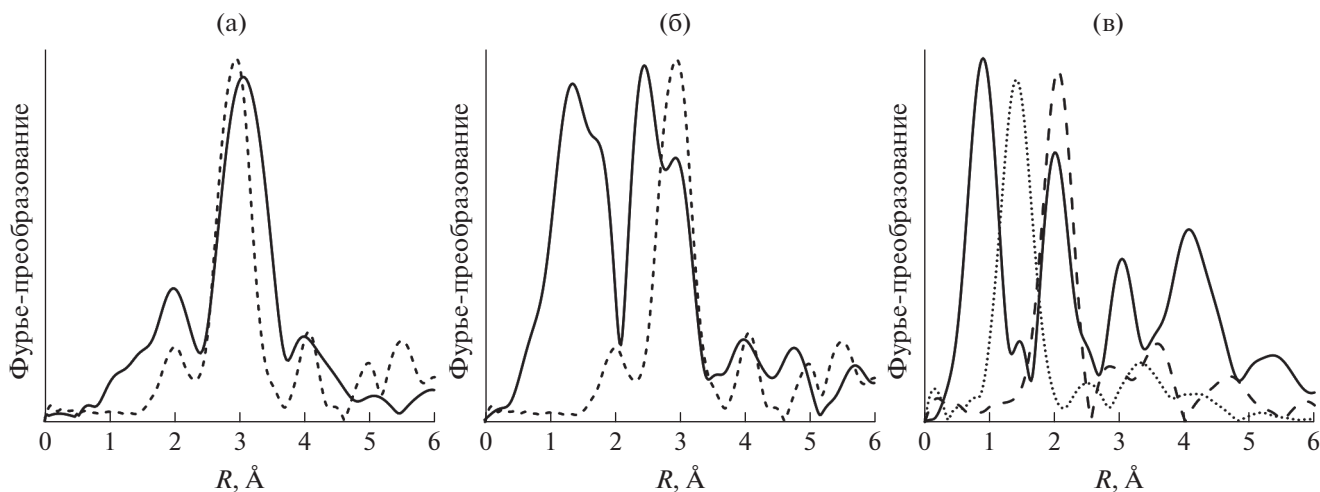
Анализ EXAFS-спектров порошка после механоактивации (рис. 3а) показывает межатомные расстояния, соответствующие парам атомов Ti–

Таблица 1. Модельные и экспериментальные значения параметров локального атомного окружения титана и углерода (длина химической связи  $R (\pm 0.10 \text{ \AA})$ , координационное число  $N (\pm 5\%)$ )

Образцы		$R, \text{ \AA}$			$N$		
		EXAFS	EXELFS	Модель	EXAFS	EXELFS	Модель
Ti	Ti–Ti	2.86	2.89	2.93	11.9	4.7	12.0
$\text{TiH}_2$	Ti–H/O	–	1.84	1.92	–	2.1	8.0
	Ti–Ti	3.13	2.96	3.15	11.8	8.9	12.0
Порошок после механоактивации	Ti–C/O	1.94	1.78	2.11	8.7	5.9	6.0
	Ti–Ti	2.95	2.94	3.07	2.2	1.7	6.0
	C–C (графит)	–	1.46	1.41	–	1.7	6.0
	C–Ti	–	2.02	2.05	–	5.1	6.0
	C–C	–	3.10	3.06	–	3.6	6.0
Порошок после отжига ( $\text{Ti}_2\text{AlC}$ )	Ti–C	2.15	1.90	2.11	3.2	8.3	6.0
	Ti–Ti	3.03	2.74	3.07	5.7	4.5	6.0
	Ti–Al	4.14	4.17	3.72	6.2	3.4	6.0
	C–C (графит)	–	1.44	1.41	–	5.9	6.0
	C–Ti	–	2.08	2.05	–	3.8	6.0
	C–C	–	3.22	3.06	–	2.4	6.0



**Рис. 2.** Фурье-преобразование нормированных осциллирующих частей для порошка гидрида титана по результатам расчета (штриховая линия) и экспериментальным данным (сплошная линия): а – EXAFS (с поправкой на фазовый сдвиг); б – EXELFS.



