

СИНТЕЗ ДВУМЕРНЫХ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МХЕН ФАЗ В СИСТЕМЕ Ti-C. МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

М.А. Лугинина, С.В. Коновалихин, Д.Ю. Ковалев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия,
*luginina@ism.ac.ru

Открытие графена положило начало целому направлению работ, связанному с попытками синтеза новых низко размерных двумерных материалов на основе оксидов, сульфидов, карбидов и нитридов металлов. Двумерные карбиды и нитриды переходных металлов, так называемые МХен фазы [1], получают химической обработкой прекурсоров – МАХ-фаз, представляющих собой тройные соединения с наноламинатной структурой [2]. В этих соединениях атомные слои Al(Si) чередуются со слоями из Me – C(N). Выборочное удаление Al(Si), путём кислотной обработки, приводит к образованию двумерных графеноподобных структур. Цель работы – получение, исследование структуры и моделирование двумерных низкоразмерных фаз в системе Ti–C на основе рентгеноструктурных исследований (РСИ).

Исходный прекурсор – МАХ-фаза Ti_3AlC_2 , был получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [3]. Порошок прекурсора, дисперсностью менее 63 мкм обрабатывался 10% раствором HF в течение 2, 4, 6, 10 часов при комнатной температуре (табл. 1). После химической обработки материал промывался в дистиллированной воде, подвергался центрифугированию и сушился.

РСИ проводилось на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматором на вторичном пучке и излучении Cu K α в угловом интервале $2\theta = 4^0 - 50^0$ с шагом съёмки $0,02^0$ и экспозицией 1 секунда.

Результаты РСИ показали, что наиболее выраженное изменение рентгенограмм происходит при 6 часах выдержки. Результаты энергодисперсионного анализа свидетельствуют об отсутствии Al в материале после химической обработки в течение этого времени. При более длительной кислотной обработке происходит полное растворение порошка прекурсора.

Рентгенограмма, полученного при 6-часовой выдержке материала (рис. 1), характеризуется наличием сильно уширенных линий, типичных для низкоразмерных структур. Причиной сильно уширенных линий могут являться несколько факторов: малый размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и дисперсия межплоскостных расстояний, связанная с составом. Величина ОКР, оцененная по формуле Шеррера,

составила 10–22 нм. Рентгенограмма является нетипичной для известных MXen фаз – $Ti_2C(F,OH)$ и $Ti_3C_2(F,OH)$ [1] и содержит ряд «лишних» не идентифицированных линий.

Анализ дифракционных данных позволил высказать предположение о том, что полученный материал содержит в своем составе две MXen фазы. Можно предположить, что состав синтезированного вещества отвечает формуле $Ti_nC_{n-1}F_y(OH)_z$ ($y+z=1$). Согласно [4] возможно образование нескольких видов кристаллов гексагональной сингонии (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$) с параметрами ячейки, лежащими в очень широком угловом диапазоне: $2.9 \leq a \leq 4.0 \text{ \AA}$ и $19.3 \leq c \leq 28.2 \text{ \AA}$. Соотношение y/z может варьироваться от 0.4 до 0.73. В кристаллах атомы занимают частные позиции с фиксированными кристаллографическими координатами: $Ti1 (2/3, 1/3, z)$, $Ti2 (0.0, 0.0, 0.0)$, $C(1/3, 2/3, z)$, $O(F) (0.0, 0.0, z)$. Небольшие различия (± 0.04) наблюдаются для координат z атомов $Ti1$, C , $O(F)$.

Таблица 1. Результаты травления МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .

МАХ-фаза	Среда и время выдержки	Результат РФА
Ti_3AlC_2	HF 10% 2 ч	Уменьшение интенсивностей линий Ti_3AlC_2 , появление на малых углах линии свидетельствующей о наличии нанокристаллической фазы
	HF 10% 4 ч	
	HF 10% 6 ч	Рост интенсивности линии нанокристаллической фазы
	HF 10% 10 ч	Уменьшение интенсивности всех линий

