

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Новосибирский национальный
исследовательский государственный университет»

XXI ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «РЕНТГЕНОВСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ»

Программа и сборник тезисов докладов

7-11 октября 2013 года

Новосибирск, 2013

УДК 535.3

Программа и тезисы докладов XXI Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» / Ответственный за выпуск А.В. Окотруб. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2013 124 с.

ISBN 978-5-901688-28-1

XXI Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» является очередной в цикле Всероссийских конференций, посвященных применению и развитию рентгеновских и электронных методов исследования новых химических соединений и перспективных материалов. Последние конференции проходили в 2007 году на базе Ижевского Физико-технического института УрО РАН и в 2010 году в Новосибирском научном центре (РЭСХС-20).

Организаторы конференции:

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Институт катклиза им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирский государственный университет

Программный комитет:

Мазалов Л.Н., д.ф.-м.н., профессор, ИНХ СО РАН, Новосибирск – председатель
Окотруб А.В., д.ф.-м.н., профессор, ИНХ СО РАН, Новосибирск – со-председатель
Боронин А.И., д.х.н., профессор, ИНХ СО РАН, Новосибирск – со-председатель
Адамчук В.К., д.ф.-м.н., СПбГУ, С-Петербург
Бухтияров В.И., член-корр. РАН, ИК СО РАН, Новосибирск
Виноградов А.С., д.ф.-м.н., СПбГУ, С-Петербург
Вовна В.И., д.х.н., ДВФУ, Владивосток
Домашевская Э.П., д.ф.-м.н., ВГУ, Воронеж
Кочубей Д.И., д.ф.-м.н., ИК СО РАН, Новосибирск
Кочур А.Г., д.ф.-м.н., РГУПС, Ростов-на-Дону
Кулипанов Г.Н., академик РАН, ИЯФ СО РАН, Новосибирск
Курмаев Э.З., д.ф.-м.н., ИФМ УрО РАН, Екатеринбург
Молодцов С.Л., проф., директор по науке Европейского рентгеновского ЛСЭ
Солдатов А.В., д.ф.-м.н., Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
Сухоруков В.Л., д.ф.-м.н., РГУПС, Ростов-на-Дону
Тетерин Ю.А., д.ф.-м.н., РНЦ «Курчатовский институт», Москва
Трапезников В.А., д.т.н., ФТИ УрО РАН, Ижевск
Федин В.П., член-корр. РАН, ИНХ РАН, Новосибирск
Шабанова И.Н., д.ф.-м.н., ФТИ УрО РАН, Ижевск

ПРОГРАММА

	7 октября <i>понедельник</i>	8 октября <i>вторник</i>	9 октября <i>среда</i>	10 октября <i>четверг</i>	11 октября <i>пятница</i>	
9:20-10:00	<i>Регистрация</i>	Виноградов А.С.	Галахов В.Р.	Вовна В.И.	<i>Закрытие Круглый стол</i>	
10:00-10:20		Курмаев Э.З.	Домашевская Э.П.	Булужева Л.Г.		
10:20-10:40			Валеев Р.Г.	Несов С.Н.		
10:40-11:00		Кочубей Д.И.	Осьмушко И.С.	Карнаух Н.В.		
11:00-11:20	<i>Кофе-перерыв</i>					
11:20- 11:40	<i>Регистрация</i>	Сухарина Г.Б.	Филатова Е.О.	Кузнецова Т.В.	<i>Экскурсии в ИНХ СО РАН, ИК СО РАН ИФП СО РАН</i>	
11:40-12:00		Козинкин А.В.	Асанова Т.И.	Терещенко О.Е.		
12:00-12:20		Конашук А.С.	Маратканова А.Н.	Михлин Ю.Л.		
12:20-12:40		Каичев В.В.	Окотруб А.В.	Кеслер В.Г.		
12:40-14:00	<i>Обед</i>					
14:00-14:20	<i>Открытие</i>	Презентация спонсоров	Презентация спонсоров	Презентация спонсоров Сиротина А.П.		
14:20-14:40	Щукарев А.В.	Зубавичус Я.В.	Землянов Д.Ю.	Турищев С.Ю.		
14:40-15:00						
15:00-15:20	Мазалов Л.Н.	Кравцова А.Н.	Асанов И.П.	Кочур А.Г.		
15:20-15:40	Терехов В.А.	Авакян Л.А.	Чаусов Ф.Ф.	Гончаров В.Б.		
15:40-16:00	Гребенников В.И.	Эренбург С.Б.	Корусенко П.М.	Крючкова Н.А.		
16:00-16:20	<i>Кофе-перерыв</i>					
16:20-16:40	Яшина Л.В.	Стендовая сессия 1	Стендовая сессия 2	16:20-16:45 Гуляев Р.В.		
16:40-17:00	Холзаков А.В.			16:35-16:50 Волюхов А.А.		
17:00-17:20	Калинкин А.В.	Выставка Спонсоров	Выставка спонсоров	16:50-17:05 Овчаренко Р.И.		
17:20-17:40	Яловега Г.Э.			17:05-17:20 Каныгин М.А.		
17:40-18:00	Власенко В.Г.			17:20-17:35 Стадниченко А.И. 17:35-17:50 Сараев А.А.		
	<i>Фуршет</i>			<i>Банкет</i>		

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА

7 ОКТЯБРЯ

- 9:00-14.005 **Регистрация**
- 14.00-14.20 **Открытие конференции**
Мазалов Л.Н.
Вступительное слово
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск
Представитель Генерального спонсора конференции
Приветственное слово
INTERTECH Corporation
Пленарная лекция
- 14.20-15.00 **Щукарёв А.В.**
Криогенная рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия: Возможности и применения
Department of Medical Biochemistry and Biophysics, Umea University, Umea, Sweden
Устные доклады
- 15.00-15.20 **Мазалов Л.Н.**
Рентгеноэлектронное и рентгеноспектральное изучение электронного строения и распределения электронной плотности в свободных и координированных радикалах
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- 15.20-15.40 **Терехов В.А.**
Аномальные эффекты в спектрах XANES структур с наноразмерными неоднородностями
ФГБОУ ВПО "Воронежский Государственный Университет", Воронеж
- 15.40-16.00 **Гребенников В.И.**
Резонансная фотоэмиссия и магнитный круговой дихроизм в сплавах гейслера
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
- 16.20-16.40 **Яшина Л.В.**
Формирование гетерограницы «3D-металл-топологический диэлектрик»
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
- 16.40-17.00 **Холзаков А.В.**
Изменение состава поверхностных слоев 3D сплавов в жидком состоянии при изотермических выдержках
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск
- 17.00-17.20 **Калинкин А.В.**
Исследование модельных катализаторов и полупроводниковых материалов методом РФЭС с использованием вакуумного источника NO₂
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- 17.20-17.40 **Яловега Г.Э.**
Исследование образования химической связи С-Н в Н-ОУНТ спектроскопическими методами
Южный федеральный университет, Ростов на Дону
- 17.40-18.00 **Власенко В.Г.**
Локальное атомное строение комплексов меди и никеля с 2-тозиламинобензаль-2/-амино-5/-хлортиофенолом
НИИ физики Южного федерального университета, Ростов на Дону

8 ОКТЯБРЯ

Пленарные лекции

9.20-10.00 **Виноградов А.С.**
Возможности мягкой рентгеновской абсорбционной спектроскопии для характеристики атомного и электронного строения 2D-наноструктур
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

10.00-10.40 **Курмаев Э.З.**
Рентгеновские спектры и электронная структура перспективных функциональных материалов
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

Устные доклады

10.40-11.00 **Кочубей Д.И.**
Металлические катализаторы с пониженной электронной плотностью по данным EXAFS и РФЭС спектроскопии
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

11.20-11.40 **Сухарина Г.Б.**
Рентгеноспектральное исследование динамики атомной структуры новых наноструктурированных материалов для возобновляемых источников тока на основе нанокомпозита в цикле зарядка-разрядка
Южный федеральный университет, Ростов на Дону

11.40-12.00 **Козинкин А.В.**
Возможности рентгеновской спектроскопии для исследования электронного и атомного строения биметаллических наночастиц
Южный федеральный университет НИИ физики, Ростов на Дону

12.00-12.20 **Конашук А.С.**
Химическая связь атомов углерода в окси-карбидах кремния: Изучение с помощью рентгеновской спектроскопии отражения
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

12.20-12.40 **Каичев В.В.**
Особенности применения метода РФЭС для изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Презентация спонсоров

14.00-14.20 **Выступление представителя Генерального спонсора конференции INTERTECH Corp.**
Mannsberger M.
A multi-technique approach to the characterization of polymer-based samples
Thermo Fisher Scientific, Vienna, Austria

Пленарная лекция

14.20-15.00 **Зубавичус Я.В.**
Исследование молекулярной структуры координационных соединений методом рентгеноабсорбционной спектроскопии XAFS: Последние результаты и новые подходы к анализу экспериментальных данных
РНИЦ «Курчатовский институт», Москва

Устные доклады

- 15.00-15.20 **Кравцова А.Н.**
Рентгеновская спектроскопия поглощения в ближней к краю области для исследования геологических материалов
Южный федеральный университет, Ростов на Дону
- 15.20-15.40 **Авакян Л.А.**
Изучение комнатнотемпературного ферромагнетика основанного на фталоцианине никеля
Южный федеральный университет, Ростов на Дону
- 15.40-16.00 **Эренбург С.Б.**
Микроструктура GaN/AlN многослойных квантовых ям и Ge/Si квантовых колец по данным EXAFS спектроскопии
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

16.20-18.00

Стендовая сессия 1

Выставка спонсоров

9 ОКТЯБРЯ

Пленарная лекция

9.20-10.00

Галахов В.Р.

Рентгеновская спектроскопия капсулированных в углерод наночастиц железа и никеля

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

Устные доклады

10.00-10.20

Домашевская Э.П.

XPS и XANES исследования межатомных взаимодействий в многослойных наноструктурах $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$

ФГБОУ ВПО "Воронежский Государственный Университет", Воронеж

10.20-10.40

Валеев Р.Г.

Применение методов рентгеновской и электронной спектроскопии для исследования наноструктур полупроводников в матрицах пористого оксида алюминия

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

10.40-11.00

Осьмушко И.С.

Исследование строения $\text{Cr}(\text{Asac})_3$ и некоторых его γ -замещённых методами ФЭС и ТФП

Дальневосточный Федеральный Университет, Владивосток

11.20-11.40

Филатова Е.О.

Изучение фазового химического состава многослойных структур методами рентгеновской рефлектометрии и фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

11.40-12.00

Асанова Т.И.

Рентгеноспектральное исследование процессов термического разложения двойных комплексных солей типа $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{MCl}_6]$

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

12.00-12.20

Маратканова А.Н.

Анализ структуры поверхности и объема механосинтезированных наполнителей для магнитодиэлектрических композитов

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

12.20-12.40

Окотруб А.В.

Рентгеноспектральное исследование поверхности алмаза при высокотемпературном отжиге

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Презентации спонсоров

14.00-14.10

**Выступление представителя Официального Спонсора конференции
VACOM Vakuum Komponenten & Messtechnik GmbH**

Янке С.

14.00-14.20

**Выступление представителя Спонсора конференции Техноинфо
Лимитед**

Бредихин И.С.

Пленарная лекция

- 14.20-15.00 **Zemlyanov D.Yu.**
Applications of X-ray photoelectron spectroscopy for biologically related and organic materials
Purdue University/Birck Nanotechnology Center, West Lafayette, IN, USA

Устные доклады

- 15.00-15.20 **Асанов И.П.**
РФЭС и XANES исследование фторированного графита
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- 15.20-15.40 **Чаусов Ф.Ф.**
Синтез и структура нового ингибитора коррозии–тетранатрий нитрилотрисметилефосфонатоцинката тридекагидрата
 $\text{Na}_4 [\text{Zn N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
ГОУ ВПО Удмуртский государственный университет, Ижевск
- 15.40-16.00 **Корусенко П.М.**
Трансформация электронной структуры МУНТ при воздействии импульсных ионных пучков
Учреждение Российской академии наук Омский научный центр Сибирского отделения РАН, Омск

16.20-18.00

Стендовая сессия 2

Выставка спонсоров

10 ОКТЯБРЯ

Пленарная лекция

9.20-10.00

Вовна В.И.

Исследование валентных электронных уровней комплексных соединений методами УФЭС, РФЭС и ТФП
Дальневосточный Федеральный Университет, Владивосток

Устные доклады

10.00-10.20

Булужева Л.Г.

Химическое состояние брома в углеродных наноматериалах
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

10.20-10.40

Несов С.Н.

Синхротронные исследования процессов, инициированных высоковакуумным отжигом в слоях композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$
Учреждение Российской академии наук Омский научный центр Сибирского отделения РАН, Омск

10.40-11.00

Карнаух Н.В.

Использование метода функционала плотности в расчётах ширины запрещённой зоны в полупроводниках на примере SnO_2
Вологодский государственный технический университет, Вологда

11.20-11.40

Кузнецова Т.В.

ARPES спектроскопия p - n перехода в топологических изоляторах
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

11.40-12.00

Терещенко О.Е.

Спиновая поляризация в поверхностных состояниях топологических изоляторов
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск

12.00-12.20

Михлин Ю.Л.

Изучение методами РФЭС, XAFS, СХПЭЭ изменений состава и электронного строения поверхности сульфидов металлов в химических реакциях
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

12.20-12.40

Кеслер В.Г.

Формирование гетерограницы РТ/КРТ и плазменный оксид/КРТ: Исследования методом РФЭС *in situ*
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск

Презентации спонсоров

14.00-14.10

Выступление представителя Спонсора ООО “Системы для Микроскопии и Анализа”

Betz W.

Comparative study of C_{60} and gas cluster ion sputtering in XPS depth profiling for thin film analysis
Physical Electronics, Chanhassen, Minnesota, USA

14.10-14.20

Сиротина А.П.

Изменение структуры и химического состояния новых электронных материалов в зависимости от параметров ионного травления
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Пленарная лекция

- 14.20-15.00 **Турищев С.Ю.**
Синхротронные исследования XANES наноразмерных структур на основе кремния
Воронежский государственный университет, Воронеж

Устные доклады

- 15.00-15.20 **Кочур А.Г.**
Исследование валентного состояния ионов переходных металлов в сложных оксидах методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии
Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов на Дону
- 15.20-15.40 **Гончаров В.Б.**
Строение нанесенных Ag, Pd и Pd-Ag стеклотканых катализаторов, синтезированных методом СВС по данным РФЭС, EXAFS, СЭМ и РФА СИ спектроскопии
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- 15.40-16.00 **Крючкова Н.А.**
РФЭС, РЭС и квантовохимическое изучение электронного строения каликс[4]аренов и тиакаликс[4]аренов
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Устные доклады молодых ученых

- 16.20-16.35 **Гуляев Р.В.**
Наноструктурированные пленки твердого раствора $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ как модель катализаторов НТО СО
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- 16.35-16.50 **Волыхов А.А.**
Заполнение одностенных углеродных нанотрубок галогенидами 3D-металлов
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва
- 16.50-17.05 **Овчаренко Р.Е.**
Учет влияния динамических процессов на рентгеновские эмиссионные полосы металлов
НИИ физики им. В.А. Фока, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
- 17.05-17.20 **Каныгин М.А.**
Особенности взаимодействия ультрамягкого рентгеновского излучения с массивами ориентированных углеродных нанотрубок
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- 17.20-17.35 **Стадниченко А.И.**
Исследование методом РФЭС модельных золотых катализаторов, полученных при помощи ВЧ-разряда в атмосфере кислорода
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- 17.35-17.50 **Сараев А.А.**
Изучение автоколебаний в реакциях окисления легких углеводородов на никеле с применением методов РФЭС и РФА в режиме *in situ*
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

11 ОКТЯБРЯ

9.00-11.00

Закрытие конференции

Круглый стол

11.20

Экскурсии в лаборатории ИНХ СО РАН, ИК СО РАН и ИФП СО РАН

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Стендовая сессия 1

- C1 **Альперович И.Г.**
Исследование однократно окисленного комплекса голубой димер с помощью теории функционала плотности и рентгеновской спектроскопии поглощения в ближней области
Южный федеральный университет, Ростов на Дону, НОЦ «Наноразмерная структура вещества», Ростов-на Дону
- C2 **Анисимов А.В.**
XANES и USXES исследования состава и структуры кремниевых нанокристаллических слоев на подложке высокоориентированного пиролитического графита
ГОУ ВПО «Воронежский Государственный Университет», Воронеж
- C3 **Ахкубеков А.А.**
Изучение формирования жидкой контактной прослойки после ее кристаллизации в системе In-Vi методом РФЭС
ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
- C4 **Бакнева О.Р.**
Анализ локальной атомной структуры поверхностных слоев двухкомпонентных сплавов 3D-металлов по данным EELFS спектроскопии
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск
- C5 **Быстров С.Г.**
Применение комплексной методики на основе РФЭС для исследования локального физико-химического строения поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск
- C6 **Власенко В.Г.**
Сравнительный анализ характеристик лабораторного XAFS-спектрометра
НИИ физики Южного федерального университета, Ростов на Дону
- C7 **Власенко В.Г.**
Локальное атомное строение комплексов меди с 1-фенил-3-метил-4-азотиопиразолоном-5 в твердом состоянии и в растворе диметилформамида
НИИ физики Южного федерального университета, Ростов на Дону
- C8 **Гай Д.Е.**
Процессы возбуждения внутренних уровней атомов в формировании протяженных тонких структур спектров эмиссии электронов
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск
- C9 **Гильмутдинов Ф.З.**
Состав поверхностных слоев, структура и свойства армко-железа после имплантации углерода
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск
- C10 **Гильмутдинов Ф.З.**
Формирование состава сверхтонких поверхностных слоев сплавов Cu-Ni и Cu-Mn при имплантации ионов аргона
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск
- C11 **Гильмутдинов Ф.З.**
Оценка состава окалин на сплавах Cu-Ni, Cu-Mn
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

- C12 **Голяшов В.А.**
Формирование границы раздела $\text{HfO}_2/\text{GaAs}(001)$ с интерфейсным слоем кремния
Новосибирский государственный университет, Новосибирск
- C13 **Гребенников В.И.**
Дисперсия зон и эффективные массы носителей в халькопиритах типа CuIn_5Se_8 по данным ARPES
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
- C14 **Даниленко Т.Н.**
Исследование электронного строения $(\text{PH}_2\text{SiO})_4$ методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и теории функционала плотности
НИИ физики Южного федерального университета, Ростов на Дону
- C15 **Доценко А.А.**
Исследование электронной структуры комплексов бис- и трис($\text{N,N}'$ -дифенилгуанидиния) гексохлоро- и гексобромантимонатов(III) и теллуридов(IV) методами ТФП и РФЭС
Дальневосточный Федеральный Университет, Владивосток
- C16 **Зацепин Д.А.**
Локальная структура примесных атомов железа в тонкопленочных и керамических образцах ZnO и TiO_2
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
- C17 **Калажиков З.Х.**
Исследование фазового состояния компонентов в пленке состава SiO_2SnO_x -УНТ методом РФЭС
ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
- C18 **Калажиков З.Х.**
О возможности использования рентгеновского фотоэлектронного спектрометра отдаленными исследователями
ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
- C19 **Катков М.В.**
Перенос заряда при взаимодействии молекул NH_3 и NO_2 с частично фторированным графеном
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- C20 **Кибис Л.С.**
Исследование методами РФЭС и ПЭМ окисленных наночастиц палладия
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- C21 **Комиссаров А.**
Электронная структура аддуктов ацетилацетоната Ni(II) методами УФЭС и ТФП
Дальневосточный Федеральный Университет, Владивосток
- C22 **Конюшенко М.А.**
NEXAFS исследование гетероструктур на основе нанослоев Al_2O_3
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
- C23 **Коротаев Е.В.**
Рентгеноспектральные исследования электронного строения полупроводниковых материалов на основе дихалькогенидов хрома-меди
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

- C24 **Коротаев Е.В.**
Получение рентгеновских спектров поглощения кристаллических слоистых дихалькогенидов хрома-меди по полному выходу флуоресценции
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- C25 **Коротеев В.О.**
Массивы ориентированных углеродных нанотрубок, декорированные MoS_2
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- C26 **Коротин Д.М.**
Модификация поверхности Ti-Mo сплавов после электрохимического окисления в растворах, содержащих кальций и фосфор
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
- C27 **Короченцев В.В.**
Рентгеновские фотоэлектронные спектры и электронное строение $\text{Me}(\text{dbm})_3$ ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Lu}$)
Дальневосточный Федеральный Университет, Владивосток
- C28 **Короченцев В.В.**
Рентгеновские фотоэлектронные спектры карбоксилатов Eu
Дальневосточный Федеральный Университет, Владивосток
- C29 **Кочубей Д.И.**
Структура центров адсорбции анилина по данным EXAFS и ИК спектроскопии
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- C30 **Коюда Д.А.**
Формирование нанокристаллов и кластеров кремния в многослойных наноструктурах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$ по данным XANES
Воронежский государственный университет, Воронеж
- C31 **Кузнецова Т.В.**
ARPES и STM исследование поверхности соединений с рашба расщеплением
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
- C32 **Лаврентьев А.А.**
Расположение электронных полос фосфора и серы в Ti_3PS_4 и InPS_4 и электронных полос углерода и азота в TaC и TaN по данным рентгеновской спектроскопии и теоретических расчетов
Донской государственный технический университет, Ростов на Дону
- C33 **Лаврентьев А.А.**
Электронная структура дефектного халькопирита CdGa_2Se_4 по данным теоретического расчета «из первых принципов» и рентгеноспектральных исследований
Донской государственный технический университет, Ростов на Дону
- C34 **Лаврухина С.А.**
Рентгеновские эмиссионные $\text{OK}\alpha$ -, $\text{SK}\alpha$ -, $\text{SK}\beta$ -, $\text{PK}\alpha$ -, $\text{PK}\beta$ -, $\text{NK}\alpha$ - спектры тиакаликс[4]аренов
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- C35 **Максимова А.В.**
Электронная структура комплексов кобальта $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$ и $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Co}(\text{CO})_3\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов на Дону

-
- C36 **Максимова А.В.**
Исследование электронного строения металлполиэдрических комплексов марганца методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантовохимических расчётов
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов на Дону
- C37 **Месиков В.В.**
Рентгеновские спектры и зарядовые состояния катионов в наноструктурированных манганитах $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
- C38 **Нестеров Д.Н.**
Оценка толщины кремниевого слоя в структурах КНИ по предкраевой интерференционной структуре в Si $\text{L}_{2,3}$ XANES
ГОУ ВПО «Воронежский Государственный Университет», Воронеж
- C39 **Низовский А.И.**
Исследование методами РФЭС и XAS взаимодействия эвтектики $\text{Ga}_{85}\text{In}_{15}$ с алюминиевыми сплавами
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- C40 **Овчаренко Р.Е.**
Переходы с переносом заряда и их вклад в рентгеновские эмиссионные полосы магния и его соединений
НИИ физики им. В.А. Фока, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Стендовая сессия 2

- C41 **Овчаренко Р.Е.**
Аномальное отношение интенсивностей компонент L_2 - L_3 спин-дублета в $L_{2,3}$ эмиссии и поглощении Na, Mg и Al
Институт физики им. В.А.Фока Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург
- C42 **Осадчий Д.Ю.**
Устранение эффекта дифференциальной подзарядки при исследовании катализаторов $Pd/Ce_xSn_{1-x}O_2$ методом РФЭС
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- C43 **Паринова Е.В.**
Исследование фазового состава аморфных пленок нитрида кремния, полученных различными методами
ФГБОУ ВПО "Воронежский Государственный Университет", Воронеж
- C44 **Подковырина Ю.С.**
Применение рентгеновской спектроскопии поглощения XANES для изучения взаимодействия ионов меди с гуминовыми кислотами
НОЦ "Наноразмерная структура вещества", Южный федеральный университет, Ростов на Дону
- C45 **Подсухина С.С.**
Электронное строение металлполиэдрических комплексов железа по результатам рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантовохимических расчетов
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов на Дону
- C46 **Поляков О.В.**
Особенности морфологии и электронной структуры поверхности алмазных пленок плазмохимически осажденных на кремнии
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- C47 **Романченко А.С.**
Определение форм Pt и Pd, осаждающихся на поверхности сульфидов металлов из водных растворов методами РФЭС и XANES
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск
- C48 **Свиницкий Д.А.**
Применение метода фотоэлектронной спектроскопии для изучения реакционной способности наночастиц оксида меди (II)
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- C49 **Седельникова О.В.**
Исследование плазмонных свойств наноуглеродных материалов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- C50 **Семушкина Г.И.**
Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное исследование электронной структуры фталоцианинов переходных металлов
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

