

УДК 54.07, 543.442.2, 535.34::535-34

Структурная диагностика функциональных наноматериалов с использованием рентгеновского синхротронного излучения

Н.Н. Трофимова^{1,2}, А.А. Велигжанин^{1,3}, В.Ю. Мурзин¹, А.А. Чернышов¹, Е.В. Храмов^{1,3},
В.Н. Заблуда⁴, И.С. Эдельман⁴, Ю.Л. Словохотов^{2,5}, Я.В. Зубавичус^{1,3,5}

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3

³Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700, Долгопрудный, Московская область, Институтский пер., 9

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л.В. Киренского СО Российской академии наук, 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38

⁵Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова, 28

E-mail: yzubav@gmail.com

Поступила в редакцию: 19.10.2012

Принята в печать: 06.02.2013

Представлена экспериментальная установка комплексной рентгеновской диагностики функциональных наноструктурированных материалов – станция «Структурное материаловедение», установленная на Курчатовском источнике синхротронного излучения. Дано описание ключевых конструктивных элементов станции. Исследовательские возможности станции продемонстрированы на примере «прозрачных магнитов» – стекловидных магнитных наночастиц, перспективных для дизайна устройств магнитооптического хранения информации и спинтроники.

STRUCTURAL DIAGNOSTICS OF FUNCTIONAL NANOMATERIALS USING X-RAY SYNCHROTRON RADIATION

An experimental facility devoted to complex X-ray diagnostics of functional nanomaterials, «Structural Materials Science» beamline installed at the Kurchatov Synchrotron Radiation centre, is presented. The description of beamline's key components is given. The research capabilities of the beamline are demonstrated with a case study of «transparent magnets», viz., glasses with magnetic nanoprecipitates, which are promising for the design of magneto-optical data storage and spintronics devices.

ВВЕДЕНИЕ

Рентгеновское синхротронное излучение [1], вырабатываемое накопительными кольцами – ускорителями легких заряженных частиц, предлагает уникально широкие возможности исследования атомного и электронного строения сложных атомарно-разупорядоченных и наноструктурированных материалов. В настоящее время в мире действует более 35 синхротронных центров, из которых два находятся в России: Сибирский центр синхротронного и термоядерного излучения (СЦСТИ, Институт ядерной физики им. Будкера, Новосибирск) и Курчатовский центр синхротронного излучения (КЦСИ, НИЦ «Курчатовский институт», Москва).

В данной статье подробно описана исследовательская установка «Структурное материаловедение» [2] КЦСИ, работающая в режиме коллективного пользования с 2004 года. Высокая интенсивность синхротронного источника обеспечивает возможность «быстрых» измерений на маленьких по размеру образцах. Доступный диапазон энергий фотонов покрывает область 5–30 кэВ. В штатном режиме на оборудовании станции реализованы следующие методы: порошковая рентгеновская дифрактометрия, рентгеновское малоугловое рассеяние (в том числе их модификации, основанные на использовании эффекта аномального рассеяния), рентгеноабсорбционная спектроскопия EXAFS/XANES, а также их комбинации. Эти методы дают взаимодополняющую структурную информацию об исследуемом объекте в интервале характерных размеров от 1 Å (межатомные рас-

стояния) до 100 нм (размеры областей неоднородности, частиц в матрице, пор). Образец в ходе исследования может находиться в особых условиях: температура (6–850 К) + газовая среда (вакуум, инертные газы, кислород, водород и т.д.), то есть для некоторых классов функциональных материалов возможны исследования в режиме *in situ*.

Основными объектами проводимых на данной установке исследований являются частично упорядоченные, некристаллические и нанокристаллические материалы из разных прикладных разделов физики и химии: наночастицы благородных металлов на дисперсных носителях (нефтехимические катализаторы), металл/полимерные композиты, сложные оксиды (ВТСП, сегнетоэлектрики, материалы с КМС, ионные проводники и пр.), металлоорганические комплексы 3d-металлов (фармакологические препараты, модели металлоцентров в энзимах и т.д.), соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) и актиноидов (в частности, матрицы для захоронения радиоактивных отходов) и др. В настоящей работе в качестве примера, демонстрирующего возможности установки, представлены результаты исследования ансамблей магнитных наночастиц, формирующихся в боратных стеклах в процессе термических обработок. Результаты более ранних структурных исследований подобных стекол описаны в статьях [3–5]. В частности, было показано, что основной нанокристаллической фазой, формирующейся в стеклообразной матрице в ходе термической обработки и отвечающей за магнитные свойства такого нанокompозита, является γ -Fe₂O₃, маггемит. Однако вопро-