**Рис. 3.** Фурье-преобразование нормированных осциллирующих частей для порошка после механоактивации по результатам расчета для соединения  $Ti_2AlC$  (штриховая линия), графита (пунктирная линия) и экспериментальным данным (сплошная линия): а – EXAFS,  $K$ -край поглощения  $Ti$ ; б – EXELFS,  $M_{2,3}$ -край возбуждения  $Ti$ ; в – EXELFS,  $K$ -край возбуждения  $C$ .

$C$ ,  $Ti-Ti$  и  $Ti-Al$ . Отличия от соответствующего модельного расчета могут быть связаны с образованием частиц типа  $Ti-Al-C$  без образования химических связей между элементами в результате механоактивации [19].

Анализ EXELFS-спектров, полученных при возбуждении  $K$ -края поглощения углерода, также позволяет определять параметры связи  $Ti-C$ . Амплитуда обратного рассеяния, рассчитанная для процесса возбуждения атома титана, почти в два

раза меньше амплитуды, рассчитанной для атома углерода (рис. 4). То есть вклад в осциллирующую структуру спектров энергетических потерь электронов от рассеяния на атомах углерода будет больше, чем от рассеяния на атомах титана. Это объясняет некоторые различия результатов, полученных по экспериментальным EXELFS-спектрам за  $M_{2,3}$ -краем возбуждения титана и  $K$ -краем возбуждения углерода (табл. 1).

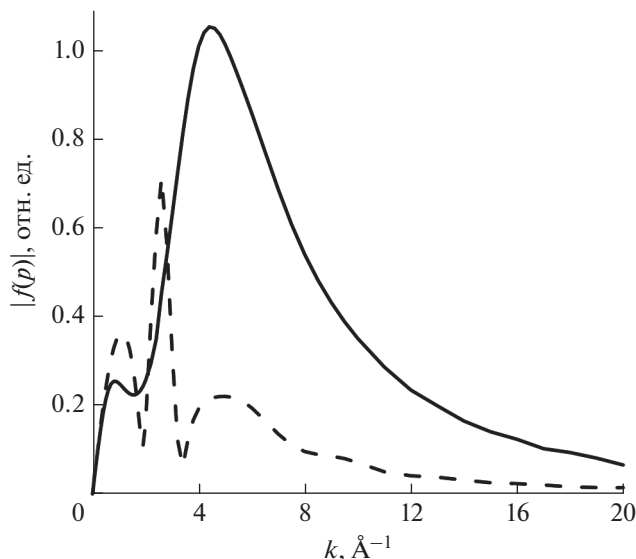


Рис. 4. Амплитуды обратного рассеяния для  $M_{2,3}$ -края возбуждения титана (штриховая линия) и  $K$ -края возбуждения углерода (сплошная линия).

Результат анализа EXELFS-спектров за  $K$ -краем возбуждения углерода представлен на рис. 3в в сравнении с модельными расчетами для графита и соединения  $Ti_2AlC$ . Наблюдается хорошее соответствие экспериментальных данных модельным расчетам. Можно отметить, что суперпозиция фурье-образов графита и  $Ti_2AlC$  описывает несимметричные пики, являющиеся суммой нескольких межатомных расстояний. Интенсивный пик в области  $1 \text{ \AA}$ , вероятно, является артефактом обработки экспериментальных данных и не имеет физического смысла.

В результате отжига механоактивированного порошка образуется соединение  $Ti_2AlC$ , что подтверждается хорошим соответствием параметров локальной атомной структуры, полученным по данным EXAFS и в результате модельных расчетов (рис. 5а, табл. 1). Анализ EXELFS-спектров за  $M_{2,3}$ -краем возбуждения титана также показывает хорошее соответствие модельным расчетам, однако сказывается окисление поверхности соединения  $Ti_2AlC$  [20, 21] и образование межатомных связей  $Ti-O$  длиной  $\sim 2 \text{ \AA}$  (рис. 5б). Анализ EXELFS-спектров за  $K$ -краем возбуждения углерода (рис. 5в) показал, что после термического воздействия происходит рост координационных чисел и появляется пик на расстоянии  $1.44 \text{ \AA}$ , который можно отнести к расстоянию  $C-C$  в графите. Это говорит о том, что в результате отжига порошка происходит графитизация углерода.