- C51 **Сиротина А.П.**
Применение РФЭ-микроскопии и спектроскопии с выбранной области поверхности в исследовании новых материалов
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
- C52 **Слепков В.А.**
Теоретическое и экспериментальное изучение характера распределения электронной плотности в молекулах тиакаликс[4]аренов
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- C53 **Смирнов М.Ю.**
Применение дифференцирования РФЭ-линий для определения состояния окисления частиц платинового металла в нанесенных катализаторах
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- C54 **Смирнов М.Ю.**
Исследование методом РФЭС образования нитритов и нитратов при взаимодействии модельных систем Ba/TiO₂ и Ba/ZrO₂ с NO₂
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- C55 **Спирин Д.Е.**
Фазовый состав пленок SiO₂:nc-Si/Si после ионной имплантации углерода по данным XANES
ФГБОУ ВПО "Воронежский Государственный Университет", Воронеж
- C56 **Тетерин Ю.А.**
Структура спектров РФЭС и электронное строение NpO₂
Национальный Исследовательский Центр "Курчатовский институт", Москва
- C57 **Тетерин Ю.А.**
Спектры РФЭС и природа химической связи в RuO₂
Национальный Исследовательский Центр "Курчатовский институт", Москва
- C58 **Терещенко О.Е.**
Компактный спин-детектор для измерения поляризации фотоэмитированных электронов с угловым разрешением
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск
- C59 **Трапезников В.А.**
Спектроскопия электронов и нейтрино
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск
- C60 **Трубина С.В.**
EXAFS исследование структуры комплексов Fe(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном при спиновом переходе
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- C61 **Тур В.А.**
Исследование зависимости функционального состава восстановленного оксида графита от условий синтеза методами рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- C62 **Турищев С.Ю.**
Формирование субмикронных столбиков никеля в матрице SiO₂/Si(100) по данным рентгеновской спектроскопии
Воронежский государственный университет, Воронеж

- C63 **Усольцева Д.С.**
Влияние ионной имплантации на особенности ближнего порядка плёнок аморфного Si_3N_4 по данным ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES)
ФГБОУ ВПО "Воронежский Государственный Университет", Воронеж
- C64 **Федоренко А.Д.**
Интерпретация рентгеноэлектронных и рентгеновских эмиссионных спектров многоядерных кластеров марганца
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- C65 **Федоренко А.Д.**
Интерпретация рентгеновских эмиссионных OK_α и рентгеноэлектронных спектров стабильных нитроксильных радикалов
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- C66 **Федоровская Е.О.**
Электронное состояние железа в массивах углеродных нанотрубок при электрохимическом циклировании
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- C67 **Федосеева Ю.В.**
Исследование электронной структуры покрытий, полученных плазмохимическим методом с использованием углеводородной плазмы
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- C68 **Федосеева Ю.В.**
Исследование влияния отжига на электронное строение интеркалированных соединений фторида графита с ацетонитрилом
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
- C69 **Чайников А.П.**
ХANES-анализ структуры сайта связывания ионов меди в бета-амилоиде
НОЦ "Наноразмерная структура вещества", Южный федеральный университет, Ростов на Дону
- C70 **Чаусов Ф.Ф.**
Структура и защитные свойства поверхностного слоя нитрилотрисметиленфосфонатоцинката натрия $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]$ на углеродистой стали
ГОУ ВПО Удмуртский государственный университет, Ижевск
- C71 **Чолач А.Р.**
Каналы сопряженных электронных переходов на поверхности твердого тела
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- C72 **Чубаров В.М.**
Исследования зависимости интенсивностей некоторых линий К- и L-серий рентгеновского эмиссионного спектра от валентного состояния
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск
- C73 **Чувенкова О.А.**
Особенности атомного и электронного строения нитевидных нанокристаллов диоксида олова
ФГБОУ ВПО "Воронежский Государственный Университет", Воронеж
- C74 **Шабанова И.Н.**
Изучение механизма влияния сверхмалого количества металл/углеродных наночастиц и их активности на изменение структуры полимеров
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

-
- C75 **Шаков А.А.**
Модификация поверхности частиц Fe полистиролом и поверхностно-активными веществами при высокоэнергетическом механоизмельчении
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск
- C76 **Шаповалов В.В.**
Исследование нанокompозитов высших оксидов ванадия для применения в качестве катодных материалов в литий-ионных электрохимических ячейках
Южный федеральный университет, Ростов на Дону
- C77 **Шкварин А.С.**
Определение вероятности переноса заряда в слоистых диселенидах титана с внедрением 3D металла
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
- C78 **Шкварин А.С.**
Исследование электронной структуры TiS_3 методами рентгеновской спектроскопии
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
- C79 **Юраков Ю.А.**
 $Sn\ L_3$ спектры поглощения массивного и тонкопленочного олова и их оксидов
ФГБОУ ВПО "Воронежский Государственный Университет", Воронеж
- C80 **Яловега Г.Э.**
Нанокompозитные пленки SiO_2CuO_x : структура и свойства
Южный федеральный университет, Ростов на Дону
- C81 **Яловега Г.Э.**
Исследования нанокатализаторов Pt/C для низкотемпературных топливных элементов: XRD, SAXS, XANES
Южный федеральный университет, Ростов на Дону

7 ОКТЯБРЯ

Криогенная рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия: Возможности и применения

Щукарёв А.В.
Umeå University, Sweden

В работе рассмотрены методические основы криогенной рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии быстрозамороженных образцов и ее возможности для исследования физико-химических явлений на границе раздела твердое тело - водный раствор.

Особенности формирования двойного электрического слоя, его химический состав и строение, заряд поверхности частиц обсуждаются на примере РФЭС-исследований минеральных суспензий в растворах одно-одновалентных электролитов MCl (M = Na, K, Rb, Cs) и NaX (X = F, Cl, Br, I). Протонирование и водородная связь рассматриваются как основные механизмы, определяющие адсорбцию ионов F^- и NH_4^+ . Экспериментально обнаружен и описан процесс дегидрогенизации иона аммония, адсорбированного на поверхности гематита (α -Fe₂O₃).

При исследовании быстрозамороженных живых бактериальных культур крио-РФЭС позволяет непосредственно наблюдать некоторые процессы клеточного метаболизма: секрецию, ионный транспорт и приповерхностное регулирование кислотности бактериальной среды. Кроме того, использование метода главных компонент для статистического анализа спектров C 1s дает возможность быстрого полуколичественного определения биохимического состава поверхности клеточной стенки.

Показано, что на границе раздела искусственный имплант (биокерамика, титан) - биологическая среда доминируют два процесса, создающие условия для последующей биоминерализации границы раздела: быстрая и необратимая адсорбция белка, не зависящая от исходного заряда поверхности импланта, и приобретение модифицированной поверхностью положительного заряда.

Рентгеноэлектронное и рентгеноспектральное изучение электронного строения и распределения электронной плотности в свободных и координированных радикалах

Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д., Крючкова Н.А.
*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 3,
Новосибирск, Россия (lm@niic.nsc.ru)*

В работе рассматривается возможность применения методов рентгеновской (РЭС) и рентгеноэлектронной (РФЭС) спектроскопии для изучения энергетического спектра, характера распределения электронной и спиновой плотности в свободных нитроксильных радикалах. Рассмотрено влияние спинового состояния молекулы на структуру РФЭС спектров основных уровней атомов, входящих в состав молекулы.

Состояние молекулы с остовной электронной вакансией (дыркой), является начальным состоянием РЭС перехода. В этой связи РЭС спектра непосредственно связаны как с характером расщепления внутреннего уровня, так и с распределением электронов с разными проекциями спинов α и β по занятым молекулярным орбиталям молекулы-радикала. В работе проанализированы результаты совместного использования РЭС и РФЭС спектров для изучения характера распределения электронной и спиновой плотности в стабильных нитроксильных радикалах различного строения, а также ряда модельных диамагнитных молекул, содержащих фрагмент N-O.

Рассмотрено влияние остовной дырки на характер распределения электронной и спиновой плотности в нитроксильных радикалах. Показано, что структура РФЭС спектров радикалов зависит не только от спин-спинового взаимодействия остовного и валентного электронов, но также и от процессов возмущения валентных электронов, приводящих к появлению интенсивных сателлитов в РФЭС и РЭС спектров свободных нитроксильных радикалов.

Проведено рассмотрение РФЭС и РЭС спектров комплексов переходных металлов (Cu, Mn, Ni) с лигандами, содержащими в своем составе нитроксильную группу $N^{\bullet}-O$. Проанализированы возможные каналы передачи спиновой электронной плотности металл – нитроксильный радикал.

Аномальные эффекты в спектрах XANES структур с наноразмерными неоднородностямиТерехов В.А.¹, Турищев С.Ю.¹, Тетельбаум Д.И.², Домашевская Э.П.¹¹Воронежский государственный университет, 394006, Университетская пл., 1, Воронеж, Россия
(ftt@phys.vsu.ru)²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, Россия

Рентгеноспектральные XANES исследования материалов и пленочных структур, содержащих неоднородности в виде нанокристаллов и кластеров, позволяют однозначно идентифицировать образование различных нанофаз в скрытых слоях, и даже характер атомного упорядочения в них благодаря высокой чувствительности тонкой структуры XANES к ближнему порядку поглощающих атомов. Обычно структуру XANES исследуют по квантовому выходу рентгеновского фотоэффекта. Глубина анализа этого метода будет зависеть от спектрального диапазона СИ и, например, для кремния составляет ~5 нм для $L_{2,3}$ - края и ~65 нм для К-края.

Однако при исследовании материалов с наноразмерными включениями и/или многослойных структур в ультрамягком рентгеновском диапазоне мы наблюдали проявление различных аномальных эффектов в спектрах XANES, обусловленных взаимодействием электромагнитного излучения нанометровых длин волн с нанокристаллами и/или кластерами, расположенными глубже толщины анализируемого слоя.

Например, в Si $L_{2,3}$ XANES появляется обращенная тонкая структура, обусловленная аномальным обратным рассеянием от наночастиц Si, расположенных в глубине слоя SiO_2 , на порядок превышающей глубину анализа однородных объектов. Это возможно, если размеры наночастиц соизмеримы с длиной волны рентгеновского излучения.

В докладе рассматриваются эффекты обращения тонкой структуры XANES, зарегистрированные при нормальных углах скольжения СИ в системах SiO_2/c -Si с нанокристаллами кремния или карбида кремния в слое SiO_2 , в многослойных наноструктурах $(Al_2O_3/SiO_x)_n$ и в аморфных слоях карбидов кремния переменного состава.

Резонансная фотоэмиссия и магнитный круговой дихроизм в сплавах гейслераГребенников В.И.^{1,2}, Кузнецова Т.В.¹, Buling A.³, Марченков В.В.¹¹Институт физики металлов УрО РАН, 620990, ул. Ковалевской 18, Екатеринбург, Россия (greben@imp.uran.ru)²Уральский государственный университет путей сообщения, Екатеринбург³Fachbereich Physik, Universität Osnabrück, Germany

Сплавы Гейслера обладают уникальными функциональными свойствами, в частности, полуметаллическим ферромагнетизмом с высокой степенью спиновой поляризации электронов проводимости. В докладе представлены результаты, полученные методами резонансной фотоэмиссии, рентгеновского поглощения и магнитного кругового дихроизма с использованием синхротронного излучения. На рис. 1 приведен контурный график интенсивности фотоэмиссии (RPES) в зависимости от энергии связи электронов и энергии возбуждения в Co_2FeSi (температура Кюри 1100 К, момент 6 μ_B /f.u.). На L_3 (776 эВ) пороге резко возрастает сигнал от валентных состояний кобальта. Релаксация 2p дырки происходит по стандартному LVV оже-каналу. В железе работает другой канал - резонансное упругое рассеяние. По спектрам рентгеновского кругового дихроизма на $L_{2,3}$ краях (XMCD, рис. 2) определены спиновые и орбитальные магнитные моменты на атомах железа и кобальта.

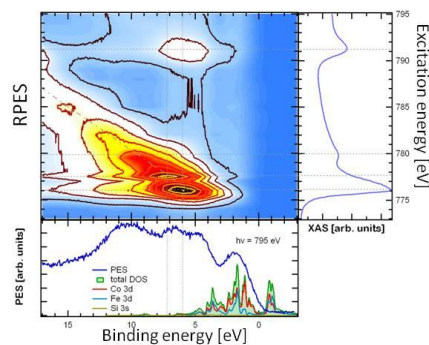


Рис. 1

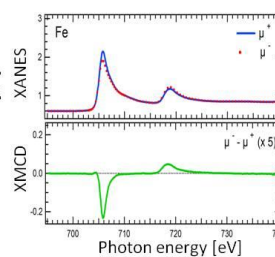


Рис. 2

Формирование гетерограницы «3D-металл-топологический диэлектрик»

Яшина Л.В.¹, Волыхов А.А.^{1,2}, Неудачина В.С.^{1,3}, Кузнецов М.В.⁴, Огородников И.И.⁴, Ворох А.С.⁴,
Sánchez-Barriga J.⁵, Scholz M.R.⁵, Varykhalov A.⁵, Rader O.⁵

¹Московский государственный университет, 119991, Ленинские горы, 1, Москва, Россия
(yashina@inorg.chem.msu.ru)

²Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³ОАО «Гиредмет», Москва, Россия

⁴Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁵Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Берлин, Германия

Для ряда потенциальных применений топологических диэлектриков Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 представляют интерес границы раздела «топологический изолятор - магнитный металл». Хотя в последнее время проводятся интенсивные исследования в этой области, большинство из них посвящены исследованию индивидуальных атомов металла (точечных дефектов) вблизи поверхности топологических изоляторов, и преимущественно для Bi_2Se_3 .

Данная работа посвящена исследованию атомной структуры и электронных свойств границы раздела Bi_2Te_3 – Fe по мере их формирования в результате напыления металла на поверхность в интервале 0.2–2 монослоя (МС). При помощи комплекса методов, включающего ФЭД, РФЭС, СТМ, квантово-механическое моделирование показано, что адатомы железа внедряются под поверхность и образуют химические связи с атомами висмута и железа. Адаомы имеют склонность к замещению висмута, особенно при повышении температуры. В дополнение к адатомам формируются кластеры железа, концентрация которых резко возрастает с увеличением покрытия и температуры напыления. Кластеры распределены случайным образом. Однако, согласно данным ФЭД, на поверхности формируется упорядоченная структура, включающая междоузельные и поверхностные атомы железа. Напыление железа приводит к донорному эффекту, для которого характерно насыщение при покрытии ~1 МС. Конус Дирака сохраняется вплоть до покрытия 2 МС, не происходит формирования энергетической щели, как и в случае Bi_2Se_3 .

Изменение состава поверхностных слоев 3D сплавов в жидком состоянии при изотермических выдержках

Холзаков А.В., Понгомарев А.Г.

Физико-технический институт УрО РАН, г.Ижевск, ул.Кирова 132 (xps@fti.udm.ru)

В истории изучения металлических расплавов можно выделить 3 этапа [1]. На первом этапе было установлено, что многокомпонентный металлический расплав – это значительно более сложный объект, нежели идеальный раствор и близкие к нему расчетно-теоретические построения. На втором этапе исследований выяснилось, что *политермы* свойств некоторых чистых жидких металлов, а тем более сплавов, имеют перегибы, скачки и другие аномалии. Последние свидетельствуют о том, что наряду с плавными имеют место и скачкообразные структурные изменения, в чем-то аналогичные фазовым превращениям. К третьей серии экспериментальных работ с металлическими расплавами следует отнести изучение поведения их свойств в *течение длительных изотермических выдержек*. Полученные *временные* зависимости обнаружили много разных особенностей, до сих пор, к сожалению, не поддающихся систематизации и исчерпывающему однозначному объяснению.

В настоящей работе методом рентгеноэлектронной спектроскопии проведено исследование изменения состава поверхностных слоев сплавов на основе 3d-металлов в жидком состоянии при изотермических выдержках, в широком интервале температур. В жидком состоянии при изотермических выдержках обнаружено немонотонное поведение состава поверхностных слоев металлических расплавов. Используя представления о кластерном строении жидкого металлического состояния можно предположить, что подобные изменения связаны с перераспределением кластеров поверхностной и приповерхностной области расплава.

Работа выполнена при поддержке гранта 12-У-2-1001.

[1] В. М. Замятин, Б. А. Баум, А. А. Мезенин, К. Ю. Шмакова Временные зависимости свойств расплавов, их значение и варианты объяснения. Расплавы, 2010, № 5, с. 19-31.

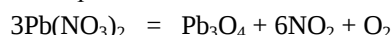
Исследование модельных катализаторов и полупроводниковых материалов методом РФЭС с использованием вакуумного источника NO₂

Калинкин А.В.¹, Смирнов М.Ю.¹, Сорокин А.М.¹, Просвиринов И.П.¹, Терещенко О.Е.², Бухтияров В.И.¹

¹Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия (avkalinkin@mail.ru)

²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН.

В работе представлены данные, полученные при исследовании взаимодействия NO₂ с модельными образцами катализаторов Pt/C, Ba/TiO₂, ZrO₂, а также Cu-фольги и грани (0001) Bi₂Se₃. Эксперименты проводились на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре SPECS с использованием моно- и немонохроматизированного излучения Mg Kα, Al Kα и Ag Lα. Для получения NO₂ использовался расположенный непосредственно в камере подготовки спектрометра оригинальный источник на основе нитрата свинца. Образование NO₂ происходило в процессе нагрева Pb(NO₃)₂, при помощи электрического нагревателя в соответствии с реакцией:



Как оказалось, предложенный источник весьма эффективен как «мягкий» окислитель или нитрующий агент. Так, для образцов Pt/C для частиц платины размером менее 3 нм при такой обработке наблюдалось избирательное окисление с образованием оксидов Pt(II) и Pt(IV). Для модельных катализаторов утилизации автомобильных выбросов наблюдалось последовательное образование нитритов и нитратов бария. Медная фольга в этих условиях окисляется до Cu(NO₃)₂. Для активированного Ag⁺ травлением монокристалла Bi₂Se₃ обработка NO₂ приводила к образованию оксида висмута. Приведённые в работе результаты доказывают высокую эффективность предложенной методики в исследованиях физико-химии поверхности методом РФЭС.

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (грант 12-03-91373-СТ) за финансовую поддержку.

Исследование образования химической связи C-H в Н-ОУНТ спектроскопическими методами

Яловега Г.Э.¹, Бржезинская М.М.², Шматко В.А.¹, Богославская Е.С.³, Клименко О.В.¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия (yalovega@ctsnet.ru)

²Institute for Nanometer Optics and Technology, Helmholtz-Zentrum Berlin, Berlin, 12489, Germany

³Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

Изучение механизмов сорбции водорода углеродными трубками вызывает большой интерес по причине перспектив использования последних в качестве высокоэффективных и экологических энергоносителей.

Гидрированные одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) диаметра 1.4-1.6 нм были синтезированы электродуговым методом. Степень гидрирования в полученных трубках составляла 5.335% от объема [1]. Экспериментальные спектры NEXAFS Н-ОУНТ зарегистрированы с высоким разрешением на Российско-Германской линии источника синхротронного излучения БЭССИ II (Берлин, Германия). Наблюдались значительные изменения экспериментальных спектров NEXAFS и рентгеновских фотоэлектронных спектров XPS исходных и гидрированных ОУНТ. Теоретический анализ экспериментальных спектров NEXAFS в комплексе с квантово-химическими расчетами показал, что появление новых особенностей на спектрах Н-ОУНТ в сравнении со спектрами ОУНТ может быть проинтерпретировано, как результат образования углеродно-водородных химических связей, сопровождающихся переносом заряда между атомами С и Н.

[1] Meletov K P, Maksimov A A, Tartakovskii I I and etc. 2007 Chemical Physics Letters 433-335.

Работа поддержана РФФИ (проект 12-02-31616-мол).

**Локальное атомное строение комплексов меди и никеля с
2-тозиламинобензаль-2/-амино-5/-хлортиофенолом**

Власенко В.Г.¹, Бурлов А.С.², Ураев А.И.², Гарновский Д.А.^{2,3}, Левченков С.И.³, Зубавичус Я.В.⁴

¹НИИ Физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

²НИИ Физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

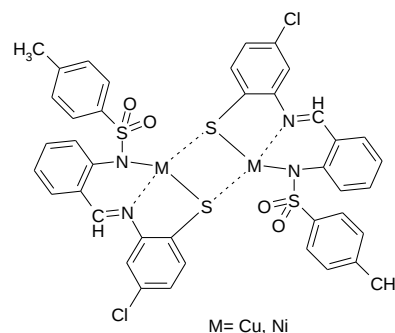
³Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

⁴КЦСИ и ИТ РНЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия (v_vlasenko@rambler.ru)

Строение и магнитные свойства новых хелатов меди и никеля на основе тридентатного азометинового лиганда 2-тозиламинобензаль-2/-амино-5/-хлортиофенола исследованы методами рентгеновской спектроскопии поглощения и магнетохимии.

Для анализа EXAFS Cu и NiK-краев поглощения соединений использовался как традиционный метод Фурье, так и метод вейвлет-преобразования спектров. Определены параметры ближайшего атомного окружения ионов меди и никеля в исследованных комплексах. Было обнаружено, что комплекс меди имеет биядерное строение с серными мостиками, в котором Cu...Cu расстояние составило $R = 2.84 \text{ \AA}$. Такое относительно короткое расстояние указывает на значительный угол перегиба по мостиковому фрагменту. Комплекс меди диамагнитен уже при комнатной температуре, что подтверждает его димерное строение, в котором наблюдается сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами меди. В отличие от комплекса меди комплекс никеля является мономерным, что однозначно подтвердил и вейвлет анализ. Магнитные измерения демонстрируют отсутствие магнитного обмена в комплексе никеля, что подтверждает его мономерное строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 13-03-00171, 11-03-00475а, 12-03-00462) и программы президиума РАН №8.



ДЛЯ ЗАМЕТОК

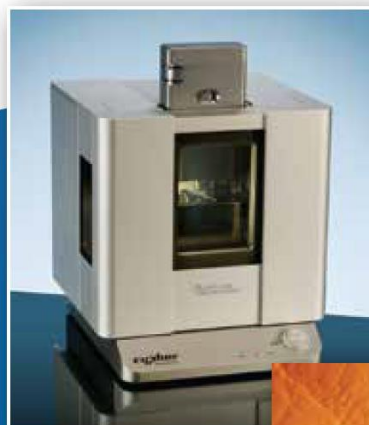
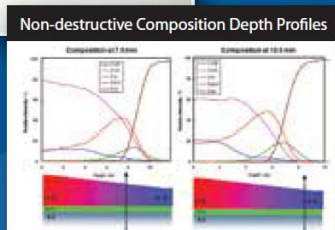
INTERTECH Corporation

ОБОРУДОВАНИЕ

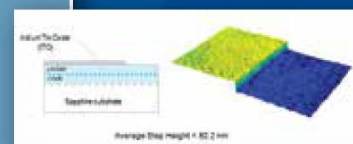
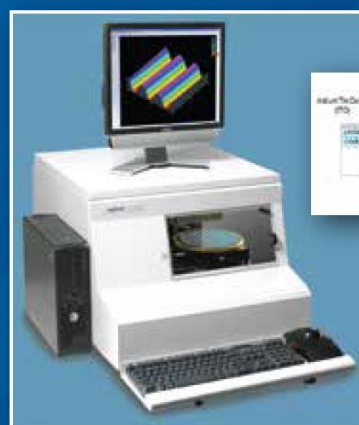
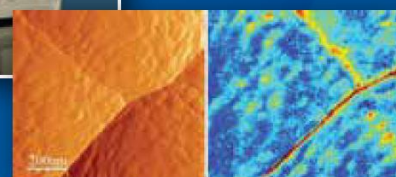
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ
И НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР



РЕНТГЕНОВСКИЕ
ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ



АТОМНО-СИЛОВЫЕ
МИКРОСКОПЫ



ОПТИЧЕСКИЕ
И СТИЛУСНЫЕ
ПРОФИЛОМЕТРЫ

● ПОСТАВКА ОБОРУДОВАНИЯ ● ПОСТАНОВКА МЕТОДИК ● СЕРВИСНОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ

Россия: 8-800-200-4225 (звонок бесплатный по РФ)
г. Москва (495) 232-4225
г. Екатеринбург (343) 217-3546
г. Красноярск (391) 258-0923
г. Новосибирск (383) 335-9635

Украина: г. Донецк +38 (062) 382-6099
г. Киев +38 (044) 230-2373
Беларусь: г. Минск +375 (29) 650-5657
Центральная Азия: г. Алматы +7 (727) 255-8626
США: г. Аткинсон +1 (603) 893-9566

Thermo
SCIENTIFIC

ASYLUM
RESEARCH
Atomic Force Microscopes

KLATencor

info@intertech-corp.ru

www.intertech-corp.ru

8 ОКТЯБРЯ

Возможности мягкой рентгеновской абсорбционной спектроскопии для характеристики атомного и электронного строения 2D-наноструктур

Виноградов А.С.

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург

Мягкая рентгеновская абсорбционная спектроскопия с использованием синхротронного излучения (СИ) с энергиями квантов 25 -1000 эВ является одним из наиболее мощных и популярных экспериментальных методов получения информации об атомном и электронном строении полиатомных систем. Благодаря своей атомной селективности, способности выделять электронные состояния с определенным угловым моментом относительно поглощающего атома, чувствительности к магнитному моменту поглощающего атома (рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм) и атомной структуре его ближайшего окружения она становится в настоящее время незаменимым способом экспериментальной характеристики атомной, электронной и магнитной структуры наноразмерных систем и наноструктурированных материалов.