сы о степени совершенства кристаллической структуры наночастиц, локальных характеристиках переходных и РЗЭ ионов и зависимости этих параметров от режима термообработки до настоящего времени оставались открытыми.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Станция СТМ установлена на канале 1.36 Курчатовского источника синхротронного излучения, который использует излучение из поворотного магнита электронного накопительного кольца «Сибирь-2» (параметры накопительного кольца: энергия электронов 2.5 ГэВ, средний ток 70 мА, длина орбиты 124 м, критическая энергия фотонного пучка СИ 7.1 кэВ, магнитное поле в поворотных магнитах 1.7 Тл) [6]. Оптическая схема станции и ее ключевые компоненты изображены на рис. 1.

Станция включает в себя следующие компоненты: монохроматор типа «монокристалл с вырезом» Si(111) и Si(220) на гониометрической головке с приводом на базе шагового двигателя (угловой шаг 1°); коллимационная система, состоящая из неподвижной щели, ограничивающей вертикальный размер пучка, а также двух комплектов автоматизированных 4-створчатых щелей; камера образца для исследований *in situ* (нагрев/охлаждение в контролируемой газовой среде); гелиевый криокулер замкнутого цикла (Sumitomo Heavy Industries, Япония); камера малоуглового рассеяния, автосамплер на базе линейных трансляторов (Standa, Рига, Латвия) для пакетных измерений спектров EXAFS в геометрии пропускания; комплект детекторов для реализации

различных методов и режимов измерения; TV-монитор для наблюдения за пучком и положением образца; система автоматизации эксперимента собственной разработки на базе операционной системы Windows, использующая различные интерфейсы обмена данными: КАМАК, RS-232, GPIB, USB, Ethernet.

На станции реализованы следующие режимы измерений:

1) Традиционная спектроскопия EXAFS в геометрии пропускания для образцов, концентрированных по исследуемому элементу, в стандартных условиях. Для измерений в пакетном режиме с автоматической сменой образца (например, в ночные смены) используется автосамплер на 9 образцов.

2) Спектроскопия EXAFS в геометрии пропускания в *in situ* камере. Образец может находиться в контролируемой газовой среде (вакуум, окислительная/восстановительная/инертная среда) при повышенной или пониженной температуре в интервале 5–800 К.

3) Спектроскопия EXAFS в режиме регистрации квантового выхода рентгеновской флуоресценции для образцов, разбавленных по исследуемому элементу. Минимальная детектируемая концентрация составляет приблизительно 0.01 масс. %.

4) Порошковая дифрактометрия в геометрии пропускания в стандартных условиях с использованием двумерного детектора ImagingPlate.

5) Порошковая дифрактометрия в геометрии отражения с фиксированным скользящим углом падения в стан-