## ВЫВОДЫ

Проведено исследование локальной атомной структуры порошков титана, полученных методом механоактивации с последующим отжигом ( $Ti-Al-C$ ,  $Ti_2AlC$ ), и реперных образцов ( $Ti$ ,  $TiH_2$ ) с помощью EXAFS- и EXELFS-спектроскопии. Анализ локальной атомной структуры гидрида титана показал, что внедрение водорода расширяет кристаллическую решетку — увеличиваются межатомные расстояния во всех координационных сферах по сравнению с расстояниями в металлическом титане. Это изменение наблюдается в EXAFS- и EXELFS-спектрах. Установлено, что после механоактивации происходит уменьшение координационных чисел, что может указывать на образование многофазной системы. Дальнейший отжиг приводит к образованию соединения

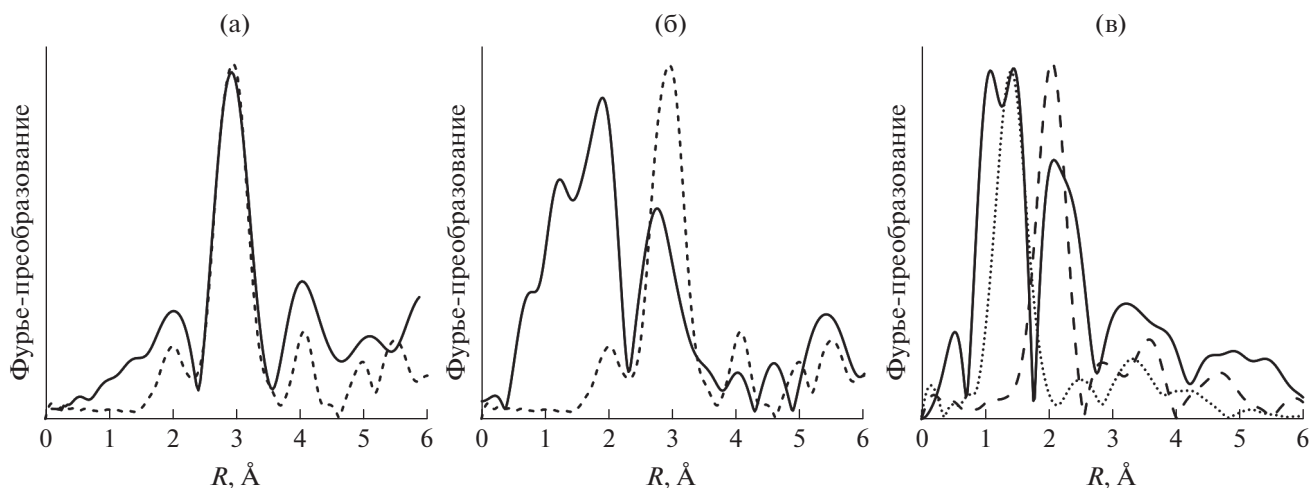


Рис. 5. Фурье-преобразование нормированных осциллирующих частей для порошка после отжига по результатам расчета для соединения  $Ti_2AlC$  (штриховая линия), графита (пунктирная линия) и экспериментальным данным (сплошная линия): а — EXAFS,  $K$ -край поглощения  $Ti$ ; б — EXELFS,  $M_{2,3}$ -край возбуждения  $Ti$ ; в — EXELFS,  $K$ -край возбуждения  $C$ .