В докладе анализируются необходимые экспериментальные условия для проведения с использованием СИ рентгеноабсорбционных измерений для наносистем и материалов на основе легких атомов (B, C, N, O, F) и атомов первого переходного периода, рассматриваются модели интерпретации получаемых спектров. Возможности и перспективы рентгеновской абсорбционной спектроскопии, в т.ч. в комбинации с обычными и резонансными методами рентгеновской флуоресценции, Оже- и фотоэмиссии, обсуждаются на примере результатов оригинальных исследований, выполненных с использованием СИ специализированных электронных накопителей MAX-II (г. Лунд) и BESSYII (г. Берлин) и ориентированных на изучение: (i) взаимодействия монослоев h-BN и графена с поверхностью монокристаллов переходных металлов; (ii) процесса формирования сверхструктуры (наносетки) монослоями h-BN и графена на поверхности монокристаллов; (iii) возможности использования h-BN наносетки для формирования ансамбля кластеров металла (золота); (iv) процессов оксидирования монослоев h-BN и графена; (v) возможности положительного допирования графена путем его интеркаляции галоидами металлов; (vi) электронного строения порфиринов и фталоцианинов 3d-атомов и спин-поляризованных возбужденных состояний в комплексах и др.

Рентгеновские спектры и электронная структура перспективных функциональных материалов

Курмаев Э.З.

ИФМ УрО РАН, 620990 Екатеринбург (ernst.kurmaev@gmail.com)

Представлены результаты экспериментальных исследований XPS-спектров и спектров неупругого рассеяния рентгеновских лучей (RIXS) для новых функциональных материалов. Для сверхпроводящих пниктидов (в сопоставлении со спектрами купратов и бинарных оксидов) изучался отклик RIXS спектров на эффекты электронной корреляции. На основе измерений XPS-спектров разбавленных магнитных полупроводников – бинарных оксидов TiO_2 и ZnO , допированных 3d-элементами (Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu) определено зарядовое состояние атомов примесей и возможность их агрегации с формированием магнитных кластеров. Из измерений RIXS-спектров установлено взаимодействие атомов Si с адсорбированными нитроароматическими молекулами (NT, TNT, RDX), которое зависит от размера пор. Для мезопористого Si с размером пор 5-50 нм это приводит к образованию локальных связей типа Si-O и Si-N и изменению ширины запрещенной зоны от 7.2 до 9.9 эВ в зависимости от типа адсорбента, что создает предпосылки для селективной идентификации молекул взрывчатых веществ.

Работа выполнена при поддержке Уральского Отделения РАН (проект 12-И-2-2040) и РФФИ (проекты 11-02-00022 и 13-08-00059).

Металлические катализаторы с пониженной электронной плотностью по данным EXAFS и РФЭС спектроскопии

Кочубей Д.И., Нецкина О.В., Просвирин И.П.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (kochubey@catalysis.ru)

Известно что, зарядовое состояние наночастиц металла (эффективный заряд), являющихся активным компонентом нанесенных металлических катализаторов, может отличаться от зарядового состояния массивного металла. Так, для наночастиц наблюдается понижение электронной плотности. Чаще всего такие данные получают при использовании метода РФЭС [1]. Однако метод РФЭС не дает ответа на вопрос о причине возникновения такого эффекта.

В данной работе представлены результаты исследования методом EXAFS и РФЭС состояния родия в катализаторах Rh/TiO₂ получения водорода из боргидридов, Ru и Rb в катализаторах низкотемпературного синтеза аммиака (Ru-Rb/сибунит) и влияние адсорбции на электронное состояние рутения в (Ru/Se) катализаторах электрокаталитического восстановления молекулярного кислорода.

Для Rh/TiO₂ катализаторов было показано методами EXAFS и РФЭС, что для исследованного катализатора, содержащего наночастицы металлического родия приобретают положительный заряд из-за присутствия на поверхности металлической наночастицы пленки из нестехиометрического оксида титана.

Для Ru-Rb катализаторов синтеза аммиака показано, что на всех стадиях приготовления рутений находится в металлическом состоянии в виде наночастиц, в которых наиболее развиты боковые грани. Состояние и форма наночастиц рутения не зависят от присутствия рубидия. Рубидий, введенный в катализатор, не образует прямых связей с рутением и не образует упорядоченных структур типа RbC₈. Однако спектры XANES рутения показывают, что, несмотря на отсутствие прямого взаимодействия, введенный рубидий оказывает влияние на электронную структуру рутения, по-видимому, за счет переноса заряда по решетке носителя.

Для Ru/Se электрокатализаторов в которых селен блокирует базальные грани металлического рутения в условиях реакции заряд меняется при изменении приложенного к катализатору электрического потенциала. Предположительно это связано с различием в природе адсорбированных на нем молекул, O₂ или OH⁻.

[1] V.I. Simagina, P.A. Storozhenko, O.V. Netskina, O.V. Komova, G.V. Odegova, Yu.V. Larichev, A.V. Ishchenko, A.M. Ozerova, Catalysis Today, 138 (2008) №. 3-4, P.253

Рентгеноспектральное исследование динамики атомной структуры новых наноструктурированных материалов для возобновляемых источников тока на основе нанокompозита в цикле зарядка-разрядка

Сухарина Г.Б.¹, Положенцев О.Е.¹, Шаповалов В.В.¹, Гуда А.А.¹, Подковырина Ю.С.¹, Чайников А.П.¹,
Бугаев А.Л.¹, Поль А.², Солдатов А.В.¹

¹*Южный федеральный университет НОЦ «Наноразмерная структура вещества»,
Ростов-на-Дону (sukharina@mail.ru)*

²*Институт нанотехнологий, Университет технологий города Карлсруэ, Германия*

На сегодняшний день задача определения параметров динамики наноразмерной атомной структуры материалов для возобновляемых источников тока на основе нанокompозита V₂O₅/Fe/LiF представляет большой интерес для физики конденсированного состояния и имеет важное прикладное значение. Поскольку, несмотря на преимущества литий-ионных батарей по характеристикам мощности и емкости в сравнении со своими аналогами [1] они имеют ряд недостатков таких как, например, необратимая деградация материала или возможность самовозгорания при высоких нагрузках.

В настоящей работе проведено исследование динамики локальной атомной структуры нового материала для возобновляемых источников тока на основе нанокompозита V₂O₅/Fe/LiF в процессе электрохимического цикла зарядки-разрядки.

Для решения поставленных задач были применены эффективные экспериментальные и теоретические подходы исследования наноструктурированных материалов: рентгеновская спектроскопия XANES, рентгеновская дифракция XRD, а также многомасштабное компьютерное моделирование на суперкомпьютерах и новые технологии расчетов Scientific Cloud Computing.

На основе описанных выше теоретических и экспериментальных методик установлены фундаментальные закономерности взаимосвязи наноразмерной атомной и электронной структур новых наноструктурированных конденсированных материалов для возобновляемых источников тока в ходе цикла «зарядка-разрядка».

Данная работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2012-2013 годы.

[1] Aurbach D. A review on new solutions, new measurements procedures and new materials for rechargeable Li batteries // Journal of Power Sources, 2005. -146, -PP. 71-78

Возможности рентгеновской спектроскопии для исследования электронного и атомного строения биметаллических наночастиц

Козинкин А.В.

*Южный Федеральный Университет НИИ физики
пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону 344090, Россия (veles777@list.ru)*

Развиты методы рентгеновской спектроскопии для изучения состава, электронного и атомного строения наноматериалов на основе биметаллических наночастиц переходных металлов, стабилизированных в различных полимерных матрицах и на их поверхности. На примере биметаллических наночастиц железо - платина, стабилизированных в полиэтилене, и железо - кобальт, стабилизированных на поверхности наногранул политетрафторэтилена показаны возможности рентгеновской спектроскопии при изучении их электронного и атомного строения. С этой целью получены и проинтерпретированы рентгеновские эмиссионные $\text{FeK}\beta_1\beta'$ -, $\text{FeK}\beta_5$ - и EXAFS – спектры K-края Fe и L_3 -края Pt наночастиц железо-платина и рентгеновские эмиссионные $\text{CoK}\beta_1\beta'$ -, $\text{CoK}\beta_5$ -, $\text{FeK}\beta_1\beta'$ -, $\text{FeK}\beta_5$ - и EXAFS – спектры K- края Fe и Co наночастиц железо-кобальт.

Доказано, что наночастицы железо-платина в полиэтиленовой матрице и железо-кобальт на поверхности наногранул политетрафторэтилена имеют строение ядро-оболочка (core-shell). В первом случае ядро образуют атомы платины с гранецентрированной кубической решеткой, а внешняя оболочка состоит из соединений железа с валентной p – полосой, аналогичной Fe_2O_3 . Во втором случае, ядро имеет кристаллическую структуру металлического кобальта, в котором часть поверхностных атомов взаимодействует с фтором и кислородом. Внешняя оболочка формируется из соединений железа, в энергетической структуре валентной p – полосы которых присутствуют особенности, характерные для FeF_2 и Fe_2O_3 .

Среднее число неспаренных 3d-электронов локализованных на атомах железа в наночастицах железо-платина $n_e=4.2$, а в наночастицах железо – кобальт на атомах железа $n_e=4$, кобальта $n_e=3$.

Химическая связь атомов углерода в окси-карбидах кремния: Изучение с помощью рентгеновской спектроскопии отражения

Конашук А.С.¹, Соколов А.А.¹, Филатова Е.О.¹

¹НИИ физики, СПбГУ, 198504, ул. Ульяновская 3, Санкт-Петербург, Россия (knashook@gmail.com)

Применение окси-карбида кремния в качестве изоляционного материала в производстве интегральных микросхем способно уменьшить негативное влияние RC задержки сигнала. Данный материал обладает пониженной диэлектрической проницаемостью по сравнению с SiO_2 благодаря замещению атомов кислорода ($-\text{CH}_3$) группами. При этом величина диэлектрической проницаемости и механические свойства во многом определяются химическими связями, образуемыми атомами углерода. В этой связи, необходим тщательный анализ электронного атомного строения окси-карбидов кремния.

Пленки окси-карбидов кремния различной толщины и с разными значениями диэлектрической проницаемости ($k=2,3$ и $2,5$), выращенные на кристаллическом кремнии, были изучены методом рентгеновской спектроскопии отражения на оптическом канале в центре синхротронного излучения BESSY II. Спектры отражения измерялись при различных углах скользющего падения вблизи $\text{SiL}_{2,3}$ -, СК- и ОК- краев поглощения. На основе измеренных спектров отражения были рассчитаны спектры поглощения при использовании дисперсионного соотношения Крамерса-Кронига.

Анализ тонкой структуры полученных спектров поглощения позволяет идентифицировать связи Si-C и Si-O в различных $\text{Si-O}_{4-n}(\text{CH}_{3-x})_n$ окружениях атома кремния, а также возникновение побочного связывания данных структурных единиц за счет C-C и C-O связей при потере атомов водорода ($x \neq 0$). Обнаружено, что распределение $\text{Si-O}_{4-n}(\text{CH}_{3-x})_n$ окружений однородно по глубине, и превалирует вклад от $n=1$ для обоих значений диэлектрической проницаемости. Однако доля окружений с $n>1$ заметно больше для пленок с $k=2,3$, при этом побочное связывание практически отсутствует, что указывает на близость структуры к идеальности.

Особенности применения метода РФЭС для изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций

Каичев В.В., Сараев А.А., Миллер А.В., Просвирин И.П., Бухтияров В.И.

Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия (vvk@catalysis.ru)

В работе рассматриваются особенности применения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций, в том числе, в режиме *in situ*. Под термином «*in situ*» понимается проведение исследований реально работающего катализатора при повышенных давлениях (по сравнению со сверхвысоким вакуумом) при одновременном анализе продуктов и реагентов в газовой фазе [1]. Применение метода РФЭС в режиме *in situ* позволяет не только следить за изменением состояния катализатора, но и определять концентрацию ключевых интермедиатов, адсорбированных на его поверхности, в зависимости от реакционных условий. Сопоставление данных РФЭС и результатов каталитических измерений (активность и селективность по основным продуктам реакции) позволяет строить детальные механизмы изучаемых реакций, включающие в себя природу активного состояния, ключевые интермедиаты и скорости отдельных стадий каталитического процесса.

В работе представлены примеры исследования реакции окисления метанола и этанола на монокристаллах Pt(111) и Pd(111), а также на оксидных катализаторах V_2O_5/TiO_2 , как в режиме *in situ*, так и в режиме *ex situ*. Показано, что Pt и Pd даже в условиях избытка кислорода остаются в металлическом состоянии; реакция протекает по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда; основным маршрутом является полное дегидрирование до CO и частичное окисление CO и водорода до CO_2 и воды. На оксидном катализаторе V_2O_5/TiO_2 в мягких условиях происходит окисление метанола до диметоксиметана и метилформиата; реакция протекает по механизму Марс-Ван-Кревелена, при этом происходит восстановление метанолом V^{5+} до V^{4+}/V^{3+} с последующим окислением ванадия до V^{5+} кислородом газовой фазы.

[1] Knop-Gericke A., Kleimenov E., Hävecker M., Blume R., Teschner D., Zafeirotos S., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Nizovskii A.I., Bluhm H., Barinov A., Dudin P., Kiskinova M. *Advances in Catalysis*, **2009**, 52, 213-272.

A multi-technique approach to the characterization of polymer-based samples

M. Mannsberger¹, T. S. Nunney², P. Mack² and A. E. Wright²

¹Thermo Fisher Scientific, Wehlstrasse 27b, 1200 Vienna, Austria

²Thermo Fisher Scientific, The Birches Industrial Estate, Imberhorne Lane, East Grinstead, West Sussex, RH19 1UB, UK

Surface treatment of polymers produces materials that exhibit a wide range of surface compositions, properties and structures. The chemical and structural properties of these novel materials can be exploited for the fabrication of devices for bio-medical and electronics applications. The combination of a variety of complementary surface-sensitive electron spectroscopies maximizes the information available to the analyst for full quantitative surface characterization of standard and patterned polymer surfaces

This presentation will show how Thermo Scientific surface analysis instruments can be used to investigate the chemistry and structure of various polymer-based samples. XPS depth profiling allows the identification of chemical variations in materials from the surface to bulk, and facilitates characterisation of complex layer structures. Recent advances in ion source design have seen the introduction of noble gas cluster ion beams for depth profiling applications, which allow materials that are unstable under monatomic ion bombardment to be analysed. Additional techniques such as REELS, UPS and ISS can also be used to build up a complete picture of the sample surface or buried layers in a multi-layer sample.

Исследование молекулярной структуры координационных соединений методом рентгеноабсорбционной спектроскопии XAFS: Последние результаты и новые подходы к анализу экспериментальных данных

Зубавичус Я.В.

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Курчатовский НБИКС-центр,
пл. Акад. Курчатова 1, Москва 123182, Россия (yzubav@gmail.com)*

Рентгеноабсорбционная спектроскопия EXAFS/XANES на синхротронном излучении в последнее время приобретает все большее значение как метод рутинного определения параметров молекулярной структуры металлоорганических, координационных и кластерных соединений. В отличие от дифракционных методов, рентгеноабсорбционная спектроскопия позволяет исследовать некристаллические системы, в частности, водные и неводные растворы. Рентгеноабсорбционная спектроскопия позволяет объективно установить степень окисления центрального атома металла, тип его координационного полиэдра, а также определить параметры 2-3 первых координационных сфер (тип атомов-соседей, координационные числа, межатомные расстояния). В данном докладе систематизирован опыт проведения рентгеноспектральных исследований координационных соединений на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт», Москва). Повышение информативности использования рентгеноспектральных методов достигается согласованным анализом независимых спектральных данных XANES (с привлечением квантово-механических Muffin-tin и полнопотенциальных расчетов) и EXAFS. В качестве относительно новых подходов к обработке данных EXAFS представлены одновременное уточнение спектров на нескольких краях поглощения, использование Wavelet-преобразования, а также строгий учет многократного рассеяния.

Работа частично поддержана РФФИ (проекты № 11-03-00298, 11-03-00820, 13-03-01003).

**Рентгеновская спектроскопия поглощения в ближней к краю области
для исследования геологических материалов**

Кравцова А.Н.¹, Родина И.С.¹, Солдатов А.В.¹, Попов Ю.В.¹, Berry A.²

¹*Южный федеральный университет, 344090, ул. Зорге 5, Ростов-на-Дону, Россия (akravtsova@sfedu.ru)*

²*Австралийский национальный университет, Канберра, Австралия*

На основе рентгеновской спектроскопии поглощения в ближней к краю области (XANES) изучена атомная структура и электронное строение различных классов геологических материалов.

Проведен теоретический анализ спектров рентгеновского поглощения за K - и $L_{2,3}$ -краями серы в сульфидах со структурами типа NaCl (MgS, CaS, MnS) и NiAs (FeS, NiS, CoS). Исследована локальная атомная структура твердого раствора $Mg_{1-x}Fe_xS$.

Выполнена рентгеноспектральная идентификация минерала граната из современных россыпей Таманского полуострова. Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что образец граната содержит большое количество железа и соответствует пироп-альмандин-спессартиновой серии. Fe K-XANES спектры измерены с помощью лабораторного спектрометра Rigaku R-XAS. Сопоставление экспериментального Fe K-XANES с теоретическими спектрами, рассчитанными для двух железосодержащих миналов (компонентов) граната – альмандин и андрадита, позволило заключить, что магнетит-гранатовые россыпи Таманского полуострова содержат гранат в форме альмандин.

Изучено локальное атомное строение некоторых титансодержащих соединений, например, Ti-содержащего форстерита и Ti-содержащего циркона.

В целом, выполненные исследования показали, что XANES спектроскопия является эффективным методом, позволяющим получать информацию о наноразмерной локальной атомной структуре геологических материалов.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом Министерства образования и науки РФ (госзадание).

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Системы для микроскопии и анализа

e-mail: microscop@microscop.ru web: www.microscop.ru



Компания «Системы для микроскопии и анализа» обладает большим опытом в комплексном оснащении промышленных и научных аналитических лабораторий. Мы предлагаем нашим заказчикам выполнение всего комплекса работ, начиная с разработки стратегии решения типовых задач заказчика, подбора и оптимизации конфигурации оборудования и заканчивая собственно установкой и наладкой аналитической техники, гарантийного и послегарантийного обслуживания.

«СМА» также предлагает собственные разработки в области получения и обработки цифровых образов объектов, в т.ч. 3D, исследуемых методами оптической, электронной и рентгеновской микроскопии.

Наша Компания готова создать лабораторию (комплекс) на Вашей территории для решения задач при исследовании микроструктур в электронике, материаловедении и биологии. Мы выполним индивидуальный проект, который будет соответствовать Вашим задачам и возможностям.

В создание проекта входит:

- подготовка предложений по полному требуемому перечню оборудования для лаборатории (комплекса) в соответствии с решаемыми задачами;
- подготовка технических требований по размещению и установке оборудования;
- проведение измерений магнитных полей и вибрации в местах предполагаемой установки оборудования.
- разработка концепции по размещению оборудования, планировка помещений;
- работы по поставке, монтажу, наладке и вводу в эксплуатацию поставляемого оборудования, в том числе, модульных чистых комнат;
- организация обучения персонала на фирмах-изготовителях и на рабочих местах;
- осуществление технической поддержки (консультации специалистов фирмы по телефону, факсу, электронной почте; при необходимости выезд специалистов для проведения ремонта не позднее 7 дней с момента обращения);
- организация гарантийного обслуживания и ремонта поставленного оборудования;
- организация методического обеспечения работ на поставляемом оборудовании.

Компания осуществляет оснащение и запуск лабораторий (комплексов) «под ключ» как в России, так и в странах СНГ.

ООО «Системы для микроскопии и анализа» является авторизованным агентством на территории России, стран СНГ следующих компаний:



Компания Physical Electronics (PHI) – мировой лидер в области разработки аппаратуры для анализа поверхностей. Инновационные XPS, AES и SIMS технологии предоставляют уникальный инструментарий, позволяющий решать сложные проблемы материаловедения и ускорить разработку новых продуктов и процессов.



В основе набора решений FEI Company находится комбинация мощных сканирующих (SEM) и просвечивающих (TEM) электронных микроскопов и ионно-лучевых приборов (FIB). Эти системы позволяют просто и точно создавать трехмерные представления сложных структур и анализировать материалы до атомного уровня.



Предлагает уникальные решения по 2D и 3D визуализации с помощью рентгеновских систем. Системы компании Xradia Inc. успешно применяются в биомедицинских исследованиях, физическом моделировании процессов в нефтегазовых месторождениях, а также в материаловедении.



Компания Fischione Instruments предлагает различные приборы и приставки для приготовления образцов, системы ионного и электрохимического травления. Компания



Лидеры в производстве систем рентгеновского энергодисперсионного анализа, систем рентгеновского флуоресцентного анализа, систем обработки картин дифракции обратно-отраженных электронов.

9 ОКТЯБРЯ

Рентгеновская спектроскопия капсулированных в углерод наночастиц железа и никеля

Галахов В.Р.

Институт физики металлов УрО РАН

620990 Екатеринбург, Россия (galakhov@ifmlrs.uran.ru)

Наночастицы 3d-металлов, капсулированные в углеродную оболочку, обладают громадным потенциалом как для катализа, так и для нанобиотехнологии. Бесконтактной левитационной плавкой в высокочастотном поле и испарением расплавленного металла в потоке инертного газа, содержащего углеводороды, получены наночастицы металлов, капсулированные в углеродную оболочку, Fe@C и Ni@C размером от 5 до 20 нм. На основании рентгеновских фотоэлектронных и абсорбционных исследований, проведенных на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY, установлено, что в нанокompозитах Me@C (Me = Fe, Ni) ядро находится в металлическом состоянии, которое сохраняется, по крайней мере, в течение двух лет. Нахождение образцов Me@C на воздухе в течение двух лет не меняет металлический характер ядра, но приводит к изменению состояния углеродной оболочки за счет функциональных групп: гидроксила, карбонила и карбоксила.

Экспериментально измеренные спектры сопоставлены с расчетами электронной структуры графена, выполненными в рамках теории функционала плотности. Показано, что углеродная оболочка Me@C может быть представлена в виде нескольких слоев графена с топологическими дефектами Стоуна-Уэлса. На основании измерений рентгеновских резонансных эмиссионных (RIXS) К-спектров углерода, проведенных на линии I511-3 накопительного кольца MAX-lab для наночастиц Fe@C, исследована дисперсия энергетических зон углерода и показано проявление дефектов Стоуна-Уэлса в RIXS-спектрах.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 11-02-00166) и двусторонней программой «Российско-Германская лаборатория на BESSY».

XPS и XANES исследования межатомных взаимодействий в многослойных наноструктурах (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀/a-Si)₄₀ и (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀/SiO₂)₃₂

Домашевская Э.П., Турищев С.Ю., Чернышев А.В.

Воронежский Государственный Университет, 394006,

Университетская пл.1., Воронеж, Россия (ftt@phys.vsu.ru)

В связи с развитием спиновой электроники все больший интерес представляют наноструктуры, содержащие контактирующие магнитные и немагнитные слои. Целью исследования является выявление межатомных взаимодействий и химического состояния элементов двух систем многослойных наноструктур (МНС) (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀/a-Si)₄₀ и (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀/SiO₂)₃₂, различающихся составом неметаллических прослоек, методами XANES и XPS.

МНС с различными толщинами бислоев были получены методом ионно-лучевого сораспыления, в атмосфере аргона, на вращающуюся ситалловую подложку. Спектры были получены на российско-германском канале синхротрона BESSY II (станция MUSTANG, анализатор SPECS PHOIBOS 150).

Результаты исследований показали, что в поверхностном слое МНС металлы Co, Fe, Zr находятся преимущественно в окисленном состоянии в составе оксидов CoO, Fe₂O₃ и ZrO₂ соответственно. Кроме того, оказалось, что прослойки предполагаемого различного состава SiO₂ и a-Si имеют приблизительно одинаковый химический состав, близкий к нестехиометрическому оксиду кремния, и значительно перемешиваются с нанометровыми металлосодержащими слоями.

Две структуры с различными прослойками (SiO₂ и a-Si) были подвергнуты ионному травлению в камере подготовки образцов в течение часа. В результате оказалось, что все элементы металлосодержащих слоев Co, Fe, Zr показывают металлическое состояние как по положению остовных уровней, так и по распределению плотности состояний валентных электронов вблизи уровня Ферми, характерному для металлов, а толщина прослойки SiO₂/a-Si в образцах обеих серий не влияет на химическое состояние компонент МНС.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.1272.

Применение методов рентгеновской и электронной спектроскопии для исследования наноструктур полупроводников в матрицах пористого оксида алюминия

Валеев Р.Г.^{1,2}, Кривенцов В.В.³, Бельтюков А.Н.¹, Гильмутдинов Ф.З.¹

¹Физико-технический институт УрО РАН, 426000, ул.Кирова 132, Ижевск, Россия
(rishatvaleev@mail.ru)

²ГОУВПО Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

³Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

В настоящее время наука о материалах активно развивает направление, связанное с получением и исследованием новых наноматериалов для различных областей технологии и инженерии. В связи с этим разрабатываются и исследуются полупроводниковые наноструктуры в оксидных матрицах. Такие структуры позволяют не только избежать переноса заряда между отдельными частицами, но и защитить их от внешних воздействий [1-3].