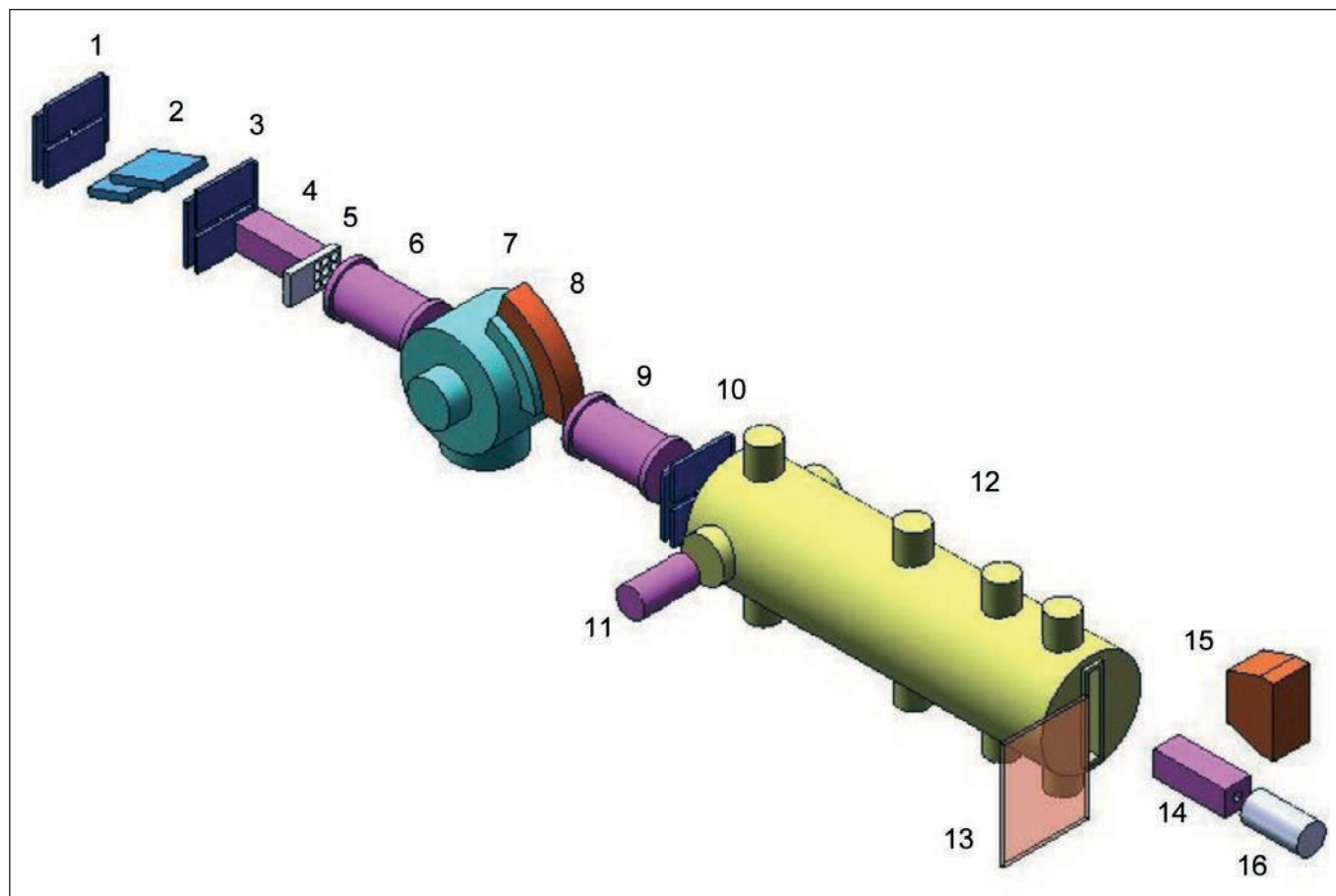


РИСУНОК 1 | Оптическая схема станции «Структурное материаловедение»: 1, 3, 10 – моторизованные коллиматоры, 2 – монохроматор; 4, 6, 9, 14 – ионизационные камеры; 5 – автосамплер, 7 – камера *in situ* исследований, 8 – изогнутый газовый детектор ИКДО, 11 – флуоресцентный детектор, 12 – камера малоуглового рассеяния, 13 – двумерный детектор Imaging Plate, 14 – линейный газовый детектор ЛКДО, 15 – монитор контроля положения образца

дартных условиях с использованием двумерного детектора ImagingPlate.

6) Порошковая дифрактометрия в геометрии пропускания в *in situ* камере. Образец может находиться в контролируемой газовой среде (вакуум, окислительная/восстановительная/инертная среда) при повышенной или пониженной температуре в интервале 5–800 К. Возможен режим «быстрых» измерений с временным разрешением несколько десятков секунд.

7) Рентгеновское малоугловое рассеяние в геометрии пропускания.

8) «Аномальные» (резонансные) модификации дифрактометрии и малоуглового рассеяния вблизи краев поглощения для выделения парциального вклада определенных элементов в образце.

ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Исследована серия стекол системы $K_2O-Al_2O_3-GeO_2-V_2O_5$, допированных одновременно оксидами железа Fe_2O_3 (3 масс. %) и диспрозия Dy_2O_3 (1.65 масс. %). Методика синтеза и термообработки стекол описана в [4]. Структурно охарактеризовано как исходное стекло (1.1), так и продукты его термической обработки в различных режимах: 2 ч при 600 °C (1.2), 16 часов при 560 °C (1.3) и 16 часов при 600 °C (1.4).

ПАРАМЕТРЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Рентгеновские дифрактограммы допированных стекол были сняты в геометрии пропускания с использованием двумерного детектора ImagingPlate. Длина волны падающего синхротронного излучения составляла $\lambda=0.696585\text{\AA}$, расстояние образец-детектор 100 мм, время экспозиции 20 мин.

Рентгеноабсорбционные спектры EXAFS/XANES на К-крае железа, а также L_3 -крае диспрозия были измерены в режиме регистрации выхода флуоресценции с использованием лавинного Si-диода (FMB Oxford). Спектры поликристаллических стандартов – $\gamma-Fe_2O_3$ и Dy_2O_3 были измерены в геометрии пропускания с использованием ионизационных камер. Для первичной обработки спектров и спектрального моделирования использовался программный пакет IFEFFIT [7], амплитуды и фазы рассеяния фотоэлектрона рассчитывались с помощью программы FEFF [8].

Анализ предпорогового пика проводился в соответствии с работой [9]: фон моделировался сплайн-функцией в программе XANDA [10], пик описывался суммой функций псевдо-Войта с 50 %-ным вкладом функции Гаусса. Для оценки вклада $\gamma-Fe_2O_3$ в общую интенсивность пики от образцов раскладывались на два компонента – фиксированный по положению и полуширине и уточняемый по всем трем параметрам (положение, полуширина, интенсивность). Фиксированный компонент соответствует $\gamma-Fe_2O_3$, значения полуширины и положения взяты из обработки стандарта. Полностью уточняемый компонент представляет собой вклад от четырехкоординированного атома Fe^{3+} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В дифрактограммах исследованных образцов (рис. 2) четко прослеживаются эффекты формирования нанокристаллических выделений маггемита в исходном аморфном стекле с увеличением температуры и продолжительности термообработки. При переходе от образца 1.2 к образцу 1.4 наблюдается увеличение как доли нанокристаллической фазы, выражающееся в относительном росте интенсивности узких дифракционных пиков относительно гало аморфной фазы,

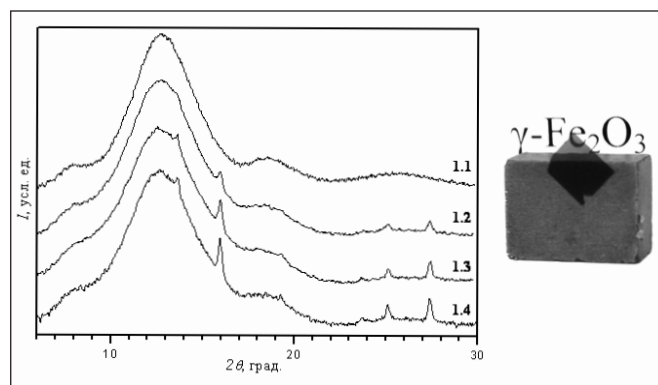


РИСУНОК 2 | Рентгеновские дифрактограммы исследованных стекол (слева). Справа приведена фотография образца стекла на магните

так и размеров кристаллитов. Размер кристаллитов маггемита для трех стекол, подвергнутых термообработке, увеличивается с 20 нм для образца 1.2 до 25 нм для образца 1.4. Интересно отметить, что данный рост размера кристаллита сопровождается некоторым уменьшением периода кубической решетки от 8.331 до 8.320 Å. Важным структурным параметром, характеризующим стекло с магнитными выделениями, по которому может проводиться оптимизация условий термического отжига, является доля атомов железа, перешедших из стеклообразной матрицы в магнитные наночастицы. Данную характеристику невозможно получить корректно только из дифракционных данных. Поэтому мы использовали результаты комплементарной методики – рентгеноабсорбционной спектроскопии.

На рис. 3 представлены спектры XANES К-края Fe для всех исследованных стекол и стандарта – кристаллического $\gamma-Fe_2O_3$. Спектры имеют характерную предпороговую особенность, соответствующую дипольно-запрещенному $1s \rightarrow 3d$ электронному переходу. Положение и интенсивность данного предкраевого пика чувствительны к степени окисления и симметрии окружения атома железа. В образцах, содержащих железо в степени окисления +3, $1s \rightarrow 3d$ -переход наблюдается в области 7113.5 эВ, что на 1.4 эВ выше соответствующего перехода в соединениях с Fe^{2+} [9, 11]. Минимальная интенсивность пика наблюдается при центросимметричной октаэдрической координации атома железа. С возникновением искажений в локальном окружении интенсивность предпороговой особенности увеличивается и достигает максимальных значений (20–35 % от высоты края) в случае нецентросимметричного тетраэдрического окружения [9, 11].