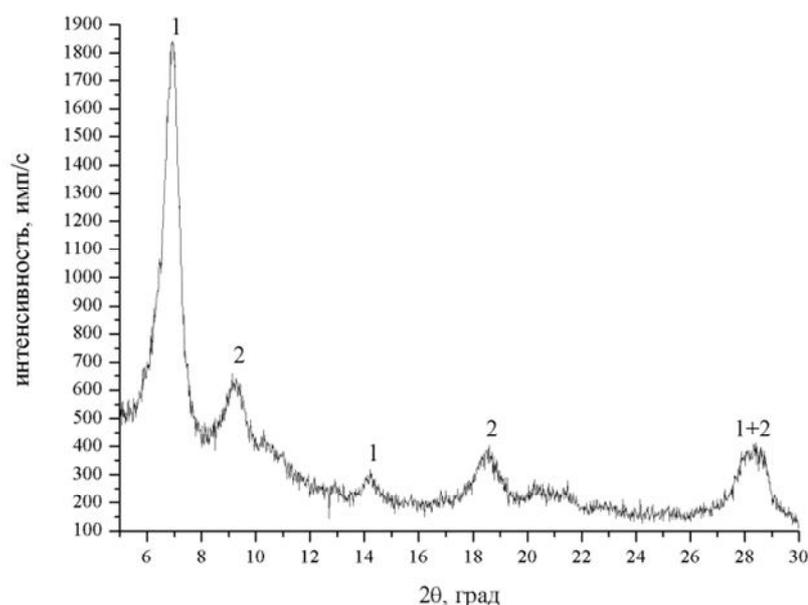


Рис. 1. Рентгенограмма материала после химической обработки фазы Ti_3AlC_2 . Цифрами показаны номера кристаллов, которым относятся дифракционные линии.

Определение параметров элементарной ячейки затруднено тем, что все фиксируемые дифракционные линии имеют индексы $00l$. В результате по экспериментальным данным определить параметр a элементарной ячейки невозможно. В [4] параметры ячейки установлены по данным изучения спектров синхротронного излучения. Авторам удалось определить угловые положения слабых отражений общего вида (hkl) . Использование результатов работы [4], а так же данных теоретического расчета [5] не позволило решить эту проблему. Поэтому был применен метод моделирования кристаллической структуры. Стоит обратить внимание на то, что параметр c ячейки изменялся очень сильно, по сравнению с исходным (табл. 2). Для кристаллов первой фазы был получен параметр c , отличающийся от данных работы [4] на 0.5 \AA , а для кристаллов второй фазы на 1 \AA . Отклонения параметра c позволяли предположить не менее значимые отклонения параметра a . В ходе моделирования были определены наименьшие значения параметров a , при которых в области углов $27 \leq 2\theta \leq 30^\circ$ обоих кристаллов появляются отражения 100, 101, 102 и 103 кристаллов. Такими параметрами оказались, $a = 3.40 \text{ \AA}$ для первого кристалла и $a = 3.50 \text{ \AA}$ для второго. Применение этих параметров ячейки в качестве исходных позволило уточнить параметры ячейки. С другой стороны отсутствие значимых по угловым положениям линий говорит о том, что структура кристаллов определяется строением слоев Ti–C. Взаимодействие слоев между собой слабо влияет на строение блоков Ti–C.

Уточнение параметров ячейки и определение количественного соотношения фаз было проведено методом Ритвельда по программе «Буревестник». Подгонка теоретических значений формы пиков к экспериментальной осуществлялось расчетом функции псевдо-Фойгта с варьированием соотношения приближений по Лоренцу и Гауссу. На последних этапах уточнялись координаты z атомов Ti1, C и O(F). Соотношение O/F = 0.5. Уточнение соотношения не проводилось, ввиду малого количества измеренных отражений. После аппроксимации профиля дифракционных линий было выделено два вида кристаллов, условно обозначенных 1 и 2 (рис. 1) и дающих наилучшее совпадение профиля экспериментальных и расчетных отражений с фактором сходимости $R=5.8\%$.

Основные кристаллографические параметры фаз 1 и 2 представлены в таблице 2. Сопоставление экспериментальной и теоретической рентгенограмм (рис. 2) показало, что продуктами реакций являются фазы 1 и 2 в соотношении 1:1. Распределение интенсивностей предполагает, что фаза 1 имеет состав $Ti_3C_2F_{0.75}(OH)_{0.25}$, а фаза 2 – $Ti_3C_2F_{0.5}(OH)_{0.5}$. Проведенные расчеты впервые позволили разделить позиции атомов O

и F. В [4] разделить позиции атомов не удалось. Расстояния Ti–O и Ti–F в кристаллах различаются. Последнее может привести к варьированию величины электростатического заряда на этих атомах. Близкий результат был получен при моделировании рентгенограммы смеси кристаллов 1 и 2 по программе MIXIPOL (рис. 3).

Таблица 2. Кристаллографические параметры фаз 1 и 2.

Параметр/кристалл	1	2	Ti ₃ AlC ₂
<i>a</i> , Å	3.619(1)	3.428(1)	3.072(3)
<i>c</i> , Å	25.27(1)	19.23(1)	18.73(2)
<i>V</i> , Å ³	287(1)	196(1)	153(1)
σ , %*	24	76	100
<i>z</i> (Ti1)	0.1050	0.1223	0.129
<i>z</i> (C)	0.0206	0.0601	0.0701
<i>z</i> (O)	0.1514	0.1784	-
<i>z</i> (F)	0.1733	0.1808	-
Ti1-C	2.99	2.31	2.09
Ti2-C	2.15	2.29	2.21
Ti1-O	2.40	2.27	-
Ti1-F	2.71	2.45	-
O-F	0.55	0.05	-

* Концентрация кристаллов в исследуемой смеси.