Целью настоящей работы является проведение исследований локальной атомной структуры, состава и характера химических связей наноструктур Ge, GaAs и ZnSe, полученных в матрицах пористого Al_2O_3 . Используемые методы: СЭМ с микроанализом, EXAFS-спектроскопия и РЭС. Для сравнения использовались пленки материалов, синтезированных вместе с наноструктурами. Показано, что локальная атомная структура наночастиц в матрицах не претерпевает существенных изменений по сравнению с пленками, но, в случае бинарных полупроводников, они обладают лучшей стехиометрией состава, что объясняется иным механизмом конденсации материала в пористой матрице по сравнению с гладкой поверхностью подложки.

Работа выполнялась в рамках проектов УрО РАН № 12-С-2-1024 и 12-П-2-1038.

[1] Lu T., Dun S., Hu Q. *et al*, NIM B, 2006, **250**, 183–187.

[2] Hutagalung S.D., Choon L.S., African Physical Review, 2008, **2**, 159-160.

[3] Cho S., Lim H., Lee S., Journal of the Korean Physical Society, 2007, **51**, 1758-1763.

Исследование строения $Cr(acac)_3$ и некоторых его γ -замещённых методами ФЭС и ТФП

Осмущко И. С., Яшин В. А., Вовна В. И., Тугов М. В., Шапкин Н. П.

Дальневосточный федеральный университет, 690950, ул. Суханова 8, Владивосток, Россия
(osmushko.is@dvfu.ru)

Интерес к β -дикетонатам металлов обусловлен уникальными физико-химическими свойствами этих соединений, что определило их широкое применение. Так, β -дикетонаты используются для получения металлических и металлооксидных покрытий. Высокая биологическая активность ряда β -дикетонатов позволяет применять их в качестве медицинских препаратов, инсектицидов и гербицидов. Ацетилацетонаты переходных металлов интересны в фундаментальных исследованиях строения вещества ввиду установления закономерностей при β - и γ -замещениях, варьировании металла комплексообразователя.

В последнее время особый интерес в исследованиях комплексов алюминия, хрома и кобальта обуславливается их участием в построении композитов на основе матрицы из кремнийорганических соединений. Материалы, основанные на $[RSiO_{1.5}]_n$, обладают высокой гидрофобностью, цветопрочностью, особыми оптическими свойствами.

Частью нашей работы по исследованию кремнийорганических соединений с присоединёнными комплексами металлов явилось исследование комплексов $Cr(acac)_3$, а также их γ -замещённых $Cr(acac)_n(acac-R)_m$ с $R = -SCl$, $-S-CH_2C(Cl)H-SiMe_3$ ($n+m=3$). Фотоэлектронный спектр комплекса $Cr(acac)_3$ был получен в газовой фазе с использованием излучения HeI (21,2 эВ), для остальных соединений — в кристаллическом виде с рентгеновским источником $MgK\alpha$ (1253,6 эВ). Для всех структур были проведены расчёты с оптимизацией геометрии методом ТФП B3LYP.

При использовании методов фотоэлектронной спектроскопии и квантовохимического моделирования получены новые данные о геометрическом строении, энергетике основных и валентных электронных уровней, распределении электронной плотности, химических состояниях атомов и других электронных и энергетических характеристиках комплексов.

Изучение фазового химического состава многослойных структур методами рентгеновской рефлектометрии и фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий

Филатова Е.О.

Научно Исследовательский Институт Физики имени В.А.Фока, Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, ул. Ульяновская 3, Петергоф, Россия (feo@EF14131.spb.edu)

Ключевым вопросом развития технологий современных оперативных запоминающих устройств (ОЗУ) является процесс формирования межфазовой границы между подложкой и диэлектрической пленкой с высоким значением диэлектрической проницаемости. Основной идеей последних достижений ОЗУ технологий является введение тонких слоев между диэлектрической пленкой и подложкой с целью управления электрофизическими свойствами пленки, что особо остро ставит вопрос о возможностях исследования атомного и химического состава межфазовых границ протяженностью порядка 1 нм в гетероструктурах. Поэтому фундаментальной научной проблемой, без которой невозможно дальнейшее развитие технологий нанoeлектроники, является разработка количественных методов анализа и контроля атомного и фазового химического состава вещества, включая его изменение по глубине, применительно к сверхтонким пленкам в единицы нанометров и менее, а также межфазовым границам раздела толщиной в доли нанометров.

В докладе будут представлены разработанные нами методики анализа данных, полученных с помощью двух независимых спектроскопических неразрушающих методов (рефлектометрии мягкого рентгеновского излучения и фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий), применительно к различным технологически важным многослойным системам на основе оксидов переходных металлов. Основной акцент будет сделан на анализе влияния материала тонкого буферного слоя между пленкой и подложкой на свойства пленки. Также будут представлены наши первые результаты по изучению системы переменного фазового состава пленок Ti_xO_y/Si .

Рентгеноспектральное исследование процессов термического разложения двойных комплексных солей типа $[Pd(NH_3)_4][MCl_6]$

Асанова Т.И., Асанов И.П., Задесенец А.В., Корнев С.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Двойные комплексные соли (ДКС) с общей формулой $[Pd(NH_3)_4][MCl_6]$ являются перспективными прекурсорами для приготовления биметаллических наночастиц методом термического разложения. Исследование термических процессов комплексов, таким образом, становится ключевым для понимания механизмов формирования биметаллических наночастиц как при наличии, так и отсутствии материала-подложки.

В настоящей работе методами *in situ* рентгеновской абсорбционной (XAFS) и фотоэлектронной (РФЭС) спектроскопиями были изучены процессы термического разложения $[Pd(NH_3)_4][MCl_6]$ с $M = Ir, Pt$. Показано, что каждый из указанных методов дает уникальную информацию о процессе и является эффективным сам по себе, однако совместное использование позволяет получить более точный механизм процесса.

Роль атмосферы и скорости разложения, а также материала подложки и его соотношения с ДКС на конечный продукт термического разложения исследованы на примере $[Pd(NH_3)_4][IrCl_6]$. Выявлено, что при сухом механическом смешивании ДКС и углеродной подложки (Сибунит и терморасширенный графит) основной вклад в конечный продукт вносит атмосфера разложения. Наименьший размер биметаллических наночастиц (~ 5-7 нм) получается в восстановительной атмосфере. Скорость разложения – следующий после атмосферы фактор, также влияющий на размер наночастиц: чем меньше скорость разложения, тем ниже температура разложения и меньше размер наночастиц.

Анализ структуры поверхности и объема механосинтезированных наполнителей для магнитодиэлектрических композитов

Маратканова А.Н., Сюгаев А.В., Шаков А.А., Ломаева С.Ф.

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

Магнитодиэлектрические композиты, представляющие собой системы магнитных частиц, равномерно распределенных в диэлектрической органической матрице, успешно используются во многих практических приложениях, в том числе в качестве материалов, эффективно поглощающих в СВЧ-диапазоне частот. Одним из наиболее перспективных методов, используемых для получения наполнителей, является высокоэнергетическое механическое измельчение металла в органической среде, что позволяет улучшить химическую совместимость металла и органической матрицы. Добавки поверхностно-активных веществ в среду измельчения существенно облегчают процесс измельчения и способствуют получению частицы требуемой анизотропной формы. Такая обработка позволяет химически функционализировать поверхность металлических частиц, предотвратить их спонтанную агрегацию и коррозию, а также улучшить адгезию между металлом и органической матрицей.

Исследования выполнены на частицах железа, полученных механическим измельчением в среде парафина с добавками карбоксильных поверхностно-активных веществ. Фазовый состав и структура поверхности и объема синтезированных наполнителей исследованы с использованием комплекса экспериментальных методик, включая рентгеновскую дифракцию, Мёссбауэровскую спектроскопию, XAFS методики, РФЭ- и ИК-спектроскопию и др. Рентгеноспектроскопические исследования с использованием синхротронного излучения выполнены в Российско-немецкой лаборатории на BESSY II, Helmholtz-Zentrum Berlin, а также на канале A1 электронного синхротрона DESY, Гамбург.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 13-08-00103), двусторонней программой «Российско-немецкая лаборатории на BESSY II», HZB (Берлин) и HASYLAB, DESY (Гамбург).

Рентгеноспектральное исследование поверхности алмаза при высокотемпературном отжиге

Окотруб А.В.¹, Асанов И.П.¹, Булушева Л.Г.¹, Чувиллин А.Л.², Поляков О.В.¹, Пальянов Ю.Н.³

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*

²*НаноГуне, Сан-Себастьян*

³*Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН*

Формирование токопроводящих структур на поверхности алмаза потенциально важный процесс для развития алмазной электроники. В результате термического воздействия на алмазную структуру на ее поверхности происходит формирование электропроводящего sp^2 - углеродного слоя. При этом реакционная способность алмазной поверхности определяется ее симметрией, наличием примесей и размера алмазных частиц. В настоящей работе представлены результаты измерения рентгеновских спектров поглощения и фотоэмиссии детонационных наноалмазов, CVD алмазных пленок и монокристаллических искусственных алмазов прогретых *in situ* в условиях высокого вакуума до температуры 1500°C в камере рентгеновского спектрометра Российско-Германской лаборатории BESSY-II (г. Берлин). Показано, что исходные искусственные алмазы, синтезированные при повышенном давлении и наноалмазы, имеют окисленную поверхность. При отжиге выше 1000°C возникает электропроводимость. Образование слоя sp^2 –углерода прослеживается как по изменению C1s спектров с разной энергией возбуждения и по угловой зависимости NEXAFS спектров.

Applications of X-ray Photoelectron Spectroscopy for biologically related and organic materials

Dmitry Zemlyanov

Surface Science Application Scientist, Birck Nanotechnology Center

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), which is known as Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), is a powerful research tool for the study of the surface of solids. The technique becomes a widely-used for studies of the properties of atoms, molecules, solids, and surfaces. The main success of the XPS technique is associated with studies of the physical and chemical phenomena on the surface of solids. These investigations were limited by relatively-simple inorganic reactions and not many biologically-related objects and organic materials were approached by XPS. There are impartial reasons for low involvement of XPS into such kind of investigations. First, organic chemistry samples often exhibit high vapor pressure and therefore, degas badly in vacuum this is not compatible with XPS technique. Second, X-rays might cause radioactive damage of a sample. Third, the C 1s region, which is most informative for organic chemistry samples, is narrow and the photoemission peaks can over-crowd the region.

In this presentation successful examples of XPS studies of bio-related specimen and organic materials will be presented. In particular, the systematic XPS investigation of four peptide-silane and peptide-silane hybrid sol-gel thin films prepared under biologically benign conditions will be reported. This work demonstrates a use for XPS to characterized biologically-inspired surfaces, providing critical information on peptide coverage on the surface of the materials. The self-assembling layer characterization will be considered on the examples of thiols/amino acids on Au, GaAs, InAs and Si as well as aryl diazonium and diruthenium molecule functionalities on Si(111).

РФЭС и XANES исследование фторированного графита

И.П. Асанов, А.В. Окотруб А.В., Л.Г. Булушева, А.В. Гусельников, Д.В. Пинаков, Г.Н. Чехова
ИНХ СО РАН, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3

Химические производные графена продолжают привлекать внимание с точки зрения создания электронных устройств – транзисторов, сенсоров и др. Нами методы РФЭС и XANES применены для изучения свойств интеркалированных соединений фторированного графита (ИСФГ) состава C_2F_x ($x < 1$). Построена модель строения фторграфенового слоя, состоящего из углеродных и фтографеновых цепочек, полосок и островков. Показаны возможности применения XANES с угловым разрешением для исследования характеристик химической связи и структуры в ИСФГ. Продемонстрированы возможности РФЭС и XANES для исследования модифицированных восстановленных поверхностных слоев фторированного графита, полученных путем химической обработки в парах гидразина и при электронно-стимулированном удалении атомов фтора.

**Синтез и структура нового ингибитора коррозии – тетранатрий
нитрилотрисметиленфосфонатоцинката тридекагидрата $\text{Na}_4 [\text{Zn N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$**

Чаусов Ф. Ф.¹, Наймушина Е. А.¹, Шабанова И. Н.², Сомов Н. В.³

¹Удмуртский государственный университет, 426034, ул. Университетская, 1, Ижевск, Россия
(chaus@uni.udm.ru)

²Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия.

³Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия.

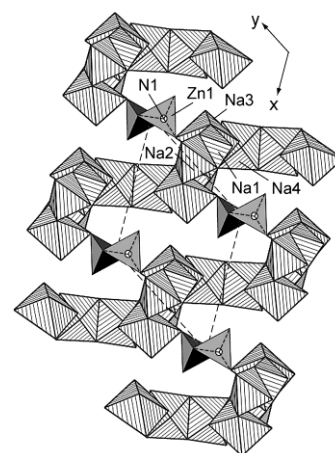
Известные органофосфонатно-цинкатные ингибиторы коррозии не позволяют добиться воспроизводимых защитных свойств (коэффициент торможения коррозии 2,7 – 11,0) из-за трудности получения заданной молекулярной и супрамолекулярной структуры; в известных структурах N-дентатный центр лиганда не участвует в координации атома цинка [1, 2].

Структура полученного соединения охарактеризована методами РСА (CCDC 919565), РЭС и КР. Продукт обладает регулярной островной структурой. Внутренняя координационная сфера включает связь Zn–N, замыкающую три пятичленных хелатных цикла с образованием общей связывающей электронной подсистемы атомов N–Zn–O–P. По сравнению с известными ингибиторами полученное соединение обладает высокой термической стойкостью (температура начала разложения 250 °С) и стабильностью при хранении.

Коэффициент торможения коррозии 14,3 (сталь 20, среда №2 по ГОСТ 9.502-82, статические условия, естественная аэрация, экспозиция 10 суток).

[1] Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M. *Inorg. Chem. Comm.*, **2005**, 8, 254-258.

[2] Demadis K.D., Mantzaridis C., Raptis R.G., Mezei G. *Inorg. Chem.*, **2005**, 13, 4469-4471.



**Трансформация электронной структуры слоя МУНТ при воздействии
ионных пучков наносекундной длительности**

Корусенко П.М., Болотов В.В., Несов С.Н., Поворознюк С.Н.

Омский научный центр СО РАН, 644018, 5 кордная 29, Омск, Россия (korusenko@obisp.oscsbras.ru)

Одним из способов направленного изменения электронной структуры, фазового состояния и свойств пленок МУНТ является радиационное воздействие импульсными ионными пучками.

Облучение слоев ориентированных МУНТ проводилось мощным ионным пучком (МИП) H⁺ – 15%, C⁺ – 85% с энергией 300 кэВ, длительностью импульса 60 нс и плотностью тока ~20 А/см². Методами XPS и XANES с использованием Российско-Германского канала синхротронного излучения электронного накопителя BESSY II и измерительной станции RGL, осуществлено исследование влияния облучения МИП на трансформацию электронной структуры и фазового состава пленок МУНТ [1].

Установлено, что воздействие МИП приводит к изменениям, связанным с преобразованием турбостратного углерода, покрывающего отдельные МУНТ, в структуры типа баррелей и онионов. Из анализа XPS спектров валентной зоны исходного и облученного образцов, следует, что при воздействии МИП происходит увеличение плотности электронов, находящихся в C2рσ состоянии, что возможно объясняется возрастанием доли атомов углерода, находящихся в sp³ гибридизации. Данный факт также подтверждается результатами XANES, где в области, отвечающей σ электронам углерода наблюдаются состояния, которые в литературе относят к ковалентному присоединению. В тоже время при анализе XPS валентной зоны, наблюдается перераспределение электронов в области C2рπ, что в свою очередь, возможно, объясняется формированием углеродных структур, дающих вклад в sp² гибридизацию. Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 12-08-00533.

[1] Болотов В.В., Корусенко П.М., Несов С.Н., Поворознюк С.Н., Шелягин Р.В., ФТТ, 2013, 55, 1197-1201.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК



Precision & Purity

UHV ■ XHV ■ UCV

Основанное в 1992 в научном и технологическом центре Тюрингии, в городе Йена, предприятие VACOM Vakuumkomponenten & Messtechnik GmbH является одним из ведущих европейских производителей вакуумной техники и поставляет свою продукцию по всему миру.

Центральными направлениями деятельности нашего предприятия являются вакуумная механика, вакуумная измерительная техника и вакуумная оптика - для использования в областях от высокого до сверхвысокого вакуума. К этому относится и разработка инновативных технологий обработки поверхностей с высочайшими требованиями к чистоте, уровню остаточного газовыделения и количеству остаточных частиц.

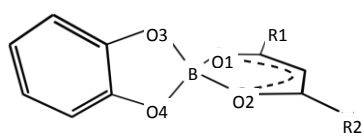
Мы сотрудничаем с партнёрами и клиентами, работающими в области высоких технологий: техники полупроводников, оптики, электроники и ускорителей частиц. Специальная продукция VACOM для таких развивающихся областей, как EUV литографии, медицинские ускорители, сертифицирована по всему миру. Долголетнее сотрудничество с научно-исследовательскими институтами, как Max-Planck, Fraunhofer и Leibniz, направлено на разработку специальных вакуумных компонентов, измерительной техники и технологий.



10 ОКТЯБРЯ

**Исследование валентных электронных уровней комплексных соединений
методами УФЭС, РФЭС и ТФП**Вовна В. И., Львов И. Б., Тихонов С. А.*Дальневосточный федеральный университет, 690950, ул. Суханова, 8.**Владивосток, Россия (vovna@vido.dvgu.ru)*

Изучение закономерностей в структуре валентных электронов комплексных соединений, содержащих многоатомные органические лиганды, затруднено в методах УФЭС паров и РФЭС конденсированной фазы. В первом методе необходимость перевода образца без деструкции в газовую фазу и перекрывание в спектре полос близких состояний существенно ограничивают круг доступных для изучения комплексов. В методе РФЭС низкое разрешение спектрометров затрудняет изучение зонной структуры соединений. В настоящем докладе обсуждается возможность изучения ряда классов соединений сочетанием метода УФЭС паров и РФЭС молекулярных кристаллов с использованием расчетных результатов. Обсуждаются спектры и электронная структура комплексов $F_2B(BAA)$ (I), $F_2B(Dbм)$ (II), $C_6H_4O_2B(AA)$ (III), $C_6H_4O_2B(BAA)$ (IV), $C_6H_4O_2B(Dbм)$ (V), $(C_6H_5)_2B(AA)$ (VI) и трис-хелатов РЗЭ $M(Dbм)_3$ ($M = Sc, Y, La, Lu$).

III. $R1 = R2 = CH_3$;IV. $R1 = CH_3, R2 = C_6H_5$;V. $R1 = R2 = C_6H_5$

Спектры HeI паров соединений I – VI в сочетании с результатами квантовохимических расчетов методом ТФП позволили установить закономерности в структуре π - и p_o -орбиталей хелатных циклов, природу верхних уровней, определяющих люминесцентные свойства комплексов. РФЭС спектры с излучением MgK_{α} с применением процедуры выделения расчетных энергий электронных уровней фрагментов (BAA, C_6H_5 , $C_6H_4O_2$) позволили оценить энергии МО, связанных с перекрыванием АО 2s-типа для II – V. Для комплексов $M(Dbм)_3$ обсуждаются энергии и взаимодействия np - и $4f$ -электронов металлов с лигандами.

Химическое состояние брома в углеродных наноматериалахБулушева Л.Г., Тур В.А., Асанов И.П., Асанова Т.И., Окотруб А.В.*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 3,
Новосибирск, Россия (bul@niic.nsc.ru)*

Взаимодействие газообразного брома с графитом приводит к формированию интеркалированного соединения, в котором гостевые молекулы брома акцептируют электронную плотность графеновых слоев. Интеркалат графита с бромом использован в качестве репера при исследовании электронного состояния брома в углеродных наноматериалах. Двухслойные углеродные нанотрубки, расщепленный графит и перфорированный графит выдерживались в насыщенных парах брома при комнатной температуре в течение нескольких дней. Электронная структура полученных соединений исследована методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии рентгеновского поглощения вблизи К-краев углерода и брома (NEXAFS). По сравнению со спектром интеркалата графита с бромом, РФЭС $Br3d$ спектры бромированных углеродных наноматериалов показали наличие высокоэнергетического дублета, относительная интенсивность которого меняется в зависимости от используемого углеродного компонента. С целью отнесения данного дублета были проведены квантово-химические расчеты фрагментов углеродных нанотрубок и графена с адсорбированной молекулой брома и с атомами брома, присоединенными перпендикулярно к графеновой поверхности, либо связанными с двухкоординированными атомами углерода, формирующими границы вакансий или краев фрагментов. Из сравнения теоретических данных с экспериментом предположено бромирование краевых атомов углерода. Показано, что обеспечить преимущественное формирование такого типа C-Br связей возможно при предварительном перфорировании графеновых слоев. NEXAFS спектры, измеренные вблизи BrK-края бромированного перфорированного графита, показали значительное отличие электронного состояния брома в данном материале по сравнению с гостевыми молекулами брома в графитовой матрице.

Синхротронные исследования процессов, инициированных высоковакуумным отжигом в слоях композитов $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$

Несов С.Н., Болотов В.В., Корусенко П.М., Поворознюк С.Н.

Омский научный центр СО РАН, 644018, 5 кордная 29, Омск, Россия (nesov@obisp.oscsbras.ru)

В настоящей работе спектроскопическими методами (XPS и XANES) с использованием Российско-Германского канала синхротронного излучения электронного накопителя BESSY II и измерительной станции RGL исследованы процессы, протекающие в условиях вакуумного термического отжига, в композитах на основе нестехиометрического оксида олова и слоев ориентированных MWCNT ($\text{SnO}_x/\text{MWCNT}$), полученных с применением методов магнетронного распыления (МР) и осаждения из паро-газовой фазы (ПГФ).

Анализ экспериментальных данных показал, что основным фактором, определяющим направление термически инициированных процессов, в исследуемой композитной системе, является коэффициент стехиометрии металлоксидной составляющей композита. Так, в результате формирования композита методом МР, металлоксидная составляющая содержит большое количество монооксида олова, и, как показывают данные XANES, не обладает строгим дальним порядком кристаллической структуры. При нагреве в вакууме в данном композите реализуются процессы восстановления олова при протекании реакции диспропорционирования монооксида ($300 - 5000^\circ\text{C}$), а также в результате реакции карботермического восстановления оксида олова в местах контакта металлоксидной компоненты с углеродной матрицей [1].

Композит, сформированный методом ПГФ, обладает значительно более высоким коэффициентом стехиометрии SnO_x и строгим дальним порядком кристаллической решетки. Данный композит является более устойчивым к воздействию вакуумного термического отжига. В результате отжига происходит перераспределение кислорода, приводящее к гомогенизации металлоксидной компоненты, с преобладанием стехиометрического SnO_2 . Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 12-08-00533.

[1] Болотов В.В., Корусенко П.М., Несов С.Н., Поворознюк С.Н., Шелягин Р.В., ФТТ, 2013, 55, 1197-1201.

Использование метода функционала плотности в расчетах ширины запрещенной зоны в полупроводниках на примере SnO_2

Карнаух Н.В., Горбунов В.А.

ВоГТУ, Вологда (karnauhnv@mh.vstu.edu.ru)

Теория функционала плотности (DFT) широко применяется в физике твердого тела для расчетов методами *ab initio*. Особенно актуальным в настоящее время является расчет наноструктур полупроводниковых пленок типа SnO_2 . Расчет ширины запрещенной зоны может осуществляться с использованием программного комплекса VASP, в котором реализованы методы вычисления свойств молекулярных, аморфных и кристаллических систем путем прямого решения уравнений квантовой механики. [1]

В работе показана возможность уточнения экспериментальных данных на основе DFT при исследовании тонких пленок SnO_2 : ширины запрещенной зоны, энергии Ферми, свободной энергии смешения. [2]

Для упрощения расчетов при моделировании суперячейки с числом атомов, равным 87, оказалось возможным применить метод присоединенных плоских волн (PAW) с сохранением соответствия экспериментальных и расчетных данных.

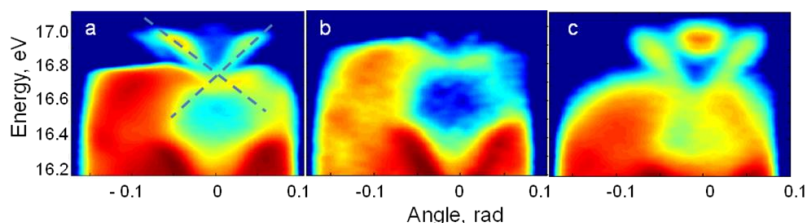
Наши расчеты показали, что полученное значение ширины запрещенной зоны для SnO_2 , равное 3.4 эВ, хорошо согласуется с экспериментальными данными. [2] Сравнение расчетных значений с экспериментальными проводилось с помощью дифрактограмм.