Положение пика электронного перехода $1s \rightarrow 3d$ у всех четырех образцов соответствует энергии 7114.7 ± 0.1 эВ, что свидетельствует о преобладании атомов железа в степени окисления +3. С увеличением времени и температуры отжига образцов интегральная интенсивность предкраевого пика уменьшается, а в общей форме края поглощения проявляется более богатая тонкая структура. Такие изменения спектров XANES связаны с частичным переходом атомов железа из четырехкоординированных позиций (преобладающих в гомогенном стекле) в шестикоординированные (характерные для кристаллической структуры $\gamma-Fe_2O_3$ [11]) и повышением степени дальнего порядка.

Детальный анализ точного положения, формы и интегральной интенсивности предпороговой особенности позволяет оценить соотношение атомов Fe в разных валентных состояниях и координационных окружениях [9, 12]. В стеклах атомы железа обычно имеют координацию, близкую к тетраэдрической [13]. На рис. 4 представлены результаты

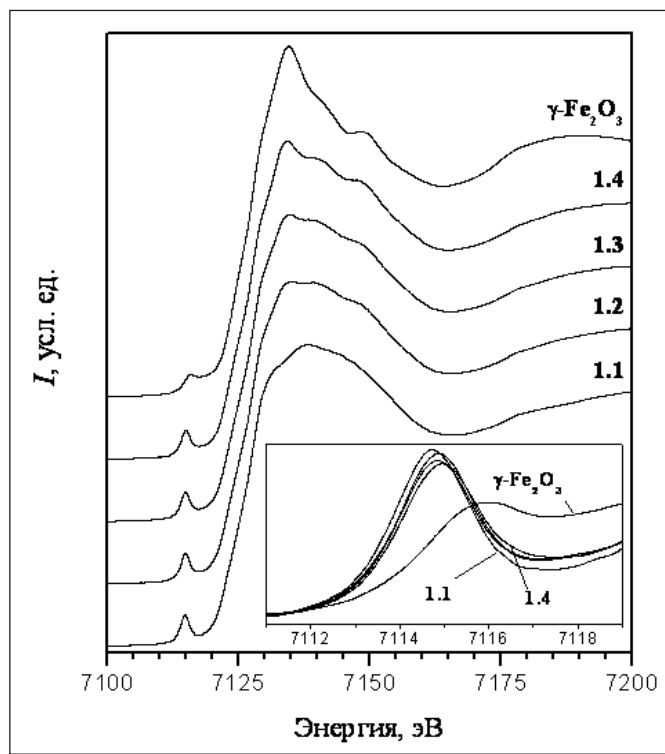


РИСУНОК 3 | Спектры XANES на К-крае железа для исследованной серии стекол и стандарта $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На врезке в увеличенном масштабе показана область предкраевого пика

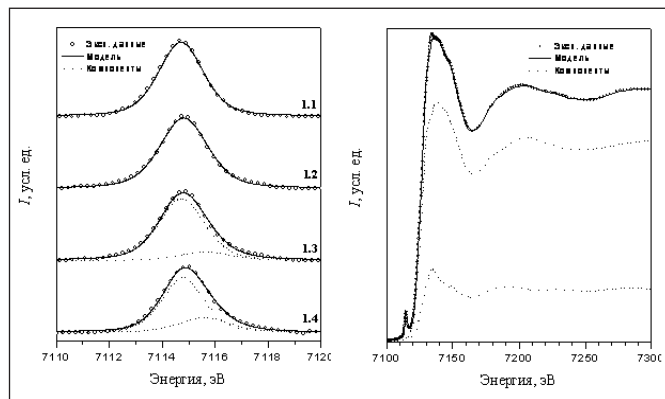


РИСУНОК 4 | Два подхода к оценке доли железа, перешедшего из стекла в магнитные наночастицы: анализ профиля предкраевого резонанса (слева) и моделирование всей области XANES линейной комбинацией стандартов (справа)