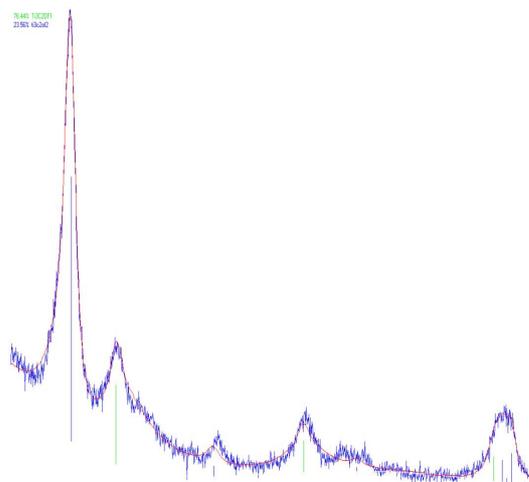


Рис. 2. Соответствие экспериментальной и теоретической рентгенограмм.

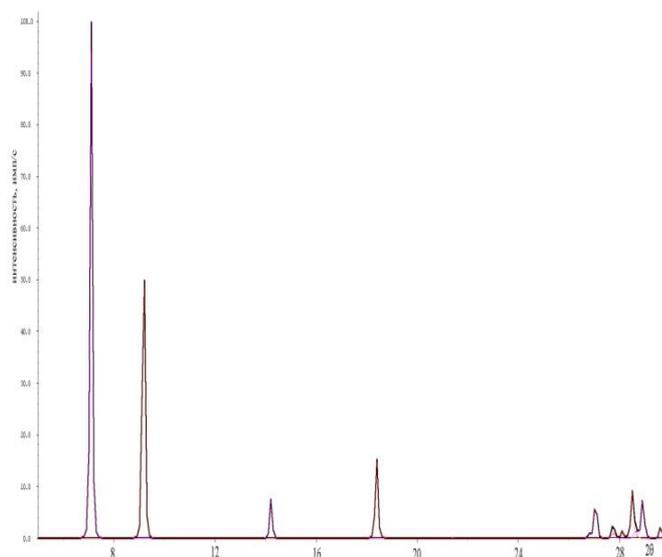


Рис. 3. Теоретическая рентгенограмма смеси фаз и расчетного профиля отражений смеси фаз в соотношении 1:3

Кристаллическая структура обеих фаз слоистая (рис. 4, 5). Связи Ti1–C в кристаллах 1 и 2 больше суммы ковалентных радиусов атомов на 0.21 и 0.9 Å соответственно. Удлинение связей Ti2–C фактически отсутствует. Последнее может говорить о различии строения Ti–C слоя в кристаллах 1 и 2. Еще больше различие расстояний Ti–F и Ti–O. Если в 1 атомы F и O расположены фактически в одной точке ячейки, то в кристалле 2 расстояние между ними увеличивается в 11 раз. Следствием последнего может быть разное зарядовое состояние элементов структур. Можно предполагать, что в кристалле 1 ионы OH^- и OF^- встроены в слой Ti–C. В кристалле 2 атом Ti1 отдален от атома C на расстояние, которое на 0.89 Å больше суммы ковалентных радиусов атомов Ti и C. Последнее дает основание считать, что в структуре при интеркаляции образовались менее объемные Ti–C слои, связанные со слоями $\text{Ti}(\text{OH})(\text{FH})$. Эта гипотеза подтверждается двумя экспериментальными факторами. Первое, уменьшением расстояний Ti2–C в кристалле 2, по сравнению с 1 (табл. 2), что может быть следствием перераспределения зарядов и порядков связей в слое. Второе, различием в ориентации Ti–C слоев относительно плоскости *ab* элементарной ячейки, угол между средней плоскостью слоя, состоящей из атомов Ti2 и C в кристалле 1 равен 90° , а в кристалле 2 – 67.3° .