[1] Карнаух Н.В., Горбунов В.А. VASP как средство автоматизации научного эксперимента. // Материалы седьмой международной научно - технической конференции ВоГТУ «Автоматизация и энергосбережение машиностроительного и металлургического производств, технология и надежность машин, приборов и оборудования». – Вологда. – 2012. – С. 172.

[2] Рябцев С.В. Электрофизические и оптические свойства различных наноструктур оксида олова. // Диссертация на соискание ученой степени ДФМ наук. – Воронеж. – 2011. – С. 24.

ARPES спектроскопия p - n перехода в топологических изоляторахКузнецова Т.В.¹, Гребенников В.И.^{1,2}, Терещенко О.Е.³, Кох К.А.⁴¹Институт физики металлов УрО РАН, 620990, ул. Ковалевской 18, Екатеринбург, Россия
(kuznetsova@ifmlrs.uran.ru)²Уральский государственный университет путей сообщения, Екатеринбург³Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН⁴Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

Исследуется монокристалл топологического изолятора Bi_2Te_3 , обладающий на одном конце полупроводниковой проводимостью p -типа, а на другом – n -типа, с целью определения изменения структуры и заполнения состояний в области p - n перехода. На рисунке показана интенсивность ARPES фотоэмиссии в зависимости от кинетической энергии и угла выхода электронов (в окрестности Γ -точки зоны Бриллюэна): а) в области n -типа и б) в области p -типа. На рис. а отчетливо видны поверхностные состояния с линейным законом дисперсии, так называемый дираковский конус. В p -области (б) виден лишь нижний конус, поскольку верхние состояния не заполнены электронами. Объемные валентные состояния, находящиеся в глубине от уровня Ферми, практически не изменяются при p - n переходе. Незначительное увеличение концентрации электронов при p - n переходе приводит к увеличению заполнения в большом интервале энергий (около 0.15 эВ) потому, что это поверхностные, а не объемные состояния. Вообще, поверхностными состояниями легко управлять. Например, покрытие p -образца небольшим количеством (0.1 монослоя) цезия (рис. с) добавляет электроны, которые заполняют не только верхний конус поверхностных состояний, но также и низ зоны проводимости.

**Спиновая поляризация в поверхностных состояниях топологических изоляторов**Терещенко О.Е.^{1,3}, Кох К.А.^{2,3}, Еремеев С.В.⁴, Чулков Е.В.⁵, Miyamoto K.⁶, Kimura A.⁶, Okuda T.⁶¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, пр. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия (teresh@isp.nsc.ru)²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск³Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск⁴Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 636021 Томск⁵Donostia International Physics Center (DIPC), 20018 San Sebastian, Spain⁶Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University, Japan

В работе изучены электронная структура и спиновая поляризация электронов в поверхностных состояниях полупроводниковых соединений $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ и Bi_2TeSe_2 [PRL 109, 166802 (2012)]. Впервые экспериментально показано, что высокая степень спиновой поляризации (~80%) сохраняется при переходе через точку Дирака с верхней ветки на нижнюю (рис.1а,с) и находится в хорошем согласии с расчетами из первых принципов (рис.1б).

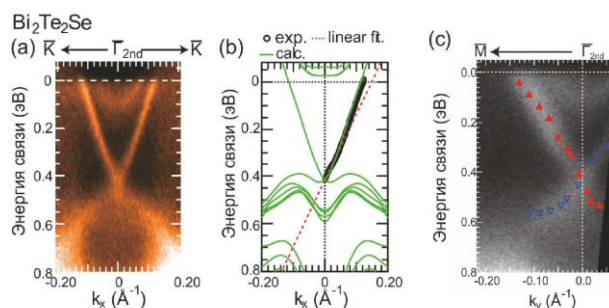


Рис.1 Дисперсионные кривые $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ вдоль направления Γ -К, измеренные методом фотоэмиссии с угловым разрешением (а) сравниваются с теоретическим результатом (б). (с) – результат измерения энергетического распределения электронов с разрешением по спину: треугольники вверх отражают распределения электронов по проекции спина вверх, треугольники вниз – по спину вниз.

Стабильность поверхностей топологических изоляторов и высокая степень спиновой поляризации в нижней и верхней частях конуса Дирака расширяет возможности использования этих материалов в приложениях спинтроники.

Изучение методами РФЭС, XAFS, СХПЭЭ изменений состава и электронного строения поверхности сульфидов металлов в химических реакциях

Михлин Ю.Л., Томашевич Е.В., Шурупов В.В., Романченко А.С., Карачаров А.А.
Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск (yumikh@icct.ru)

Химическое поведение сульфидов металлов отличается от традиционного для полупроводниковых материалов и характеризуется, в частности, значительными нарушениями состава поверхности, пассивацией при анодных потенциалах и т.д. Пассивация сульфидных минералов является одной из основных проблем гидрометаллургических технологий; природа ее остается спорной уже десятилетия, и не объяснима простым экранированием поверхности продуктами реакций. В данной работе для изучения состава, строения и свойств поверхности природных халькопирита, пирита, сфалерита, галенита, валлериита в ряде химических реакций был применен комплекс методов, включающий, видимо, впервые, отражательную спектроскопию характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ/REELS) с разрешением по глубине, в сочетании с рентгенофотозлектронной спектроскопией, рентгеновской спектроскопией поглощения, сканирующей зондовой микроскопией, электрохимическими методами и измерениями проводимости на постоянном токе. Сопоставлено состояние поверхности сульфидов в различных условиях, в том числе при потенциалах «пассивного» и «транспассивного» окисления. Найдены корреляции между изменениями состава (прежде всего, нарушениями стехиометрии и образованием дефицита металлов), химического состояния элементов, электронной структуры, в т.ч. ширины запрещенной зоны, энергии и интенсивности плазменных максимумов, определенных из спектров ХПЭЭ, степени разупорядочения, электрическим сопротивлением химически модифицированной поверхности. Сделаны выводы о влиянии изменений электронной структуры на реакционную способность поверхностного слоя при коррозии сульфидов в растворах, взаимодействии с рядом катионов металлов и др.

**Формирование гетерограницы Pt/KPT и плазменный оксид/KPT:
исследования методом РФЭС in situ**

Кеслер В.Г., Закиров Е.Р.

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН г.Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13
(kesler@isp.nsc.ru)*

Благодаря таким физическим свойствам, как высокая подвижность носителей заряда, прямозонность и возможность изменения ширины запрещенной зоны, соединение кадмий-ртуть-теллур ($Cd_xHg_{1-x}Te$, КРТ) широко применяется для изготовления фотоприемных устройств ИК-диапазона. Известно, что плёнки КРТ чувствительны к внешним воздействиям – термическим, химическим и физическим. Проблема нестабильности поверхности КРТ не позволяет использовать его достоинства в полной мере.

С целью установления характера и степени нарушения стехиометрии приповерхностного слоя в результате проведения различных технологических операций и поиска путей пассивации поверхности КРТ в работе методом РФЭС in situ исследуются начальные стадии напыления платины на поверхность КРТ и процесс окисления поверхности КРТ в кислородной плазме тлеющего разряда.

Установлено, что осаждение платины на поверхность КРТ методом электронно-лучевого испарения приводит к резкому уменьшению относительной доли ртути в приповерхностном слое в первый же цикл напыления, несмотря на малые потоки испаряемого материала. Дальнейшее осаждение металла на поверхность КРТ приводит к разрыву связей Cd-Te и Hg-Te, диффузии теллура к поверхности платины и к образованию теллуридов платины.

Обработка в плазме проводилась в двух режимах: окисления и анодирования. Кинетика окисления КРТ в плазме тлеющего разряда имеет характер близкий к логарифмическому, аналогично установленному нами ранее при изучении плазменного окисления InAs [1].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-07-12151 офи-м

[1] Кеслер В.Г. Журнал структурной химии. Приложение. 2011, Том 52, с. s156-s164.

Comparative Study of C₆₀ and Gas Cluster Ion Sputtering in XPS Depth Profiling for Thin Film Analysis

W. Betz, S. S. Alnabulsi, J. F. Moulder, S. N. Raman, S. R. Bryan, J. S. Hammond

The objective of successful XPS sputter depth profiling is to accurately identify the layer thicknesses and chemical composition of materials within thin film structures. Cluster ion beam sputtering has been widely used in recent years with the intent to address this essential analytical goal for a broader range of materials, including organic materials. C₆₀ cluster ion beam sputtering provided the first access to quantitative chemical state information below the surface for many polymers, organic and inorganic oxide materials [1].

The recent introduction of argon gas cluster ion beam sputtering to the XPS community has further expanded the capability of successful depth profiling with an emphasis on preserving the chemical structure of challenging polymer and organic materials that exhibit rapid radiation induced reduction rates due to the mobility and reactivity of free radicals that are formed during the sputtering process [2].

The purpose of this study is to present a comparative evaluation to quantify the benefits of using either C₆₀ or argon gas cluster ion beam sputtering for XPS compositional depth profiling by characterizing several standard organic and inorganic thin film structures.

[1] N. Sanada, A. Yamamoto, R. Oiwa, and Y. Ohashi, *Surf. Interface Anal.* 36, 280 (2004).

[2] T. Miyayama, N. Sanada, M. Suzuki, J. S. Hammond, S.-Q. D. Si and A. Takahara, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 28, No. 2, L1 (Mar/Apr 2010)

Изменение структуры и химического состояния новых электронных материалов в зависимости от параметров ионного травления

Сиротина А.П.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, ГСП-1, 119991,
Москва, Россия (ansipe@mail.ru)

В настоящее время цирконат-титанат свинца (ЦТС) имеет широкую область применения в качестве основного материала для сенсоров, датчиков и устройств памяти. В данной работе тонкие пленки ЦТС были выращены методом CVD на субстрате Pt/TiO₂/SiO₂/Si. Анализ химических состояний и стехиометрии полученных пленок проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [1].

В работе рассматриваются изменения в стехиометрии и химических состояниях полученных пленок ЦТС под действием ионного пучка. Для получения информации о внутренней структуре материала были использованы как различные виды ионов (Ar⁺, C₂₄H₁₂⁺, Ar₍₅₀₀₋₂₀₀₀₎⁺), так и различные энергии пучков [2]. В работе предложены оптимальные условия для профилирования по глубине неорганических материалов, а также рассматриваются такие процессы, как селективное травление, повреждение поверхности образца и подзарядка поверхности в процессе травления образца [2]. Канонически исследования сосредоточены на использовании ионов Ar⁺, однако, в работе показано, что использование «мягких» ионов обладает существенным преимуществом и позволяет уменьшить повреждение объемной составляющей образца, а также понизить эффект преимущественного распыления ионов в структуре многокомпонентного образца.

[1] Jae-Nam Kim, Kwang-Soo Shin, Dae-Hwan Kim, Byung-Ok Park, Nam-Kyoung Kim, Sang-Hee Cho., *J. Appl. Surf. Sci.*, 2003, 206, [1–4], 119–128.

[2] Aleksey Etin, Gennady E. Shter, Reuven Brenner, Sioma Baltianski, Gideon S. Grader., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, 90 [12], 3800–3803.

Синхротронные исследования XANES наноразмерных структур на основе кремния

Турищев С.Ю., Терехов В.А., Домашевская Э.П.

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, 394006, Университетская пл.1 (tsu@phys.vsu.ru)

Представлены результаты исследований электронного строения ряда полупроводниковых систем, содержащих наноразмерные структуры на основе кремния и его соединений методом спектроскопии XANES: от нанопористого кремния до систем нанокристаллов Si в диэлектрике. Так как необычные люминесцентные свойства исследованных систем определяются и зависят от чрезвычайно развитой поверхности и интерфейсов приповерхностных слоев, то применение метода XANES позволяет получить полезную информацию о закономерностях и особенностях перестройки электронного спектра при переходе от объемных материалов к наноструктурам.

Спектры XANES были получены для $L_{2,3}$ и К уровней Si при помощи методики регистрации квантового выхода рентгеновского фотоэффекта (измерения компенсационного тока образца). Использовалось синхротронное излучение двух накопительных колец: Aladdin (синхротронный центр SRC университета Висконсин-Мэдисон, США) и BESSY II (Гельмгольд Центр Берлин, Германия).

Показано, что присутствие наноразмерных кремниевых образований приводит к заметной перестройке электронного спектра. Так, увеличение пористости в пористом кремнии приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. Изучена эволюция электронно-энергетического спектра пористого кремния при естественном старении. Показано, что при формировании массивов нанокристаллов кремния в поверхностных слоях матрицы SiO_2 циклический набор дозы ионной имплантации является более эффективным способом формирования, чем однократный набор той же общей дозы. Впервые обнаружены аномальные эффекты взаимодействия синхротронного излучения нанометровых длин волн с системами, содержащими нанокристаллы кремния в диэлектрической матрице или между нанослоями диэлектрика, проявляющиеся в обращении интенсивности вблизи $L_{2,3}$ края поглощения кремния. Впервые экспериментально обнаружено явление интерференции синхротронного излучения нанометровых длин волн в структурах "кремний на изоляторе" для предкраевой области Si $L_{2,3}$ спектра квантового выхода.

Исследование валентного состояния ионов переходных металлов в сложных оксидах методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Козаков А.Т.¹, Кочур А.Г.²

¹Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону (kozakov_a@mail.ru)

²Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону, (agk@rqups.ru)

В докладе представлены результаты исследования валентного состояния ионов Fe и Mn в разнообразных монокристаллических и керамических сложных оксидах. Относительные содержания ионов Fe^{2+}/Fe^{3+} и Mn^{3+}/Mn^{4+} получены подгонкой экспериментальных Fe2р- и Mn2р-спектров суперпозицией рассчитанных спектров ионов.

Основные результаты:

- В монокристаллических мультиферроиках $BiFeO_3$ и $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ все ионы железа находятся в трехвалентном состоянии. В керамических мультиферроиках $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ присутствуют как Fe^{2+} , так и Fe^{3+} ионы. Относительное содержание Fe^{2+}/Fe^{3+} зависит от технологии синтеза образцов [1].
- В монокристаллах RMn_2O_5 ($R = Y, Bi, Eu, Gd$) присутствуют Mn^{3+} и Mn^{4+} в приблизительно равных количествах, R трехвалентны [2].
- В керамических образцах $La_{1-\alpha}Bi_\beta Mn_{1+\delta}O_{3\pm\gamma}$ присутствуют ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} . Количество ионов Mn^{4+} коррелирует с отклонением от стехиометрического содержания марганца δ [3].
- Монокристаллы твердых растворов $La_{1-x}Bi_xMnO_{3\pm\beta}$ и $La_{1-x-y}Bi_xA_yMnO_{3\pm\beta}$ ($A = Ba, Pb$) имеют переменный элементный состав по объему и сверхрешетки, образованные плоскостями кристаллографического сдвига. Количество ионов Mn^{4+} коррелирует с числом атомов кислорода на формульную единицу.

[1] A.T. Kozakov et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **184** (2011) 16–23

[2] A.T. Kozakov et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **184** (2011) 508–516

[3] A.G.Kochur et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **185** (2012) 175–183

[4] A.T. Kozakov et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **186** (2013) 14–24

Строение нанесенных Ag, Pd и Pd-Ag стеклотканых катализаторов синтезированных методом СВС по данным РФЭС, EXAFS, СЭМ и РФА СИ спектроскопии

Боронин А.И.¹, Кибис Л.С.¹, Кочубей Д.И.¹, Котолевич Ю.С.², Мироненко О.О.²,
Тренихин М.В.², Шарафутдинов М.Р.³, Цырульников П.Г.², Гончаров В.Б.¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск (GVB@catalysis.ru)

²Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

В настоящее время проводится интенсивный поиск новых методов приготовления катализаторов, включающих, как новые способы формирования активного компонента, так и использование новых современных носителей. В данной работе предпринята попытка синтеза Ag, Pd и Pd-Ag катализаторов разного состава методом твердофазного (золь-гель) горения, используя стеклоткань (КС-19) в качестве носителя. Катализаторы готовились пропиткой стеклоткани раствором AgNO_3 и $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, сушкой, последующей пропиткой раствором топливной добавки (D-глюкозы). Температура синтеза составляла 470 – 510 °С. Элементный объемный состав катализаторов был исследован рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL -Advant'x с Rh - анодом рентгеновской трубки. Зарядовое состояние и элементный состав поверхности проводился на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре Kratos, использовали рентгеновское излучение линии алюминия AlK α . Элементный объемный и поверхностный анализы показывают обогащение поверхности частиц Ag. EXAFS-спектры К-краев поглощения Pd и Ag регистрировали на EXAFS-спектрометре Сибирского центра синхротронного излучения по методике на пропускание и выходе флуоресценции при энергии электронов 2 ГэВ и среднем токе в накопителе во время измерения 70 мА. По данным EXAFS, для восстановленных в водороде образцов имеет место образование сплава Pd-Ag. Установлено, что селективность в реакции гидрирования ацетилен-этиленовых смесей выше для нанесенных на стеклоткань Pd-Ag сплавов, чем для монометаллического Pd образца. Из данных EXAFS и РФЭС предложена структура частиц сплава, оценен состав.

Работа выполнена на оборудовании СЦСИ, Новосибирск, Россия, приобретенном при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, а также при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 10-03-00451-а.

РФЭС, РЭС и квантовохимическое изучение электронного строения каликс[4]аренов и тиакаликс[4]аренов

Крючкова Н.А.¹, Костин Г.А.¹, Лаврухина С.А.¹, Драпайло А.Б.², Калинин А.В.³, Мазалов Л.Н.¹, Торгов В.Г.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия (knatali@ngs.ru)

²Институт органической химии НАН Украины, Киев, Украина

³Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Существенные отличия комплексообразующих и экстракционных свойств тиакаликсаренов (ТКА) от классических каликсаренов обусловлены наличием мостиковых атомов серы, влияющих на электронное строение ароматического ядра в целом и способных выступать в качестве дополнительных донорных центров. Варьирование конформаций макроцикла и природы донорных атомов в структуре тиакаликсарена дает возможность направленно менять селективность и эффективность комплексообразования.

Рентгеновские фотоэлектронные O1s, S2p_{3/2,1/2}, P2p_{3/2,1/2} спектры атомов, входящих в состав изучаемых соединений, а также спектры Pd3d_{5/2} для комплексов каликсаренов с палладием были получены на электронном спектрометре ESCA-Specs. На рентгеновском ультрамягком спектрометре «Стеарат» были получены рентгеновские эмиссионные (K α)-спектры атомов кислорода, (K β)-спектры атомов серы и (L $\beta_{2,15}$)-спектры атомов палладия, входящих в состав изучаемых соединений. Квантовохимические расчеты электронной структуры модельных соединений были проведены в рамках теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP (базис M6-31G(TM)+*), программный комплекс Jaguar 7.5, Schrodinger Inc.

В работе проведено комплексное изучение характера распределения электронной плотности ряда тиакаликсаренов в различной конформации и их ациклических аналогов и установление взаимосвязи между электронными и пространственными особенностями строения функционализированных тиакаликсаренов и их комплексообразующей способностью.

**Наноструктурированные пленки твердого раствора $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$
как модель катализаторов НТО СО**

Гуляев Р.В.¹, Осадчий Д.Ю.^{1,2}, Боронин А.И.^{1,2}

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия (gulyaev@catalysis.ru)

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Катализаторы Pd/CeO_2 обладают рядом уникальных свойств, что делает их объектами пристального внимания исследователей в последние годы. Во-первых, высокая активность данных катализаторов в реакции окисления СО при низких температурах ($T < 0^\circ\text{C}$) сочетается с высокой термической стабильностью ($\geq 800^\circ\text{C}$). Во-вторых, палладий на поверхности CeO_2 находится в экстремально высокодисперсном состоянии и не образует наночастиц Pd и PdO. Метод РФЭС, обнаруживает два неэквивалентных состояния палладия с энергией связи уровня $\text{Pd}3d_{5/2} = 338$ и 336 эВ [1,2]. Первое состояние относится к ионам Pd^{2+} в составе твердого раствора. Второе состояние формально отвечает степени окисления палладия 1+. Оба данных состояния палладия являются непосредственными участниками реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ при низких температурах. Для дальнейшего детального исследования этого явления необходимо использование метода РФЭС в режиме *in situ*. Однако, учитывая специфику взаимодействия палладия с CeO_2 , стандартные методики получения модельных катализаторов, применяющиеся в surface science (sputtering, CVD, etc) оказываются неэффективными в данном случае.

Нами была разработана методика получения тонкой пленки твердого раствора $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ непосредственно в камере обработки спектрометра. Микроструктуры, зарядовые состояния палладия на поверхности получаемых пленок и реальных порошковых катализаторов практически неотличимы. Полученные модельные объекты позволяют избавиться от нежелательного явления дифференциальной подзарядки поверхности образцов во время проведения различных обработок как в режиме *in situ*, так и *ex situ*.

[1] Боронин А.И., и др., Catalysis today, 2009, 144, 201-211.

[2] Гуляев Р.В., и др., Applied catalysis A, 2012, 439-440, 41-50.

Заполнение одностенных углеродных нанотрубок галогенидами 3D-металлов

Волыхов А.А.^{1,2}, Яшина Л.В.², Харламова М.В.², Елисеев А.А.²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991, Ленинский просп., 31, Москва, Россия (andyvolikhov@yandex.ru)

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Квазисвободные одномерные кристаллы нанометрового и субнанометрового диаметра представляют собой уникальный объект для современной физики. Они могут быть экспериментально получены капиллярным заполнением углеродных нанотрубок, являющихся химически инертным темплатом.

В работе показано, что капиллярная конденсация расплавов галогенидов Mn, Fe, Co, Ni с последующей медленной кристаллизацией приводит к полностью или частично аморфному заполнению в случае хлоридов и хорошо структурированным одномерным кристаллам в случае некоторых бромидов и всех иодидов. Это поведение соответствует изменению параметра соответствия, рассчитанного для однотипных структур одномерных кристаллов в различных приближениях, в том числе в квантово-механическом расчёте в рамках теории функционала плотности.

Методами РФЭС, КР, оптической спектроскопии поглощения выявлено, что все интеркалированные соединения обладают акцепторным влиянием на электронную структуру нанотрубок. Уровень легирования, определённый на основе рассчитанной работы выхода одномерных кристаллов, уменьшается от хлоридов к иодидам из-за уменьшающегося сродства галогена к электрону. Экспериментально наблюдаемая тенденция выражена значительно слабее. Это может быть объяснено изменением расстояния от одномерного кристалла до стенки нанотрубки, которое оказывает противоположное влияние.

Учет влияния динамических процессов на рентгеновские эмиссионные полосы металлов

Овчаренко Р.Е.¹, Тупицын И.И.¹, Савинов Е.П.¹, Волошина Е.² и Шулаков А.С.¹ ¹*Институт физики им. В.А.Фока СПбГУ, 198504, ул. Ульяновская 1, Санкт-Петербург, Россия (r.e.ovcharenko@gmail.com)*
²*Institut fuer Chemie, Humboldt-Universitaet zu Berlin, Berlin, 12489, Germany*

Значительную роль в формировании рентгеновских эмиссионных полос (РЭП) играют многоэлектронные процессы, сопровождающие рентгеновские переходы. Еще в начале 1960-х годов была предложена Mahan-Nozieres-De Dominicis (MND) теория [1] динамического экранирования электронами зоны проводимости остовой вакансии. Это приводит к появлению в $L_{2,3}$ рентгеновских спектрах поглощения и эмиссии узкого пика (MND пика), локализованного в спектрах вблизи Ферми края. MND теория даёт полуэмпирическое описание этой сингулярности, зависящее от феноменологических параметров. Мы объединили MND теорию с современными методами расчета зонной структуры кристаллов для вычисления рентгеновских спектров эмиссии с учетом MND эффекта полностью "из первых принципов". Этот подход был применен для вычисления К и $L_{2,3}$ РЭП металлического магния и алюминия.

Другая особенность РЭП металлов – протяжённые низкоэнергетические «хвосты», традиционно связывается с Оже-распадом вакансии в валентной зоне в конечном состоянии эмиссионного перехода. Мы учли его в рамках феноменологического подхода [2], что позволило оценить время жизни вакансии в валентной зоне металлов.

Расчёты [3] неожиданно показали, что именно MND эффект определяет форму С К- края поглощения в графене. Поэтому в рамках нашего подхода мы рассчитали как К- спектр поглощения, так и С К- РЭП. Наши результаты совпали с [3], но не обнаружили значительного влияния MND рассеяния на форму эмиссионной полосы.