ТАБЛИЦА 1 | Результаты анализа профиля предкраевого пика $1s \rightarrow 3d$ в спектрах XANES К-края железа

Образец	Положение, эВ	Полная ширина на половине высоты, эВ	Интегральная интенсивность, усл. ед.	Вклады компонент, усл. ед.	Доля $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, %*
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	7115.6 7117.5	2.3	0.152	0.124 0.024	100 (100)
1.1	7114.7	2.0	0.248	0.248	0 (0)
1.2	7114.8	2.1	0.251	0.251	0 (13)
1.3	7114.7 7115.6	2.0 2.3	0.244	0.210 0.033	20 (21)
1.4	7114.8 7115.6	1.8 2.3	0.228	0.171 0.056	40 (37)

* Значения в скобках получены из моделирования всего спектра XANES линейной комбинацией спектра исходного стекла 1.1 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

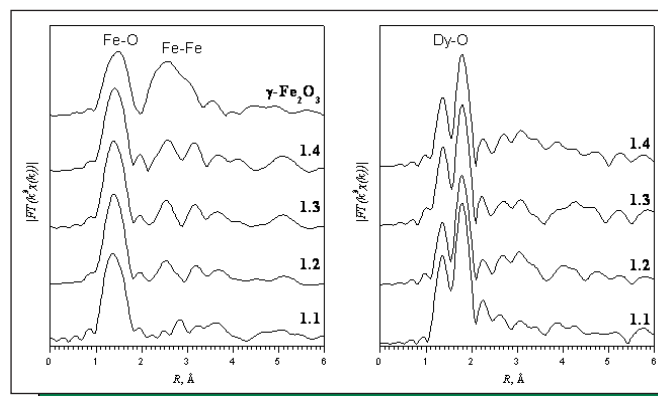


РИСУНОК 5 | Фурье-трансформанты спектров EXAFS на К-крае железа (слева) и L_3 -крае диспрозия (справа) для исследованной серии стекол

анализа профиля предкраевого пика после вычитания гладкого фона. Предкраевой пик стандарта кристаллического маггемита имеет две составляющие: с энергиями 7115.6 эВ и 7117.5 эВ с соотношением интегральных интенсивностей 6:1. Для всех исследованных образцов стекол вклад последнего компонента оказался пренебрежимо малым. Из дифрактограмм (рис. 2) видно, что образец 1.1 полностью аморфен, а в образце 1.2 присутствует небольшое количество нанокристаллической фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Однако разделение предпорогового пика в образце 1.2 на две составляющие приводило к нулевому вкладу «маггемитного» железа. Надежно спектральный вклад маггемита в профиль предпика регистрируется для образцов 1.3 и 1.4, результаты проведенного анализа сведены в табл. 1.

Если предположить линейность изменения интенсивности предпика при изменении доли атомов железа, входящих в нанокристаллическую фазу маггемита, то в образце 1.3 доля маггемита составляет 20 %, а в образце 1.4 – 40 %.

Моделирование всего спектра XANES линейной комбинацией спектров исходного стекла 1.1 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ дает близкие оценки доли маггемита для образцов 1.3 и 1.4, но позволяет выделить ненулевой вклад и для образца 1.2 (табл. 1).

Из фурье-трансформант спектров EXAFS (рис. 5) видно, что в исходном стекле в локальном окружении атомов железа четко проявляется лишь первая координационная сфера Fe-O, что характерно для аморфных материалов без дальнего порядка. С увеличением времени и температуры обработки постепенно начинает проявляться вторая координационная сфера, соответствующая расстояниям Fe...Fe в структуре

ТАБЛИЦА 2 | Параметры локального окружения атомов железа в термически обработанных стеклах по данным EXAFS К-края железа

Образец	$R_{\text{Fe-O}}, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	N	R_{Γ}	$R_{\text{Fe-Fe}}, \text{Å}$	N	$R_{\text{Fe-Fe}}, \text{Å}$	N
1.1	1.87 (1)	0.004(1)	4.3(7)	0.0001				
1.2	1.87 (1)	0.004(2)	4.1(5)	0.00007				
1.3	1.87 (1)	0.004(1)	4.2(5)	0.00007 0.00019*	2.97(2)	0.8(2)		
1.4	1.88 (1)	0.004(1)	4.1(5)	0.00008 0.00020*	2.97(3)	1.2(2)	3.46(7)	1.5(5)

*R-фактор для структурной модели с учетом второй координационной сферы.