Ti<sub>2</sub>AlC, что подтверждается результатами модельных расчетов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-263). Эксперименты проводились с использованием УНУ “Станция EXAFS спектроскопии”. Исследования выполняли с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН. В работе использовалось оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sokol M., Natu V., Kota S., Barsoum M.W. // Trends Chem. 2019. V. 1. № 2. P. 210. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.02.016>
2. Barsoum M.W. // Progress Solid State Chem. 2000. V. 28. № 1–4. P. 201. [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6)
3. Smialek J.L. // Metall. Mater. Trans. A. 2018. V. 49. № 3. P. 782. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4346-9>
4. Gonzalez-Julian J., Mauer G., Sebold D., Mack D.E., Vassen R. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 4. P. 2362. <https://doi.org/10.1111/jace.16935>
5. Wang Z., Ma G., Li Z. et al. // Corrosion Sci. 2021. V. 192. P. 109788. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109788>
6. Chirica I.M., Mirea A.G., Neatu S. et al. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. № 35. P. 19589. <https://doi.org/10.1039/D1TA04097A>
7. Sarwar J., Shrouf T., Srinivasa A. et al. // Sol. En. Mater. Sol. Cells. 2018. V. 182. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.03.018>
8. Lakhnik A.M., Kirian I.M., Rud A.D. // Int. J. Hydrogen En. 2022. V. 47. № 11. P. 7274. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.081>
9. Naguib M., Kurtoglu M., Presser V. et al. // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 37. P. 4248. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>
10. Magnuson M., Mattesini M. // Thin Solid Films. 2017. V. 621. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.005>
11. Bakieva O.R., Nemtsova O.M. // J. Electron Spectr. 2018. V. 222. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2017.10.004>
12. Бакиева О.Р., Немцова О.М., Сурнин Д.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 10. С. 53. <https://doi.org/10.7868/S0207352815060049>
13. Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Demakov S.L. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 273. P. 125114. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125114>
14. Кочубей Д.И. EXAFS-спектроскопия в катализе. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1992. 145 с.
15. Klementiev K.V. Code VIPER for Windows (freeware: [http://www.desy.de/\\_klmn/viper.html](http://www.desy.de/_klmn/viper.html)).
16. Rehr J.J. FEFF Project (<https://feff.phys.washington.edu/feffproject-feff.html>)
17. Wang C., Zhang Y., Wei Y. et al. // Powder Technol. 2016. V. 302. P. 423. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.09.005>
18. Novikova M.B., Ponomarenko A.M. // Metal Sci. Heat Treatment. 2008. V. 50. № 7–8. P. 355. <https://doi.org/10.1007/s11041-008-9072-x>
19. Аверкиев И.К., Бакиева О.Р. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 9. P. 73. <https://doi.org/10.31857/S1028096022050041>
20. Dahlgvist M., Alling B., Abrikosov I.A. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. № 2. P. 024111. <https://doi.org/10.1103/physrevb.81.024111>
21. Nelson J.R., Needs R.J., Pickard C.J. // Phys. Rev. Mater. 2021. V. 5. № 12. P. 123801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.123801>

## A Comprehensive Study of the Local Atomic Structure of Promising Ti-Containing Compounds

I. K. Averkiev<sup>1, \*</sup>, O. R. Bakieva<sup>1</sup>, V. V. Kriventsov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Udmurt Federal Research Center Ural Branch of the RAS, Izhevsk, 426008 Russia

<sup>2</sup>Borokov Institute of Catalysis Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: [averkiev1997@mail.ru](mailto:averkiev1997@mail.ru)

A comprehensive study of the local atomic structure of titanium compounds obtained by mechanical activation (Ti–Al–C, Ti<sub>2</sub>AlC) and reference samples (Ti, TiH<sub>2</sub>) using EXAFS and EXELFS spectroscopy has been carried out. An analysis of the local atomic structure of titanium hydride shows that the presence of hydrogen expands the crystal lattice and leads to a change in the parameters of the local atomic structure. This change is observed both in the EXAFS and EXELFS spectra. It is shown that after mechanical activation, the coordination numbers decrease, which may indicate the formation of a multiphase system. Further annealing leads to the formation of the Ti<sub>2</sub>AlC compound, which is confirmed by the results of model calculations.

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