[1] Nozieres P., De Dominicis C.T., Phys. Rev. 178, p. 1097 (1969)

[2] Livins P., Schnatterly S.E., Phys. Rev. B 37, p. 6731 (1988)

[3] Wessely O., Katsnelson M.I., Eriksson O., PRL 94, p. 167401 (2005)

Особенности взаимодействия ультрамягкого рентгеновского излучения с массивами ориентированных углеродных нанотрубок

Каныгин М.А., Гусельников А.В., Седельникова О.В., Куреня А.Г.,
Булушева Л.Г., Окотруб А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (mkanygin@gmail.com)

В ходе распространения электромагнитной волны в среде наблюдается уменьшение её интенсивности, что связано с процессами упругого и неупругого взаимодействия электромагнитного излучения с атомами материала. В представленной работе рассматривается анализ эффектов упругого и не упругого взаимодействия рентгеновского излучения с массивами ориентированных углеродных нанотрубок на направление распространения рассеянного рентгеновского излучения. С целью выявления влияния УНТ на направление распространения рентгеновского излучения были получены экспериментальные кривые рассеянного рентгеновского излучения для образцов ориентированных и разориентированных углеродных нанотрубок. Было обнаружено увеличение выхода рентгеновской флуоресценции вдоль направления роста нанотрубок. Моделирование структурных параметров массивов УНТ показало отсутствие вклада процессов упругого взаимодействия в дополнительную интенсивность, регистрируемую для образцов ориентированных УНТ. Установлено, что угловое распределение интенсивности рассеянного рентгеновского излучения близко по величине к угловому распределению направленности нанотрубок, определенных из анализа электронно-микроскопических изображений. Анализ угловой зависимости рентгеновских спектров флуоресценции и поглощения графита в сопоставлении с рентгенооптическими параметрами массивов УНТ вблизи края поглощения углерода, полученных на основании соотношений Крамерса-Кронинга, показал, что для испускаемых рентгеновских фотонов с энергией 280-282 эВ возможно выполнение условий аномальной дисперсии. Таким образом, показано, что рентгеновское излучение может распространяться во внутренней полости УНТ в условиях полного внутреннего отражения.

**Исследование методом РФЭС модельных золотых катализаторов,
полученных при помощи ВЧ-разряда в атмосфере кислорода**

Стадниченко А.И.^{1,2}, Кибис Л.С.^{1,2}, Боронин А.И.^{1,2}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090,
пр. Академика Лаврентьева, 5 (stad@catalysis.ru)

²Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, 630090, ул. Пирогова, 2

Последние 20 лет активно развиваются исследования золотых нанесенных высокодисперсных систем, проявляющих исключительно высокую активность в каталитических реакциях окисления при низких температурах. Однако природа активных центров Au/MeO_x катализаторов, состав и электронная структура до сих пор остаются предметом дискуссии. Для изучения активных в кислородных форм, стабилизирующихся золотыми наночастицами, перспективным подходом является применение модельных систем, таких как нанесенные на подложку окисленные кластеры золота.

В данной работе были получены наночастицы оксида золота, нанесенные на инертные носители, исследованы их электронные свойства, структура и реакционная способность в зависимости от размеров частиц. Для получения наночастиц был применен метод плазменного распыления золотого электрода в O₂ в камере фотоэлектронного спектрометра VG ESCALAB HP. Для всех частиц методом РФЭС было показано наличие двух состояний золота – металлического ($E_{\text{св}}(\text{Au}4f_{7/2}) = 84.0$ эВ) и окисленного Au³⁺ ($E_{\text{св}}(\text{Au}4f_{7/2}) = 86.0-86.6$ эВ). Показано, что доля окисленного золота возрастала при увеличении размера частиц. Анализ спектров O1s показал, что для маленьких частиц наблюдается одно состояние кислорода с $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 529.6$ эВ, а при увеличении размера частиц происходит образование двух состояний кислорода с $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 529.4$ эВ и 530.6 эВ, которые могут быть отнесены к плоским и трехмерным наночастицам оксида золота. Было установлено, что наиболее активны малые плоские частицы оксида золота, которые проявляют высокую реакционную способность в окислении CO при T=300K: $\chi = 10^{-2} - 10^{-3}$. Для больших частиц имеет место индукционный период, связанный с автокаталитической стадией появления металлических кластеров.

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований, проект РФФИ мол-а 12-03-31499.

**Изучение автоколебаний в реакциях окисления легких углеводородов на никеле
с применением методов РФЭС и РФА в режиме *in situ***

Сараев А.А., Каичев В.В., Винокуров З.С., Шмаков А.Н., Бухтияров В.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова, СО РАН, Новосибирск (asaraev@catalysis.ru)

В данной работе представлены результаты *in situ* исследований реакций окисления метана и пропана на никелевой фольге, протекающих в режиме автоколебаний. Показано, что в температурном диапазоне 650-900°C в условиях дефицита кислорода в данных системах наблюдаются автоколебания релаксационного типа. Осцилляции скорости реакции сопровождаются осцилляциями температуры катализатора с амплитудой ~25°C в случае окисления пропана и амплитудой ~100°C в случае окисления метана, а также периодическим окислением-восстановлением катализатора [1]. *In situ* исследования проводились с применением методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновского фазового анализа (РФА) в комбинации с масс-спектрометрией. В ходе эксперимента установлено, что в состоянии высокой активности никель в приповерхностном слое находится в металлическом состоянии, о чем ясно свидетельствуют Ni2p и O1s РФЭС спектры и рентгенограммы поверхности катализатора. Переход в состояние низкой активности сопровождается образованием на поверхности слоя NiO. Процесс перехода катализатора из состояния высокой активности в состояние низкой активности впервые исследован с применением РФЭС в варианте высокого временного разрешения. В активный полупериод основным маршрутом реакции является парциальное окисление метана и пропана до CO и H₂, причем селективность по CO достигает 98% (в случае окисления пропана). Побочными продуктами являются H₂O, CO₂ и пропилен.

Таким образом, применение методов РФЭС и РФА в режиме *in situ* однозначно позволяют установить, что возникновение автоколебаний в данных системах определяется периодическим окислением/восстановлением никеля.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 11-03-00498).

[1] Kaichev V.V., Gladky A.Yu., Prosvirin I.P., Saraev A.A., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I. // Surf. Sci. 2013. V. 609. P. 113-118

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

РФЭС – НАША СПЕЦИАЛЬНОСТЬ



AXIS ULTRA

МУЛЬТИТЕХНОЛОГИЧНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ
ФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР

- Высочайшее разрешение по энергии
 <0.48 эВ FWHM Ag $3d_{5/2}$
- Быстрое построение РФЭ-карты с высоким разрешением
Латеральное разрешение достигает 3 мкм
- Превосходное энергетическое разрешение на диэлектриках
 <0.68 эВ FWHM C1s (пик эфира) для ПЭТ
 - Возможность оснащения РФЭ-спектрометров дополнительными методами анализа
Ожэ - электронная спектроскопия, УФЭС, ISS и др.

СОВРЕМЕННЫЕ КОМПОНЕНТЫ ДЛЯ РФЭ-СПЕКТРОМЕТРОВ KRATOS

- Источник кластерных ионов Ar_n^+
Возможность определения толщины и химического состояния элементов в тонких пленках, как неорганической, так и органической природы.
- Каталитическая ячейка
Возможность создания в дополнительной камере спектрометра давления от 1 до 4 бар таких газов, как: H_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , CH_4 и др. при максимальной температуре от $600^\circ C$ до $1000^\circ C$ соответственно.

- Проведение измерений тестовых образцов
- Возможность анализа методом РФЭС и ОЖЭ-спектроскопии на коммерческой основе

TechnoInfo lmd: +7 (499) 243-66-26, www.technoinfo.ru

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ 1

Исследование однократно окисленного комплекса голубой димер с помощью теории функционала плотности и рентгеновской спектроскопии поглощения в ближней области

Альперович И.Г.^{1,2}, Солдатов А.В.¹, У. Pushkar², М. Dooshaye²

¹ Южный федеральный университет, НОЦ "Наноразмерная структура вещества", 344090, ул. Зорге 5, Ростов-на-Дону, Россия (igor.alper@gmail.com)

² Department of Physics, Purdue University, 525 Northwestern West Lafayette, Indiana, 47907, USA

В последнее время теория функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) становится все более популярным инструментом для теоретического анализа электронной структуры твердых тел. С ее помощью возможно в т.ч. вычислять теоретические спектры рентгеновского поглощения XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) и исследовать сложные двухцентровые координационные соединения на базе переходных металлов [1,2]. Тем не менее, несмотря на успехи, существует неопределенность в выборе обменно-корреляционного потенциала, базисного набора и т.д. - конкретной модели расчетов в рамках DFT. В данной работе был проведен систематический DFT-анализ электронной структуры однократно окисленного по сравнению с основным состоянием комплекса «голубой димер» $cis,cis-[(bpy)_2(H_2O)Ru^{III}ORu^{IV}O(OH)(bpy)_2]^{4+}$, представляющего интерес как эффективного катализатора расщепления воды. С помощью DFT была оптимизирована его структура и рассчитаны спектры XANES за Ru L_{2,3}-краями поглощения.

Результаты оптимизации структуры с применением различных обменно-корреляционных потенциалов позволяют сделать вывод, что потенциал приближения локальной плотности LDA (Local Density Approximation) дает структуру, наиболее близкую к экспериментальным данным рентгеновской дифракции и EXAFS [3]. Теоретические спектры XANES, рассчитанные для оптимизированной структуры, находятся в согласии с экспериментом, что позволяет сделать вывод о применимости отлаженной модели расчетов для более окисленных (короткоживущих) форм катализатора «голубой димер» [3].

[1] Alperovich, I., Smolentsev, G., Moonshiram, D., Jurss, J. W.; Concepcion, J. J., Meyer, T. J., Soldatov, A.; Pushkar, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15786-15794.

[2] Солдатов А. В., Мунширам Д., Пушкар Ю. Н., *Письма в ЖЭТФ*. **2012**, 95, №10, 572-578.

[3] Alperovich, I., Moonshiram, D., Concepcion J.J., Pushkar, Y., *The Journal of Physical Chemistry C*. **2013**, DOI <http://dx.doi.org/10.1021/jp405648h>.

XANES и USXES исследования состава и структуры кремниевых нанокристаллических слоев на подложке высокоориентированного пиролитического графита

Турищев С. Ю.¹, Анисимов А. В.¹, Машин А. И.², Ершов А. В.², Нежданов А. В.², Терехов В. А.¹

¹ Воронежский Государственный Университет, Воронеж, Россия.

² Нижегородский Государственный Университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия (xasanderx@yandex.ru)

Были исследованы два образца Si/HOPG, полученные методом электронно-лучевого испарения. Для изготовления образца с толщиной слоя кремния порядка 5 нм использовался сверхвысоковакуумный комплекс Multiprobe RM (Omicron Nanotechnology GmbH), образца с толщиной слоя кремния порядка 3 нм - модернизированная вакуумная установка ВУ-1А.

По результатам анализа спектров XANES L_{2,3}-края рентгеновского поглощения получены данные о значительном разупорядочении части атомов кремния в исследуемых образцах. Наряду с очевидным поверхностным окислением наблюдается небольшое (порядка 0,2 – 0,3 эВ) уменьшение энергии фундаментального края поглощения, а следовательно и дна зоны проводимости кремния в исследуемых образцах относительно эталонов.

В то же время при анализе XANES спектров в области К-края поглощения были обнаружены свидетельства возможного формирования тонких нанокристаллических слоев кремния на подложке из высокоориентированного пиролитического графита.

По данным ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии в образце с толщиной пленки кремния порядка 5 нм было выявлено формирование фазы низко координированного кремния, а также обнаружены свидетельства образования связей кремния с углеродом и образования карбида кремния.

Работа частично выполнена на The Synchrotron Radiation Center, University Of Wisconsin-Madison, который поддерживается NSF грант No. DMR-0537588.

Изучение формирования жидкой контактной прослойки после ее кристаллизации в системе In-Bi методом РФЭС

Ахкубеков А.А., Калажоков З.Х., Карамурзов Б.С., Калажоков Х.Х., Тамаев Т.Х.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Беребекова, 360004, ул. Чернышевского, 173, г. Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, Россия (aahkubek@yandex.ru)

Известно, что температура плавления контакта двух разнородных веществ, в частности металлов, ниже температуры плавления каждого из них. Это явление в научной литературе называется контактным плавлением (КП). Характерно, что КП протекает в системах с точкой минимум на линии ликвидус диаграммы плавкости, то есть в эвтектических системах. С одной стороны, сплав, образующийся в области первоначального контакта, как правило, имеет состав, совпадающий с эвтектическим. С другой стороны, концентрации сплавов на границе жидкое – твердое совпадают с ликвидусными концентрациями диаграммы состояния. Последнее означает, что формирование жидкой прослойки в контакте разнородных тел определенным образом коррелирует с фазовыми диаграммами состояния данной системы.

Особый интерес представляет установление температуры образования химсоединений в контактной прослойке, а также механизм их зарождения и рост в процессе КП. В связи с этим, в настоящей работе поставлена задача изучения методом РФЭС фазового состава закристаллизовавшейся контактной прослойки системы In-Bi с химическим взаимодействием компонентов.

Для изучения фазового состава области контактной зоны системы индий - висмут нами использован РФЭС фирмы Thermo Fisher Scientific системы K-Alpha.

Из анализа результатов эксперимента удалось установить, что:

1. Вблизи границ контактной прослойки, со стороны чистых металлов, наблюдается незначительное уменьшение концентрации основных компонентов, связанное, по-видимому, с предельной растворимостью компонентов друг в друге в твердой фазе;
2. При переходе из области чистых компонентов в контактную прослойку происходит скачок концентрации основных компонентов сплава;
3. В контактной прослойке, со стороны Bi, концентрации компонентов изменяются резкими скачками и всплесками. Нам представляется, что это связано с образованием химсоединений, на существование которых указывает также диаграмма состояния данной системы. Идентификация и установление механизма зарождения и роста этих фаз – следующий этап наших исследований.

Анализ локальной атомной структуры поверхностных слоев двухкомпонентных сплавов 3D-металлов по данным M EELFS спектроскопии

Бакиева О.Р., Немцова О.М., Сурнин Д.В., Гай Д.Е.,
Физико-технический институт УрО РАН, 426000 ул. Кирова 132, г.Ижевск (firan@mail.ru)

Получены экспериментальные M EELFS спектры (EELFS – Extended Energy Loss Fine Structure) с поверхности сплавов $\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}$, $\text{Cu}_x\text{Mn}_{(1-x)}$ ($x=80$) до и после облучения ионами Ar^+ (доза облучения $5 \cdot 10^{17}$ ион/см², длительность импульса $\tau=1$ мс, частота следования $\nu=200$ Hz, плотность тока $J=0,3$ mA/см²). Предложено интегральное уравнение на определение атомных парных корреляционных функций в двух компонентной системе с перекрывающимися осциллирующими частями. При этом ядро интегрального уравнения, кроме стандартных функций рассеяния, определяется отношениями соответствующих атомных переходов.

Предложенная методика апробирована в рамках модельных (рассчитанных из кристаллографических данных) расчетов, на соответствующих протяженных тонких структурах полученных с тестовых образцов. Используя принцип трансферабельности параметров обработки M EELFS спектров, получены атомные парные корреляционные функции поверхности исследуемых образцов после ионно-лучевой модификации.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН 12-П-2-1013.

Применение комплексной методики на основе РФЭС для исследования локального физико-химического строения поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов

Быстров С.Г.

Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск (bystrov.sg@mail.ru)

В последние десятилетия в связи с развитием нанотехнологий отчетливо прослеживается тенденция использования полимерных материалов не только в качестве конструкционных, но и в тех областях науки и техники, где требуется проявление специфических свойств молекулярных кластеров или отдельных макромолекул. В качестве примеров можно привести использование полимеров в оптоэлектронных устройствах, устройствах записи информации, наноэлектронике и наномеханике.

Для целенаправленного регулирования свойств полимерных материалов и создания материалов с заданными характеристиками необходимо иметь достоверную информацию о строении внешней поверхности и межфазных слоев с разрешением по глубине и по площади в нанометровом диапазоне размеров. Существующие физические методы исследования строения поверхности полимеров имеют ряд ограничений, в том числе недостаточное разрешение по площади.

Нами создана комплексная методика диагностики на наноразмерном уровне особенностей локального физико-химического строения поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов, объединяющая возможности методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, химической силовой микроскопии и селективных химических реакций. Методика позволяет получать информацию о локальной физической структуре поверхности полимеров (морфологии, ориентации макромолекул, физико-механических свойствах) и локальном химическом строении поверхности (элементном химическом составе, типах химических связей между атомами на поверхности, наличии и пространственном расположении определенных функциональных групп).

С помощью разработанной методики получены данные об особенностях локального физико-химического строения поверхности и межфазных слоев ряда полимерных композиционных материалов с пространственным разрешением порядка 20 нм. Установлена взаимосвязь локального физико-химического строения исследованных материалов с их свойствами и предложены модели формирования данных полимерных композиций.

Сравнительный анализ характеристик лабораторного XAFS-спектрометра

Шуваева В.А., Власенко В.Г., Козинкин А.В., Подсухина С.С., Максимова А.В.

*Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, 344090, пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону, Россия
(v_vlasenko@rambler.ru)*

Проводится сравнительный анализ спектров, полученных на лабораторном XAFS-спектрометре, сконструированном на базе серийного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3, оснащенного оригинальной спектрометрической приставкой, со спектрами, полученными на спектрометре Rigaku R-XAS и синхротронных источниках. Спектры эталонных соединений были измерены в области K и L_{III} – краев поглощения нескольких различных элементов, расположенных в разных областях энергетического спектра в диапазоне от 5 до 22 КэВ. На основе анализа формы и величины предкраевых особенностей проведены оценки энергетического разрешения.

Показано, что в лабораторном XAFS-спектрометре за счет фокусировки рентгеновского излучения на щели детектора путем синхронизации изменения радиуса изгиба кристалла - анализатора с изменением угла Брегга достигаются характеристики достаточные для получения спектров поглощения хорошего качества. В частности, светосила и разрешение для разных областей спектра составляли 0.3×10^5 - 1×10^5 импульсов/сек и 1-6 эВ соответственно. Проведено сравнение всех вариантов XAFS спектрометра по таким параметрам, как длительность эксперимента, разрешение спектров, энергетический диапазон, соотношение цена – качество. Определен круг задач, которые могут быть эффективно решены с использованием лабораторного XAFS- спектрометра.

Локальное атомное строение комплексов меди с 1-фенил-3-метил-4-азотиопиразолоном-5 в твердом состоянии и в растворе диметилформамида

Власенко В.Г.¹, Ураев А.И.², Нефедов С.Е.³, Бурлов А.С.², Гарновский Д.А.^{4,2}, Зубавичус Я.В.⁵

¹НИИ Физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

²НИИ Физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

⁴Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

⁵КЦИ и ИТ РНЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

(v_vlasenko@rambler.ru)

Металлохелаты с CuN_xS_y - хромофором привлекают внимание исследователей в качестве моделей активных центров различных металлопротеинов, в том числе «синих» белков.

В результате реакции 1-фенил-3-метил-4-азотиопиразолона-5 с ацетатом меди были получены два продукта, локальное атомное строение каждого из которых было исследовано методом рентгеновской спектроскопии поглощения как в твердом состоянии так и в растворе диметилформамида (ДМФ). Для анализа EXAFS CuK-краев поглощения соединений использовался как традиционный метод Фурье, так и метод вейвлет-преобразования спектров. Определены параметры ближайшего атомного окружения ионов меди в исследованных комплексах. Было обнаружено, что одно из соединений представляет собой мооядерный комплекс двухвалентной меди, а второй являлся трехъядерным кластером одновалентной меди. Показано сохранение молекулярной структуры комплексов в растворе ДМФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 13-03-00171, 11-03-00475а).

**Процессы возбуждения внутренних уровней атомов
в формировании протяженных тонких структур спектров эмиссии электронов**

Гай Д.Е., Бакиева О.Р.

Физико-технический институт УрО РАН, 426000 ул.Кирова 132, г.Ижевск

(ftiran@mail.ru)

В едином теоретическом подходе разработано описание процессов формирования протяженных тонких структур спектров энергетических потерь электронов (с учетом мультипольности процесса возбуждения внутреннего уровня атома электронным ударом) и протяженных тонких структур спектров вторичных электронов (с учетом процессов первого и второго порядков по оператору кулоновского взаимодействия). Предложены методы расчетов соответствующих амплитуд и интенсивностей электронных переходов. Сравнение экспериментальных и расчетных результатов на тестовых объектах показало применимость как используемых теоретических приближений, так и соответствующих методов расчета. Рассмотрены возможности использования экспериментальных методов анализа параметров локальной атомной структуры образца.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН 12-П-2-1013.

Состав поверхностных слоев, структура и свойства армко-железа после имплантации углерода

Воробьев В. Л., Колотов А. А., Быстров С. Г., Гильмутдинов Ф. З.
Физико-технический институт УрО РАН, 426000 ул.Кирова 132, г.Ижевск (ftiran@mail.ru)

Методами РФЭС, АСМ, РСА и измерения микротвердости исследована дозовая зависимость формирования химического состава сверхтонких поверхностных слоев, топографии, структуры и механических свойств армко-железа при облучении в непрерывном режиме ионами углерода с энергией 40 кэВ, плотностью тока 5 мкА/см^2 с дозами $1015 - 1017 \text{ ион/см}^2$. Изучены профили распределения и химическое состояние углерода в ионноимплантированных слоях в зависимости от дозы облучения в сравнении с результатами легирования углеродом методами ионно-лучевого и импульсного лазерного перемешивания графита на поверхности железа и низколегированной стали.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН 12-П-2-1013.

Формирование состава сверхтонких поверхностных слоев сплавов Cu-Ni и Cu-Mn при имплантации ионов аргона

Воробьев В. Л., Колотов А. А., Гильмутдинов Ф. З.
Физико-технический институт УрО РАН, 426000 ул.Кирова 132, г.Ижевск (ftiran@mail.ru)

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии исследованы закономерности формирования химического состава сверхтонких поверхностных слоев сплавов систем $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$ и $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}$ ($x=0,2, 0,5, 0,8$) при облучении ионами аргона в импульсно-периодическом режиме с параметрами: энергия ионов 30 кэВ, плотность тока в импульсе $0,3 \text{ мА/см}^2$, длительность импульсов 1 мс, частота следования импульсов 200 Гц, доза облучения $5 \cdot 1017 \text{ ион/см}^2$. Облучение проведено в ионно-лучевой установке с источником ПИОН-1М при остаточном давлении в камере 10^{-6} торр. Изучены ионно-стимулированные процессы перераспределения элементов и особенности их химического взаимодействия с окружающей средой в зависимости от объемной концентрации компонентов сплавов и их химической активности.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН 12-П-2-1013.

Оценка состава окалин на сплавах Cu-Ni, Cu-Mn

Воробьев В.Л., Гончаров О.Ю., Гильмутдинов Ф.З.
Физико-технический институт УрО РАН, 426000 ул.Кирова 132, г.Ижевск (ftiran@mail.ru)

Послойный анализ состава окалин важен для выяснения механизмов и кинетики взаимодействия сплавов с газовой средой и прогнозирования поведения материалов в агрессивных средах. В настоящей работе проведено термодинамическое прогнозирование и рентгеноэлектронные исследования состава окалин, образующихся на поверхности сплавов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{(1-x)}$ и $\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}$ ($x=20, 50, 80\%$) при их нагревании на воздухе до 873 К. Выбранное сочетание методов исследования позволяет получить относительно полную и селективную по глубине информацию о химическом и фазовом составе окалин.

Термодинамический анализ состава окалин сплавов эквиатомного состава проведен с помощью методики [1] с использованием программы АСТРА [2]. Для окалин обеих систем показан последовательный переход от высших оксидов к низшим в направлении от свободной поверхности к границе раздела окалина – сплав, при этом в слоях, непосредственно прилегающих к сплаву, окислены только компоненты с наибольшим сродством к кислороду. Кроме того, в системе Cu-Mn вблизи границы «окалина-сплав» показано образование нитрида Mn_3N_2 .

Рентгеноэлектронный анализ выявил существенное перераспределение металлических компонентов в окалине относительно их исходного содержания в сплаве. В сплавах Cu-Ni во всем интервале концентраций обнаружено существенное обогащение поверхностных слоев окалин (до 30 нм) оксидами меди, обладающей меньшим сродством к кислороду, по сравнению с никелем, а в системе Cu-Mn – оксидами марганца, содержание которых может достигать более 90%.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН 12-П-2-1013.

[1] Гончаров О.Ю. Термодинамическое моделирование высокотемпературного окисления сплавов системы Fe-Cr на воздухе. Неорганические материалы, 2004, т.40, N.12, с.1476-1482.

[2] Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусев Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.:Металлургия, 1994, 352 с.

Формирование границы раздела $\text{HfO}_2/\text{GaAs}(001)$ с интерфейсным слоем кремния

Голяшов В.А.^{1,2}, Преображенский В.В.², Путятю М.А.², Семягин Б.Р.²,
Дмитриев Д.В.², Торопов А.И.², Валишева Н.А.², Просвирин И.П.³, Калинин А.В.³, Бакулин А.В.⁴,
Кулькова С.Е.⁴, Терещенко О.Е.^{1,2}

¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090,
пр. Лаврентьева, 13, Новосибирск, Россия. (vladimirgolyashov@gmail.com)

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

Характерная для интерфейса диэлектрик/GaAs проблема высокой плотности поверхностных состояний (ПС) является одной из причин, препятствующих появлению новых оптоэлектронных и спинтронных устройств на ее основе. Возможным решением является пассивация поверхности GaAs тонким (5-6 ML) псевдоморфным слоем кремния и использование совместимого с Si диэлектрика, такого как оксид гафния HfO_2 . Целью работы являлось формирование такой границы раздела и изучение ее химического состава и электрофизических свойств.