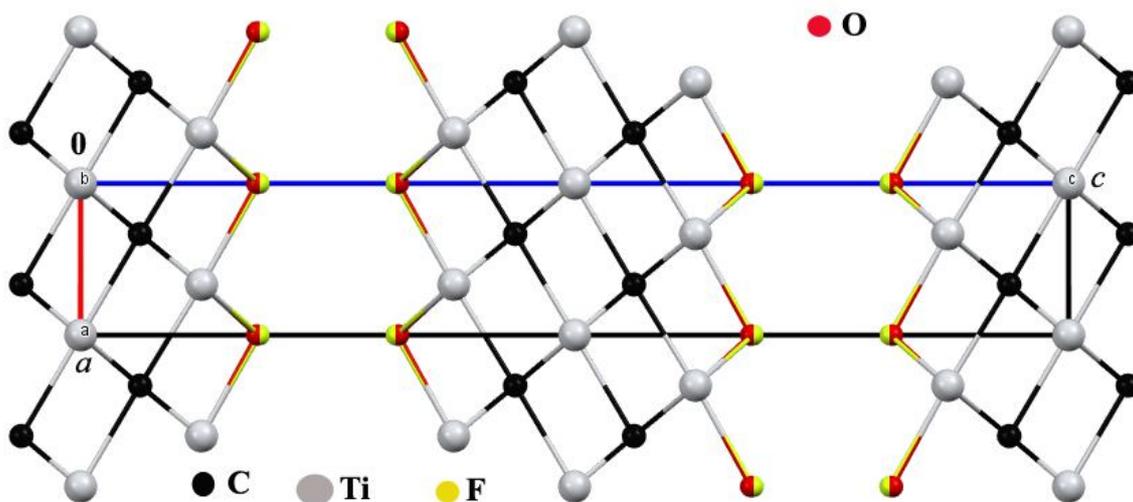


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры 1 на плоскость ac элементарной ячейки.

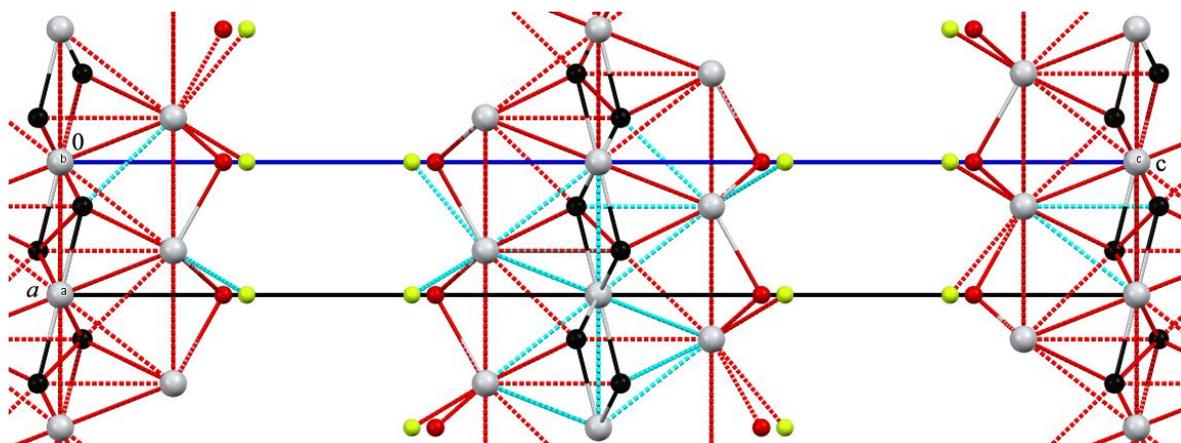


Рис. 5. Проекция кристаллической структуры 2 на плоскость ac элементарной ячейки. Пунктирными линиями обозначены расстояния между атомами, которые на 0.2 \AA больше суммы ковалентных радиусов, но существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов.

Методом химического травления прекурсора – МАХ-фазы получен материал, содержащий МХеп фазы $Ti_nC_{n-1}F_y(OH)_z$. Установлено, что оптимальным условием процесса является обработка прекурсора Ti_3AlC_2 10% раствором HF в течение 6 часов.

Рентгеноструктурный анализ показал, что материал содержит две МХеп фазы состава $Ti_3C_2F_y(OH)_z$, отличающихся различным структурным положением ионов F^- и $(OH)^-$. Установлены основные кристаллографические параметры синтезированных фаз.

Литература

[1] M. Naguib, V.N. Mochalin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Adv. Mater., 26, 7, (2014) 992-1005.

- [2] M.W. Barsoum, MAX Phases: Properties of Machinable Carbides and Nitrides, Wiley, VCH, 2013.
- [3] P.M. Bazhin, D.Yu. Kovalev, M.A. Luginina, O.A. Averichev. Inter. Jour. of SHS, 25, 1, (2016) 30-34.
- [4] Ch. Shi, M. Beidaghi, M. Naguib et al, Phys. Rev. Lett., 112, (2014) 125501-125505.
- [5] Q. Tang, Z. Zhou, P. Shen, J. Amer. Chem. Soc., 134, (2012) 16909-16913.