маггемита. В табл. 2 приведены результаты количественного анализа фурье-трансформант.

В отличие от спектров К-края железа, в фурье-трансформантах EXAFS-спектров L₃-края диспрозия значимых отличий не выявлено (рис. 5), что на данном этапе не позволяет сделать заключение о влиянии редкоземельных катионов на структуру и магнитные свойства нанокристаллических выделений.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в данной работе продемонстрирована эффективность комбинированного использования рентгеновских синхротронных методик — дифракции и рентгеноабсорбционной спектроскопии — для определения функцио-

нальнозначимых структурных характеристик материалов. Для оптических прозрачных магнитов на базе стеклообразных матриц с выделениями нанокристаллического маггемита определены ключевые структурные характеристики магнитных наночастиц как функции параметров термической обработки. Полученные результаты открывают перспективы целенаправленной оптимизации технологических условий получения для повышения функциональных характеристик данного класса материалов. ■

Работа поддержана грантами РФФИ № 11-02-00972 и № 12-02-33139. Центр коллективного пользования «Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий» финансируется в рамках государственного контракта № 16.552.11.7003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zubavichus Y.V., Slovochotov Yu.L. // Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях. Усп. хим. 2001. Т. 70. С. 429–463.
2. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95–98.
3. Иванова О.С., Эдельман И.С., Иванцов Р.Д., Заблуда В.Н., Степанов С.А., Жарков С.М., Зеер Г.М., Zubavichus Y.V., Велигжанин А.А. // Магнитооптика и магнитное упорядочение в наночастицах ферритов в стекле, допированном железом и редкими землями. Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. С. 749–751.
4. Edelman I., Ivanova O., Ivantsov R., Petrakovskaya E., Velikanov D., Zablude V., Hennet L., Thiaudière D., Saboungi M.-L., Zubavichus Y., Stepanov S., Zaikovskii V., Artemenko A., Kliava J. // Nanoparticle-containing glasses co-doped with transition and rare earth elements: comparative studies of transparent magnets. Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci Technol B. 2012. V. 53. P. 37–44.
5. Edelman I., Ivanova O., Ivantsov R., Velikanov D., Zablude V., Zubavichus Y., Veligzhanin A., Artemenko A., Curély J., Kliava J. // Magnetic properties and morphology of nanoparticles formed in glasses co-doped with iron and rare earth elements. J. Appl. Phys. 2012. In press.
6. Korchuganov V., Blokhov M., Kovalchuk M., Krylov Yu., Kvardakov V., Moseiko L., Moseiko N., Novikov V., Zheludeva S., Odintsov D., Rezvov V., Ushkov V., Valentinov A., Vernov A., Yudin L., Yupinov Yu. // The status-2004 of the Kurchatov center of SR. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2005. V. 543. P. 14–18.
7. Ravel B., Newville M. // ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. J. Synchrotron Rad. 2005. V. 12. P. 537–541.
8. Ankudinov A.L., Rehr J.J. // Relativistic Spin-dependent X-ray Absorption Theory. Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. R1712–R1716.
9. Wilke M., Farges F., Petit P., Brown G., Martin F. // Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. J. Am. Mineral. 2001. V.86. P. 714–730.
10. Klementiev K.V. // XANES dactyloscope for Windows. [Электронный ресурс] <http://www.cells.es/Beamlines/CLAESS/software/xanda.html>.
11. Waychunas G., Apter M., Brown G. // X-Ray K-Edge Absorption Spectra of Fe Minerals and Model Compounds: Near-Edge Structure. J. Phys Chem. Minerals. 1983. V. 10. P. 1–9.
12. Cottrell E., Kelley K., Lanzirotti A., Fischer R. // High-precision determination of iron oxidation state in silicate glasses using XANES. J. Chem. Geol. 2009. V. 268. P. 167–179.
13. Giuli G., Paris E., Hess K., Dingwell D., Cicconi M., Eeckhout S., Fehr K., Valenti P. // XAS determination of the Fe local environment and oxidation state in phonolite glasses. J. Am. Mineral. 2011. V.96. P. 631–636.