Структуры 6ML Si/GaAs(001) с защитным слоем мышьяка выращивалась методом МЛЭ. Перед нанесением слоев HfO_2 в сверхвысоковакуумной камере электронного спектрометра мышьяк десорбировался прогревом при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ в течение 30 минут. Пленки HfO_2 (10-15 нм) осаждались методом электронно-лучевого распыления HfO_2 на поверхность Si/GaAs(001) в среде NO_2 (10^{-6} Торр). Химический состав границы раздела изучался «in-situ» методом РФЭС в процессе роста слоев HfO_2 .

В зависимости от условий напыления пленки HfO_2 наблюдалось формирование как резкой границы раздела HfO_2/Si , так и границы раздела $\text{HfO}_2/\text{SiO}_x/\text{Si}$. В МДП-структурах Au/ HfO_2 /6MLSi/n-GaAs(001) получена плотность поверхностных состояний $N_{ss} \sim 6 \cdot 10^{11} \div 3 \cdot 10^{12} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$ с токами утечки $\sim 1 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$ (1 В). Проведены расчеты электронной структуры границы раздела Si/GaAs(001) из первых принципов, показавшие сохранение структуры ПС GaAs на поверхности Si и уменьшение плотности ПС на границе раздела Si/GaAs.

Дисперсия зон и эффективные массы носителей в халькопиритах типа CuIn_5Se_8

по данным ARPES

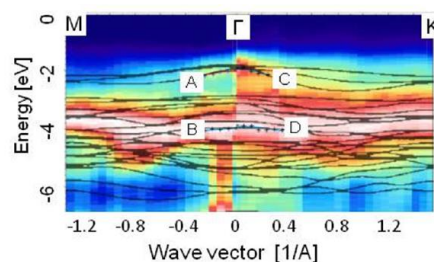
Гребенников В.И.^{1,2}, Кузнецова Т.В.¹, Кузнецов М.В.³

¹Институт физики металлов УрО РАН, 620990, ул. Ковалевской 18, Екатеринбург, Россия.

(greben@imp.uran.ru)

²Уральский государственный университет путей сообщения, Екатеринбург ³Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Полупроводники со структурой халькопирита на основе CuInSe_2 являются важными материалами для тонкопленочных солнечных элементов. Исследования показали существование CuIn_5Se_8 или подобных обедненных медью соединений в виде сегрегаций второй фазы на поверхности тонких пленок CuInSe_2 обогащенных индием. Ожидается, что такие слои будут играть важную роль в создании высокоэффективных солнечных элементов с высокой радиационной стойкостью. В данной работе сообщается о результатах исследования монокристалла соединения CuIn_5Se_8 методом угловой фотоэмиссионной спектроскопии (ARPES). На основании сравнительного анализа экспериментальных результатов определена электронная структура соединения и выявлены основные закономерности ее изменения с температурой. Из анализа дисперсионных кривых около точки Γ в центре зоны Брлюлюэна определены эффективные массы дырок. Обсуждается связь интенсивности углового и энергетического распределения фотоэлектронов с кривыми дисперсии энергетических полос в веществе. ARPES спектроскопия в интервале волновых векторов, охватывающем несколько зон Бриллюэна, позволяет выделить основные состояния валентной полосы и их вариацию при изменении химического состава материалов.



Эффективная масса и энергия связи

Кривая	$m^* = m_{\text{eff}} / m_{e^-}$	E_B/eV
A	$-1,79 \pm 0,39$	$-2,02 \pm 0,02$
B	$-2,95 \pm 0,61$	$-3,99 \pm 0,01$
C	$-0,97 \pm 0,26$	$-1,93 \pm 0,03$
D	$-3,16 \pm 1,25$	$-3,93 \pm 0,03$

Исследование электронного строения $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и теории функционала плотности

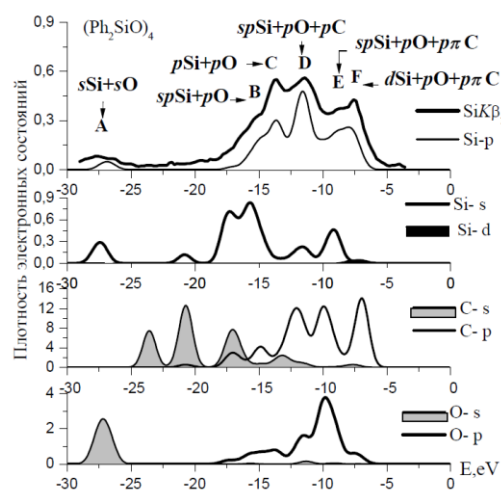
Даниленко Т.Н., Власенко В.Г., Татевосян М.М.

*Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, 344090, пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону, Россия
(danilenko@sfnedu.ru)*

Проведен анализ тонкой структуры рентгеновского флуоресцентного Si $K\beta_1$ -спектра циклического фенилсилоксана $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$. На основе расчета методом функционала плотности определены энергии и состав МО.

На рисунке построены теоретический Si $K\beta_1$ -спектр и распределения плотностей электронных состояний (РПЭС) атомов исследуемого соединения и обозначены Si-p, Si-s, Si-d, C-p, C-s, O-p, O-s. Там же, показаны основные АО-вклады в МО, соответствующие компонентам Si $K\beta_1$ -спектра и РПЭС. Расчеты выполнены с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP и стандартного базиса 6-311G** программой Gaussian-03. Циклическая силоксановая структура $(-\text{Si}-\text{O}-)_4$ образуется за счет МО, которые проявляются во всех спектральных компонентах. Коротковолновый компонент F соответствует взаимодействию p и d-орбиталей кремния с групповыми орбиталями, образующими π -систему фенильного кольца, что аналогично результатам работы [1].

[1] Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г., ЖСХ, 2012, 53, №5, 916-923.

**Исследование электронной структуры комплексов бис- и трис(N,N' -дифенилгуанидиния) гексохлоро- и гексабромантимонатов(III) и теллуридов(IV) методами ТФП и РФЭС**Доценко А.А.¹, Короченцев В.В.¹, Вовна В.И.¹, Мирочник А.Г.², Седакова Т.В.²,¹Дальневосточный федеральный университет, 690000,

ул. Суханова 8, г. Владивосток, Россия, Школа естественных наук,

Кафедра теоретической и экспериментальной физики (xelite@mail.ru)

²Институт химии ДВО РАН, 690022, пр. 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, Россия,

Лаборатория светотрансформирующих материалов

Комплексные соединения Sb(III) и Te(IV) представляют большой интерес благодаря наличию у них интенсивной люминесценции, что позволяет использовать их в современных энергоэкономичных люминесцентных лампах, плазменных дисплейных панелях, электронно-лучевых трубках, рентгеновских экранах. Но вопросы, связанные с механизмом люминесценции, влиянием кристаллического поля лигандов на вероятность оптических переходов в системе, роли состояния переноса заряда лиганд-метал, проявления эффекта Яна-Теллера и спин-орбитального взаимодействия, остаются не исследованными на сегодняшний день. Расчет электронной структуры комплексов выполнялся методом теории функционала плотности с использованием программного комплекса FireFly, в качестве базисного набора использовался TZVP базис с добавлением поляризационных функций для всех атомов и эффективного остоного потенциала для атома металла. В качестве используемого функционала был выбран функционал B3LYP. Рентгеновские фотоэлектронные спектры комплексов получены на высоковакуумной двухкамерной MXPS XP системе исследования. Обзорные спектры и участки спектров, записывались при энергии пропускания анализатора 50 eV и 20 eV соответственно. Аппаратная функция спектрометра в режиме записи линий характеристических уровней атомов, определенная по контуру линии $\text{Ag}3d_{5/2}$, имела ширину на полувысоте 1,2 eV. Для калибровки шкалы энергии связи электронов был выбран уровень углерода C1s.

Локальная структура примесных атомов железа в тонкопленочных и керамических образцах ZnO и TiO₂

Зацепин Д.А.^{1,2}, Бухвалов Д.В.³, Жидков И.С.², Чолах С.О.³, Курмаев Э.З.¹, Никулин С.П.⁴, Гаврилов Н.В.⁴

¹ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской 18, 620990 Екатеринбург

²Уральский Федеральный Университет, ул. Мира 19, 620002 Екатеринбург

³School of Computational Sciences, Korea Institute for Advanced Study (KIAS) Hoegiro 87, Dongdaemun-Gu, Seoul, 130-722, Korean Republic

⁴ИЭФ УрО РАН, 620016 Екатеринбург

Представлены результаты измерений XPS-спектров тонких пленок и керамических образцов ZnO и TiO₂, имплантированных ионами железа ($D=1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$). Установлено, что ионная имплантация массивного ZnO приводит к изовалентному катионному замещению ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$), в то время как допирование тонких пленок приводит как к иовалентному, так и к гетеровалентному ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$) замещению. При ионной имплантации тонких пленок и массивных образцов TiO₂ происходит только гетеровалентное катионное замещение типа ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$), причем в случае пленок дополнительно образуются кластеры из Fe-примесных атомов. Эти экспериментальные результаты сопоставлены с первопринципными расчетами энергий образования различных структурных дефектов в ZnO и TiO₂.

Работа выполнена при поддержке Уральского Отделения РАН (проект 12-И-2-2040) и РФФИ (проекты 11-02-00022 и 13-08-00059).

Исследование фазового состояния компонентов в пленке состава SiO₂SnO_x –УНТ методом РФЭС

Калажоков З.Х.¹, Петров В.В.², Калажоков Заур.Х.¹, Карамурзов Б.С.¹,

Калажоков Х.Х.¹, Надда М.З.²

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Беребекова, 360004, ул. Чернышевского, 173, г. Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, Россия (khh49@mail.ru)

²Южный федеральный университет, 347922 ул. Чехова, 2, г. Таганрог, Россия

В работе [1] показано, что нанокompозитные пленки SiO₂-УНТ, полученные золь-гель методом из растворов тетраэтоксисилана (ТЭОС), обладают полупроводниковыми свойствами и проявляют чувствительность к парам аммиака и диоксиду азота при температурах 170-250°C. Для улучшения газочувствительных (ГЧ) свойств исследуемых материалов в исходный золь-гель раствор добавляли соли олова, в соотношении Sn/УНТ равном 81,9 и 163,8 по массе. Получаемый раствор наносили на окисленные кремниевые подложки и отжигали при температуре 673 К. После отжига поверх сформированных пленок состава SiO₂SnO_x-УНТ формировали тестовую структуру для исследования ГЧ свойств. Исследования показали, что пленки состава SiO₂SnO_x-УНТ обладают в 5-10 раз более высокой чувствительностью к диоксиду азота при рабочей температуре 50°C. Максимальным значением коэффициента ГЧ обладали образцы пленок, сформированные из растворов с отношением Sn/УНТ=163,8.

Исследование фазового состояния компонентов пленки проводили с помощью системы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии “Thermo Scientific K-Alpha”. Анализ РФЭ спектров высокого разрешения показал, что энергии связи атомов кислорода, кремния и олова в пленках SiO₂SnO_x-УНТ, полученных из растворов с отношением Sn/УНТ=81,9 соответствует формированию оксидов олова и кремния более стехиометрического состава, чем в пленках, сформированных из растворов с отношением Sn/УНТ=163,8.

[1] Петров В.В., Плуготаренко Н.К., Королев А.Н., Назарова Т.Н. Технология формирования нанокompозитных материалов золь-гель методом. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2011. – 156 с.

**О возможности использования рентгеновского фотоэлектронного спектрометра
отдаленными исследователями**

Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х., Карамурзов Б.С., Калажоков З.Х., Карданова З.В.
*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
360004, ул. Чернышевского, г.Нальчик, Россия (z-kalazh@yandex.ru)*

Одним из наиболее информативных методов исследования состава поверхности материалов является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Идеальным вариантом для определения параметров поверхности образца является приготовление и исследование его в одной вакуумной системе. Но часто приходится иметь дело с подготовкой образца в одной камере (К1), где определены некоторые важные параметры как поверхностное натяжение, работа выхода электрона и др., а затем его переноса в удаленную от К1 камеру спектрометра (К2) через воздушную среду для определения элементного состава и других характеристик поверхности. Очевидно, что при этом спектрометр обнаружит на поверхности образца элементы, которых не было на ней в камере К1. Интересно знать, какова связь между данными по поверхностной концентрации основных компонентов, определяемыми спектрометром (x'_i), и значениями концентрации (x_i), которые были на поверхности образца в камере К1. Данной проблеме посвящено настоящее сообщение.

Для решения этой задачи, в работе предложена формула, связывающая x'_i с x_i и она проверена при изучении сплавов бинарной системы олово-свинец.

Например, изучение сплавов бинарной системы Sn-Pb (Sn+12,2 вес. %Pb и Sn+90,5 вес. %Pb) предлагаемым и общеизвестным (традиционным) способами показало, что вычисленные значения адсорбции свинца на поверхностях этих сплавов равны 4,9 (6,0) и -3,3 (-3,8) мкмоль/м², соответственно. В работе сделан анализ этих методик и показано, что предлагаемая методика не только расширяет возможность использования РФЭС спектрометра другими исследователями, у которых нет такого оборудования, но и то, что результаты, получаемые по предложенной методике, более точные.

**Перенос заряда при взаимодействии молекул NH₃ и NO₂
с частично фторированным графеном**

Катков М.В., Сысоев В.И., Гусельников А.В., Асанов И.П., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.
*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Ак. Лаврентьева 3, 630090,
Новосибирск, Россия (katkovmi@gmail.com)*

Адсорбция молекул в газовой фазе поверхностью графена приводит к изменению электронного состояния, что ведёт к изменению электропроводности, которое может быть индуцировано электрическим полем или переносом заряда к сорбированной молекуле. Такие свойства графена и графеноподобных структур позволяют нам использовать эти материалы в качестве газовых сенсоров. Для того чтобы увеличить сенсорные свойства графена необходимо создать реакционные центры на его поверхности, такие как дефекты и функциональные группы. Нами была разработана методика функционализации графеновых слоев с помощью восстановления поверхности фторида графита [1], степень восстановления поверхности была оценена посредством измерения электропроводности и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Была показана возможность определения ряда веществ в газовой фазе и измерения их концентраций благодаря различному отклику сенсора на молекулы разной химической структуры [2]. Изменение проводимости сенсора в ответ на воздействие донорных молекул (аммиака) и акцепторных молекул (оксида азота) имеет противоположный знак и разное характерное время взаимодействия. Сравнение рентгеновских фотоэлектронных спектров фторированного графена до и после взаимодействия с азотосодержащим анализом показывает наличие двух типов азота в структуре данного материала (N1s пик, состоящий из двух компонентов). Данные, полученные методом РФЭС, позволяют определить как степень восстановления фторида графита, так и наличие адсорбированных молекул на поверхности фторида графита после взаимодействия с анализируемым веществом.

- [1] A.V. Okotrub, I.P. Asanov, N. F. Yudanov, K.S. Babin, A.V. Gusel'nikov, T.I. Nedoseikina, P.N. Gevko, L.G. Bulusheva, Z. Osváth, and L.P. Biró, Phys. Status Solidi B (2009) 246, 2545
[2] Okotrub A.V., Babin K.S., Gusel'nikov A.V., Asanov I.P., Bulusheva L.G., Phys. Status Solidi B (2010) 247, 3039

Исследование методами РФЭС и ПЭМ окисленных наночастиц палладия

Кибис Л.С.¹, Стадниченко А.И.^{1,2}, Кошечев С.В.¹, Зайковский В.И.^{1,2}, Боронин А.И.^{1,2}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия (kibis@catalysis.ru)

²Новосибирский государственный университет, 630090, ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия

В последнее время окисленные кластеры и наночастицы металлов группы Ib и платиновой подгруппы с необычно высоким содержанием кислорода все больше рассматриваются многими авторами в качестве активных центров каталитических процессов окисления. В связи с этим возрос интерес к изучению электронных свойств данных структур и состояний кислорода в их составе, проявляющих высокую реакционную способность и каталитическую активность.

В работе были получены наночастицы палладия с высоким содержанием кислорода, нанесенные на инертные и активные подложки, исследованы их электронные свойства и структура в зависимости от размеров частиц. Для получения наночастиц был применен метод плазменного распыления Pd электрода в O₂ в камере фотоэлектронного спектрометра VG ESCALAB HP.

Анализ фотоэлектронных спектров Pd3d показал, что при формировании мелких частиц (~1.5 нм) происходит образование состояния с $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) \sim 337.4$ эВ, характерной для Pd²⁺. При увеличении размеров частицы становятся более дефектными, и в спектрах Pd3d наблюдается появление компоненты в области 338.6-338.9 эВ, которая может быть отнесена к Pd⁴⁺. Спектры Pd3d, полученные под различными углами вылета электронов, свидетельствуют о локализации состояний палладия Pd⁴⁺ преимущественно на поверхности окисленных частиц. Показана высокая реакционная способность частиц PdO_x, содержащих Pd²⁺ и Pd⁴⁺, по отношению к СО. Реокисление частично восстановленных частиц PdO_x обработкой O₂ приводит к регенерации исходных окисленных состояний Pd²⁺, что указывает на их участие в каталитическом процессе окисления СО.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта РФФИ мол-а 12-03-31499.

Электронная структура аддуктов ацетилацетоната Ni(II) методами УФЭС и ТФП

Комиссаров А.А., Доценко А.А., науч. рук. д.х.н., Вовна Виталий Иванович

Дальневосточный федеральный университет (bezceller@mail.ru)

Комплексные соединения переходных d-металлов с β-дикетонатными лигандами представляют интерес из-за физико-химических свойств данных соединений и их широкой применимости – их адсорбции на металлических поверхностях, кластерах, на биологических молекулах; возможности использования в качестве медиаторов и катализаторов в полимеризации олефинов; сложной природы связывания металл-лиганд; применимости в промышленности и т.п.. Большинство свойств соединений определяется строением их электронной структуры. Высокоинформативным методом изучения электронного строения является комбинация методов ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и квантовохимического моделирования.

Фотоэлектронные HeI спектры Ni(acac)₂, Ni(acac)₂dipy и dipy измерены на электронном спектрометре ЭС 3201. Квантовохимическое моделирование выполнено с использованием пакета программ Firefly 7.1.G – модифицированной версии GAMESS-US; в методе DFT использован гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP5, обладающий наилучшим сочетанием качества описания свойств хелатных комплексов переходных металлов и скорости выполнения расчетов, и базисный набор Ахлрича def2-TZVPP. Отнесение экспериментальных значений вертикальных ЭИ к рассчитанным энергиям орбиталей Кона-Шема выполнено в приближении расширенной теоремы Купманса $\text{ЭИ}(i) = -\epsilon(i) + \delta(i)$.

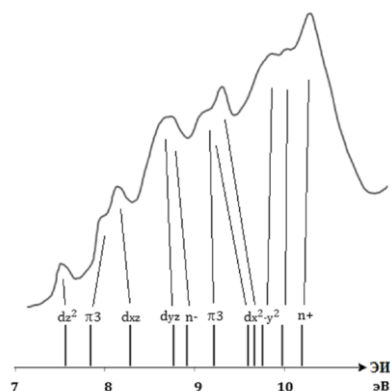


Рис. 1. Валентная область ацетилацетоната никеля с дипиридином и нанесенными расчетными уровнями

NEXAFS исследование гетероструктур на основе наностоев Al_2O_3

Конюшенко М.А., Конашук А.С., Филатова Е.О.

Научно Исследовательский Институт Физики имени В.А.Фока, Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, ул. Ульяновская 3, Петергоф, Россия (marinakony@yandex.ru)

В последнее время оксид алюминия (Al_2O_3) активно используется как подзатворный диэлектрик в комплиментарных структурах типа Металл-Диэлектрик-Полупроводник, а также в качестве верхнего блокирующего слоя во флэш-элементах памяти. Раньше наиболее предпочтительным для использования являлся аморфный Al_2O_3 (am- Al_2O_3). В настоящее время обсуждается вопрос о применении гамма фазы Al_2O_3 (γ - Al_2O_3), одним из достоинств которой является большая ширина запрещенной зоны (8.7 эВ) по сравнению с am- Al_2O_3 (6.2 эВ) [1].

Все исследования проведены методом рентгеновской спектроскопии отражения при использовании синхротронного излучения на оптическом канале D-08-1B2 BESSY II. Изучение Al $L_{2,3}$ -спектров поглощения различных модификаций Al_2O_3 (α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 и am- Al_2O_3) выявило детали, анализ энергетического положения и отношения интенсивностей которых позволяет идентифицировать тип кристаллической структуры и соотношение тетраэдрических и октаэдрических координаций в ней. Установленные закономерности позволили проанализировать структуру пленок Al_2O_3 , выращенных на TaN- и TiN-электродах и подверженных быстрому термическому отжигу при различных условиях. Анализ Al $L_{2,3}$ - и O K-спектров поглощения этих структур показал: 1) отжиг приводит к переходу am- Al_2O_3 в γ - Al_2O_3 во всех образцах; 2) поэтапный отжиг увеличивает вклад октаэдрических координаций в структуре и незначительно сокращает количество дефектных состояний; 3) структура пленок зависит от материала электрода: на TiN/TaN-электроде формируется кубическая/поликристаллическая структура γ - Al_2O_3 , соответственно; 4) количество кислородных дефектов, выступающих ловушками для дырок, намного больше в образцах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TaN}/\text{Si}$.

Работа выполнена в рамках проекта 11.37.656.2013.

[1] S.Toiyoda, T. Shinohara et al, *Appl. Phys. Lett.*, **2012**, 101, 231607.

Рентгеноспектральные исследования электронного строения полупроводниковых материалов на основе дихалькогенидов хрома-меди

Корогаев Е.В.¹, Перегудова Н.Н.¹, Мазалов Л.Н.^{1,2}, Соколов В.В.¹, Крючкова Н.А.^{1,2}, Диков Ю.П.³

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия (korotaev@niic.nsc.ru)*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия.*

³*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия.*

Слоистые дихалькогениды хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $x=0-0.4$) являются перспективной базой для создания современных электронных приборов, основанных на использовании термоэлектрических, суперионных и магнеторезистивных свойств данных материалов. Вместе с тем электронное строение данного класса материалов исследовано мало – существующие работы зачастую посвящены либо изучению свойств данных материалов с точки зрения простейших моделей, основанных на формальных зарядах атомов, либо носят чисто теоретический характер без подтверждения полученных выводов экспериментальными данными.

Совместное применение методов рентгеновской фотоэлектронной, рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии позволяют построить картину строения валентной зоны и зоны проводимости в атомных вкладах. Для осуществления данной задачи была проведена привязка «валентных» рентгеновских эмиссионных линий (L-серия для металлов и селена, K-серия для серы и кислорода) и главных краев поглощения в единой энергетической шкале. Полученные результаты были сопоставлены с данными литературных источников [1], а также результатами квантово-химических расчетов с использованием Jaguar 6.5 и FDMNES.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-02-31589 мол_а.

[1] D. Srivastana et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, 2013, 25, 105504.

Получение рентгеновских спектров поглощения кристаллических слоистых дихалькогенидов хрома-меди по полному выходу флуоресценции

Коротаев Е.В.¹, Сыроквашин М.М.^{1,2}, Морозов Н.И.^{1,2}, Быков Р.В.^{1,3}, Венский С.И.^{1,3}, Мазалов Л.Н.^{1,2,3}, Соколов В.В.¹

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия (korotaev@niic.nsc.ru)*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия.*

³*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия.*

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия – эффективный инструмент для получения информации о электронном строении новых материалов современной электроники.

Одним таких материалов являются слоистые дихалькогениды хрома-меди $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $x=0-0.4$). Традиционно данные соединения синтезируются в виде порошков, для которых стандартная методика получения спектров поглощения «на пропускание» хорошо отработана. В случае кристаллических образцов целесообразным становится неразрушающее исследование данных материалов, что затруднено при использовании методики «на пропускание» для образцов большой толщины (несколько мм). В этой связи целесообразным становится применение методики получения рентгеновских спектров поглощения по полному выходу флуоресценции.

В ходе выполнения работы была проведена модернизация оптических схем рентгеновских спектрометров «УРС» и «Стеарат» для получения спектров поглощения по полному выходу флуоресценции. Полученные по данной методике К-спектры поглощения меди, хрома и серы кристаллических $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{X}_2$ были сопоставлены с соответствующими спектрами, полученными «на пропускание».

Интерпретации особенностей тонкой структуры К-края поглощения меди в исследуемых образцах была проведена на основе модели Ларсена (СТ-модель).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-02-31589-мол_а.

Массивы ориентированных углеродных нанотрубок, декорированные MoS_2

Коротеев В.О.¹, Каныгин М.А.¹, Михлин Ю.Л.², Имава Е.³, Булушева Л.Г.¹, Окотруб А.В.¹

¹*ИИХ СО РАН, Россия (koroteev@niic.nsc.ru)*

²*ИХХТ СО РАН, Россия*

³*CIRIMAT UMR CNRS 5085, Франция*

Сочетание углеродных нанотрубок (УНТ), обладающих высокой электропроводностью, с полупроводниковыми наночастицами позволяет создать новый класс низкоразмерных гибридных материалов с уникальными электронными, оптическими и люминесцентными свойствами. Гексагональные решетки графитовых материалов и дисульфида молибдена позволяют объединять такие структуры в гибриды. Есть несколько методов, используемых для покрытия нанотрубок MoS_2 , но все они являются разрушающими для массивов УНТ, так как требуют диспергирования нанотрубок [1-2]. Сохранение ориентации УНТ в гибридах с MoS_2 важно для материалов, используемых в качестве полевых катодов или анодов литиевых батарей [3].

Мы предлагаем подход для осаждения MoS_2 на массивы углеродных нанотрубок, позволяющий сохранить структуру массива, отделить массив от подложки и осадить частицы дисульфида молибдена. Осаждение проводилось с использованием гидротермального метода. В результате были получены свободно стоящие массивы УНТ с частицами дисульфида молибдена на поверхности. Образцы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа, электронно-дисперсионной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. РФЭС данные показывают различные формы Mo и S-атомов в образцах, которые могут быть отнесены к различным сульфидам. Показано изменение состава с изменением концентраций реагентов в смеси. Измерена ёмкость интеркаляции образцов ионами Li в гальваностатическом режиме. В этом случае УНТ работают, как нанопровода, а MoS_2 служит для хранения ионов лития.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-90824-мол_рф_нр.

[1] Song X. C., Zheng Y. F., Zhao Y. and Yin H. Y., Mat. Lett. V. 60, 2346 - 2348

[2] Zhang X., et.al. ACS Appl. Mater. Interfaces. V. 1, 735-739

[3] Chang, K. and Chen, W. ACS Nano, V. 5 (2011), 4720-4728

Модификация поверхности Ti-Mo сплавов после электрохимического окисления в растворах, содержащих кальций и фосфорКоротин Д.М.¹, Жидков И.С.², Кухаренко А.И.², Чолах С.О.², Курмаев Э.З.¹ и W. Simka³¹ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской 18, 620990 Екатеринбург²Уральский Федеральный Университет, ул. Мира 19, 620002 Екатеринбург³Faculty of Chemistry, Silesian University of Technology, B. Krzywoustego Street 6, 44-100 Gliwice, Poland

Представлены результаты измерений XPS-спектров Ti-15Mo сплавов до и после плазменного электрохимического окисления ($I=0.1 \text{ A/dm}^2$, $\tau=5 \text{ min}$) в растворах, содержащих кальций и фосфор $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ and H_3PO_4). XPS-спектры остовных уровней и валентной полосы, измеренные на спектрометре Versaprobe 500 (ULVAC-Physical Electronics, USA, 2011), показали, что при электрохимической обработке в растворах $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и H_3PO_4 на поверхности Ti-Mo сплавов образуется $[\text{PO}_4]$ - покрытие, обеспечивающее биосовместимость с костной тканью. После травления в смеси кислот (4M H_2SO_4 + 1M HF) на поверхности сплавов обнаружено присутствие As. Этот эффект может быть объяснен примесью AsF_3 в плавиковой кислоте (HF).

Работа выполнена при поддержке Уральского Отделения РАН (проект 12-Т-2-1009) и РФФИ (проект 13-08-96007).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры и электронное строение $\text{Me}(\text{dbm})_3$ (Me= Sc, Y, La, Eu, Tb, Lu)Короченко В.В.¹, Осьмушко И.С.¹, Вовна В.И.¹, Мирочник А.Г.², Жихарева В.А.²¹Дальневосточный федеральный университет, 690950 ул. Суханова 8, Владивосток, Россия
(korochentsev.vv@dvfu.ru)²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химическими методами (программа Firefly, метод DFT, гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP5, базис SPV) исследованы соединения трис-добензоилметанатов (dbm) редкоземельных элементов (Sc, Y, La, Eu, Tb, Lu). Исследованы электронная структура данных соединений, влияние переноса зарядов лиганд - металл, металл - лиганд, лиганд - лиганд на формирование люминесцентных, фотохимических и электрохимических свойств координационных соединений [1]. Квантово-химические расчеты позволили установить последовательность верхних занятых молекулярных орбиталей, вклады в МО металлов, фенильных и хелатных групп, и предложить интерпретацию полос валентной области рентгеновских фотоэлектронных спектров. В табл. 1 представлены энергии связи остовных уровней C1s, O1s, и nd – металлов (3d для Y, 4d для La, Eu, Tb, Lu).

Табл.1 Энергии связи остовных уровней $\text{Me}(\text{dbm})_3$. (эВ).

		Sc(dbm) ₃	Y(dbm) ₃	La(dbm) ₃	Eu(dbm) ₃	Tb(dbm) ₃	Lu(dbm) ₃
	4d _{5/2}	-	158.8*	103.9	137.0	150.78	197.8
C1s	C (Ph)	285.4	285.5	285.5	285.5	285.5	285.4
	C-O	286.5	287.58	287.3	287.5	287.38	286.1
	Shake-up	290.1	292.08	290.1	291.9	289.5	291.0
O1s	O-C	532.0	531.9	531.9	531.9	532.18	531.9
	H2O	534.0	533.7	533.9	533.6	533.8	533.4

*) Уровень Y3 d_{5/2}

[1] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, Coord.Chem. Reviews. 1998, V.177. P.3-16

Рентгеновские фотоэлектронные спектры карбоксилатов Eu

Короченцев В.В.¹, Осьмушко И.С.¹, Вовна В.И.¹, Мирочник А.Г.², Жихарева В.А.²

¹Дальневосточный федеральный университет, 690950 ул.Суханова 8, Владивосток, Россия
(korochentsev.vv@dvfu.ru)

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследован ряд хелатных комплексов Eu, обладающих люминесцентными и оптическими свойствами: повышенной фотостабильностью, интенсивной люминесценцией при комнатной температуре, а так же являющиеся активаторами светотрансформирующих полимерных материалов [1]. Экспериментальными (и теоретическими) методами исследовано влияние замещения лигандов дибензоилметаната (dbm) на акрилатные (acr) и метакрилатные (macr) группы: ряд $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \rightarrow \text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{acr}) \rightarrow \text{Eu}(\text{dbm})(\text{acr})_2 \rightarrow \text{Eu}(\text{acr})_3$ и ряд $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \rightarrow \text{Eu}(\text{dbm})_2(\text{macr}) \rightarrow \text{Eu}(\text{dbm})(\text{macr})_2 \rightarrow \text{Eu}(\text{macr})_3$.

Предложена интерпретация полос валентной области рентгеновских фотоэлектронных спектров соединений. Интенсивности и полуширины полос определяются плотностью электронных состояний и сечениями ионизации уровней. Под влиянием излучения наблюдается восстановление редкоземельного элемента из состояния $\text{Eu}(+3)$ до состояния $\text{Eu}(+2)$. Это особенно проявляется в соединениях $\text{Eu}(\text{acr})_3$ и $\text{Eu}(\text{macr})_3$ и практически не наблюдается для трис-дибензоилметанатов Eu. Первые полосы на спектрах соответствуют f-электронам восстановленного европия (+2), широкие интенсивные полосы в районе энергий 8-10 эВ к f-электронам $\text{Eu}(+3)$. В процессе записи участков РФЭ-спектра появлялись полосы 4d и 4f-электронов при меньших энергиях связи. Эти полосы относятся к иону $\text{Eu}(+2)$, то есть частично восстановленному европию под действием радиации.

Возможен захват ионом европия одного из тепловых электронов для выстраивания конфигурации $4f^7$ без изменения степени координации и переход в состояние $\text{Eu}(+2)$ с потерей одного из лигандов или его раскрытием.

[1] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, Coord.Chem. Reviews. 1998, V.177. P.3-16.

Структура центров адсорбции анилина по данным EXAFS и ИК спектроскопии

Кочубей Д.И., Чесалов Ю.А., Бабенко В.П.

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН (kochubey@catalysis.ru)

Для катализаторов $\text{HNb}_3\text{O}_8/\text{MgO}$ были проведены исследования адсорбции анилина при комнатной температуре. Проведенная адсорбция дала изменения в локальной структуре частиц Nb_3O_8 , что говорит о малой их толщине. Выбор анилина был обусловлен тем, что кислотная полимеризация анилина как основного материала для получения токопроводящих пластмасс в настоящее время активно изучается и из литературных данных известно что, массивный Nb_3O_8 ведет такую реакцию. Результаты адсорбции изучались методами ИК, UV-VIS и EXAFS спектроскопии. Согласно данным ИК спектроскопии анилин адсорбирован на Nb_3O_8 в молекулярной форме. Анилин связан с поверхностью ниобия более прочными водородными связями, чем в жидком анилине и спектры анилина адсорбированного на Nb_3O_8 отличаются от спектров анилина адсорбированного на MgO . при одинаковой предварительной тренировке поверхности. Концентрация анилина растет в течение 30 мин. После этого спектр претерпевает изменения, которые могут быть интерпретированы как проявление полимеризации анилина. Факт полимеризации подтверждается данными. спектроскопии адсорбция анилина приводит к появлению полос поглощения в области 540 и 690 нм, которые близки к полосам, относимым в литературе к полианилину.

Из этих данных следует что, полученный катализатор $\text{HNb}_3\text{O}_8/\text{MgO}$ обладает кислотными свойствами и ведет реакцию полимеризации этилена. Было проведено исследование влияния адсорбции анилина на локальную структуру окружения ионов ниобия. Исследование показало следующее. Процесс эксфолиации, т.е. расщепления массивного HNb_3O_8 на изолированные пакеты и последующее нанесение их на MgO приводит к падению амплитуды пика отвечающего за расстояния между катионами ниобия во внешних слоях (Nb1) и во внутреннем слое (Nb2). Изменений межатомных расстояний при этом не происходит. Такой эффект вызван деформацией внешнего слоя частиц HNb_3O_8

Изменений межатомных расстояний также не происходит. В отличие от этого адсорбция анилина приводит к дальнейшему уменьшению амплитуды пика от расстояния Nb1-Nb2. Помимо этого происходит увеличение расстояний Nb-O и Nb1-Nb1 (может быть также и Nb2-Nb2). Это свидетельствует о локальном химическом взаимодействии, в отличие от адсорбции бензола.

Формирование нанокристаллов и кластеров кремния в многослойных наноструктурах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$ по данным XANES

Турищев С.Ю.¹, Терехов В.А.¹, Коюда Д.А.¹, Панков К.Н.¹, Ершов А.В.², Грачев Д.А.², Машин А.И.², Домашевская Э.П.¹

¹Воронежский государственный университет, 394006,

Университетская пл. 1., Воронеж, Россия (kojuda@phys.vsu.ru)

²Нижегородский государственный университет, Н. Новгород, Россия

Представлены результаты исследования методом XANES многослойных нанопериодических структур (МНС) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\dots/\text{Si}(100)$, полученных последовательным нанесением слоев $\alpha\text{-SiO}_x$ и Al_2O_3 на монокристаллические пластины Si (100), как неотожженных, так и подвергнутых отжигам (до 1100°C) с целью формирования излучающих массивов наночастиц кремния. Толщины слоев Al_2O_3 составляли 5 или 3 нм. Толщины слоев $\alpha\text{-SiO}_x$ варьировались от 2 до 11 нм. Экспериментальные спектры XANES были получены на синхротроне SRC (США).

Анализ полученных Si $L_{2,3}$ спектров XANES показывает, что во всех исследованных МНС при температурах отжига $\sim 1100^\circ\text{C}$ в приповерхностных слоях наблюдается образование нанокластеров кремния. Это связано с увеличением содержания элементарного кремния в исследуемом поверхностном слое толщиной ~ 5 нм как следствие термического разложения SiO_x на Si и SiO_2 . Для МНС $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x=5/7$ при угле скольжения синхротронного излучения $q=30^\circ$ наблюдается «обращение интенсивности» Si $L_{2,3}$ спектра при $h\nu=107\div110$ эВ, объясняемое дифракцией излучения на многослойной структуре.

Si K XANES позволяют получить информацию о более глубоких слоях МНС (~ 70 нм). Сопоставление Si K спектров экспериментальных образцов со спектрами эталонных структур показывает, что при высокотемпературном отжиге наблюдается формирование нанокристаллов кремния. Этот результат соответствует данным фотолюминесценции. Тот факт, что по результатам исследования XANES Si $L_{2,3}$ спектров МНС формирование нанокристаллов не наблюдается, обусловлен различием в глубине информативного слоя.

Анализ $L_{2,3}$ спектров алюминия показывает возможное образование алюмосиликатов в поверхностных слоях исследованных МНС.

ARPES и STM исследование поверхности соединений с Рашба расщеплением

Кузнецова Т.В.¹, Гребенников В.И.^{1,2}, Терещенко О.Е.³, Кох К.А.⁴

¹Институт физики металлов УрО РАН, 620990, ул. Ковалевской 18, Екатеринбург, Россия
(kuznetsova@ifmlrs.uran.ru)

²Уральский государственный университет путей сообщения, Екатеринбург

³Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН

⁴Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

Сильная корреляция между направлением движения и спином носителей (рашба-расщепление) в веществах без пространственной инверсии может быть использована для создания устройств спинтроники. Методом угловой фотоэмиссии ARPES исследована электронная структура валентных полос (рис. 1 а; кинетическая энергия фотоэлектронов 13 -17 эВ) соединения BiTeI с добавкой марганца. На рис. 1 б отдельно показаны поверхностные состояния, лежащие внутри запрещенной зоны (для объемных состояний). Хорошо видны два конуса состояний с противоположными спинами, энергетическое расщепление между которыми ~ 0.15 эВ. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и спектроскопия (СТС) показывают необычную атомную структуру поверхности (рис. 2 а) с островками теллура и йода. На рис. 2 б приведен рельеф высоты вдоль отрезка прямой.

Эксперименты показали, что процессы релаксации поверхности существенны в данных соединениях. Важной для практического использования особенностью поверхностных состояний является то, что ими легко управлять. Напыление 0.1 монослоя цезия поднимает уровень Ферми на 0.1 эВ и приводит к заполнению свободных состояний электронами.

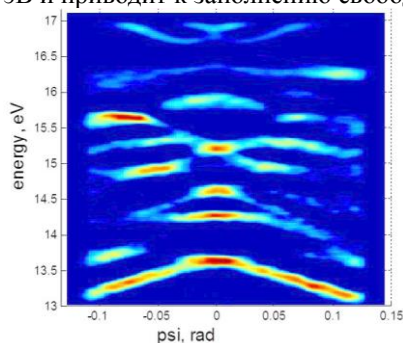


Рис. 1 а

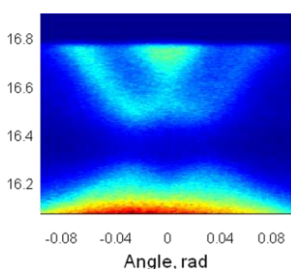


Рис. 1 б

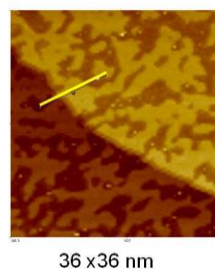


Рис. 2 а

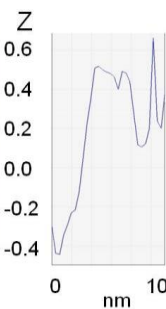


Рис. 2 б

**Расположение электронных полос фосфора и серы в Tl_3PS_4 и $InPS_4$ и
электронных полос углерода и азота в TaC и TaN по данным
рентгеновской спектроскопии и теоретических расчетов**

Лаврентьев А.А.¹, Габрельян Б. В.¹, Никифоров И. Я.¹, Шкумат П. Н.¹, Кулагин Б. Б.², Хижун О. Ю.².

¹Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

(alavrentyev@dstu.edu.ru)

²Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, г. Киев, Украина

Проведено рентгеноспектральное и теоретическое исследование электронной структуры полупроводниковых сульфидов Tl_3PS_4 и $InPS_4$, а также NaC и TaN. Теоретическое исследование проводилось с использованием метода многократного рассеяния, реализованного в программе FEFF8. Теоретические расчеты дали согласованные с экспериментом результаты. Было установлено, что особенности электронно-энергетического строения валентной полосы исследованных халькогенидов, наблюдаемые на соответствующих экспериментальных эмиссионных спектрах и теоретических плотностях электронных состояний, определяются в основном взаимодействием валентных электронов халькогена и атомов его ближайшего окружения, а не симметрией этого окружения. Также, в фосфорсодержащих сульфидах взаимодействие расположенных в катионной подрешетке атомов фосфора с атомами серы приводит к подобию электронно-энергетического строения их валентных полос, причем в химической связи P-S обнаружена значительная ионная составляющая.

Для кубических карбонитридов тантала характерно наличие сильной гибридизации Ta5d- и C(N)2p-состояний. При исследовании твердых растворов этих соединений выяснилось, что в таких соединениях атом С имеет большую электроотрицательность по сравнению с атомом N.

**Электронная структура дефектного халькопирита $CdGa_2Se_4$ по данным теоретического
расчета «из первых принципов» и
рентгеноспектральных исследований**

Лаврентьев А.А.¹, Габрельян Б.В.¹, Шкумат П.Н.¹, Никифоров И.Я.¹, Парасюк О.В.², Хижун О.Ю.³

¹Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

(alavrentyev@dstu.edu.ru)

²Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки, г. Луцк, Украина

³Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, г. Киев, Украина

В настоящей работе получены экспериментальные рентгеновские эмиссионные $CdL\beta_{2,15}$ - и $Ga(Se)K\beta_2$ -полосы, отображающие, соответственно, энергетическое распределение преимущественно валентных Cdd- и $Ga(Se)p$ -состояний, а также рентгеновские фотоэлектронные (РФ) спектры валентных и остовных электронов соединения $CdGa_2Se_4$ – перспективного материала для применения в разнообразных устройствах нелинейной оптики в качестве гиротропных сред, узкополосных оптических фильтров и т.п. Кристаллическая структура $CdGa_2Se_4$ относится к типу «дефектного» халькопирита. Модифицированным методом присоединенных плоских волн (ППВ) по программе WIEN2k рассчитаны «из первых принципов» полные и парциальные плотности электронных состояний всех компонентов $CdGa_2Se_4$. Результаты ППВ-расчета свидетельствуют о том, что в соединении $CdGa_2Se_4$ наибольший вклад в валентную зону осуществляют Se p-состояния – их вклад наибольший у потолка валентной зоны, а у дна зоны проводимости преобладают вклады Ga s*-состояний. В указанном «дефектном» халькопирите, согласно результатов теоретического ППВ-расчета, существенный вклад в валентную зону осуществляют также электронные Cd d- и Ga p-состояния (с преимущественным их вкладом у дна и в верхней части зоны, соответственно). Совмещение в единой энергетической шкале рентгеновских эмиссионных $CdL\beta_{2,15}$ -, $GaK\beta_2$ - и $SeK\beta_2$ -полос, а также РФ-спектра валентных электронов свидетельствует о хорошем согласии полученных в нашей работе теоретических и экспериментальных данных относительно особенностей электронного строения соединения $CdGa_2Se_4$.

**Рентгеновские эмиссионные OKa-, SKa-, SKb-, PKa-, PKb-, NKa- спектры
тиакаликс[4]аренов**

Лаврухина С.А.¹, Мазалов Л.Н.¹, Крючкова Н.А.¹, Калинин А.В.², Торгов В.Г.¹, Костин Г.А.¹,
Федоренко А.Д.¹, Семушкина Г.И.¹

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 3,
Новосибирск, Россия (otmutiugeotmutil@mail.ru)*

²*Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

Тиакаликс[4]арены относятся к трехмерным макроциклическим соединениям, которые являются удобными молекулярными платформами для создания предорганизованных рецепторных структур и супрамолекулярных ансамблей. Существование тиакаликс[4]ареновой платформы в четырех конформациях: конус, частичный конус, 1,3- и 1,2-альтернат дает возможность широко варьировать рецепторную способность.

В настоящей работе были рассмотрены ациклические молекулы $C_{20}H_{26}O_2S$, $C_{30}H_{38}O_3S_2$, $C_{40}H_{50}O_4S_3$, тиакаликс[4]арены конформации «конус»: $C_{24}H_{12}Br_4O_4S_4$, $C_{60}H_{60}N_4O_4S_4$, $C_{49}H_{67}O_5S_5P$, $C_{30}H_{24}O_4S_4$, $C_{36}H_{32}O_{12}S_4$, $C_{40}H_{48}O_{12}S_4$, $C_{40}H_{60}O_4S_4$, и тиакаликс[4]арены, находящиеся в конформации «1,3-альтернат»: $C_{24}H_{28}O_4S_4$, $C_{40}H_{60}O_4S_4$. С целью изучения характера распределения электронной плотности атомов тиакаликс[4]аренов, энергетического положения и парциального состава пограничных ВЗМО для интерпретации свойств соответствующих молекул, были получены эмиссионные OKa-, SKa-, SKb-, PKa-, PKb-, NKa-, и рентгеновские фотоэлектронные (РФЭС) O(1s), N(1s), P(2p_{3/2,1/2}), S(2p_{3/2,1/2}) спектры. При помощи квантово-химических расчетов и данных РФЭС была проведена интерпретация рентгеновских эмиссионных спектров. На основании экспериментальных данных и теоретических расчетов построена полная картина валентной полосы данных соединений. На основании полученных результатов показано, что в рассмотренных соединениях существует 2 вида реакционных центра: первый - атомы мостиковой серы, второй – атомы кислорода нижнего обода. При замещении верхнего и нижнего обода азот- и фосфорсодержащими заместителями появляются дополнительные реакционные центры. Полученные данные используются для интерпретации экстракционной способности данных тиакаликс[4]аренов.

**Электронная структура комплексов кобальта $Co(CO)_4GeCl_3$ и
 $P(C_6H_5)_3Co(CO)_3Ge(C_6H_5)_3$**

Максимова А.В., Власенко В.Г., Козинкин А.В., Куликова О.В., Подсухина С.С.

*Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, 344090, пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону, Россия
(anyuto4ka2006@rambler.ru)*

Электронная структура двух биядерных гетеролигандных металлокомплексов с Co-Ge связью $Co(CO)_4GeCl_3$ и $P(C_6H_5)_3Co(CO)_3Ge(C_6H_5)_3$ была исследована методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантовохимических расчетов в приближении теории функционала плотности. Получены рентгеновские эмиссионные $CoK\beta_5$ -спектры высокого разрешения, которые образуются в результате перехода электронов с верхних занятых молекулярных уровней на вакансию в K-уровне атома кобальта и отражают распределение p-состояний электронов металла в валентной полосе комплексов. Рассчитанная структура теоретических рентгеновских эмиссионных $CoK\beta_5$ -спектров исследованных соединений имеет хорошее согласие с экспериментом с точностью до 0.2-0.4 эВ. Совместный анализ тонкой структуры $CoK\beta_5$ -спектров и данных расчета позволяет сопоставить характеристики компонентов спектра с определенными химическими взаимодействиями в молекуле. Показано, что для обоих комплексов в $CoK\beta_5$ -спектрах проявляются, в основном, МО карбонильных лигандов, слабомодифицированных взаимодействием с атомом кобальта. Взаимодействие атомов кобальта и германия слабо проявляется в $CoK\beta_5$ -спектрах из-за незначительного перекрытия соответствующих АО металлов, что подтверждается результатами квантовохимических расчетов.

Исследование электронного строения металлполиэдрических комплексов марганца методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантовохимических расчётов

Максимова А.В., Козинкин А.В., Власенко В.Г., Куликова О.В., Бугаев Л.А.

*Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, 344090, пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону, Россия
(anyuto4ka2006@rambler.ru)*

Исследование электронного строения карбонильных и гетеролигандных моно- и двухядерных комплексов марганца ($\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) проведено методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантовохимических расчетов в приближении теории функционала плотности. Получены рентгеновские эмиссионные $\text{MK}\beta_5$ -спектры высокого разрешения, которые образуются в результате перехода электронов с верхних занятых молекулярных уровней на вакансию в К-уровне атома марганца и отражают распределение р-состояний электронов металла в валентной полосе комплексов. Для всех рассмотренных рентгеновских эмиссионных $\text{MK}\beta_5$ -спектров исследованных соединений показано, что энергетические характеристики компонент спектров определяются уровнями лигандов, слабо возмущенных взаимодействиями с АО металла. Для рентгеновских эмиссионных $\text{MK}\beta_5$ -спектров гетеролигандных соединений наблюдается также аддитивность вкладов от различных лигандов. Все полученные теоретические рентгеновские $\text{MK}\beta_5$ -спектры на основе расчета распределения р-плотности металла по валентной полосе имеют хорошее соответствие с экспериментом с точностью до 0.2-0.4 эВ. Этот результат подтверждает правомерность использования орбиталей Кона-Шэма в приближении теории функционала плотности для получения значений энергий ионизации МО в рамках теоремы Купманса. Показано, что, в целом, химическая связь атомов металла с карбонильными лигандами осуществляется за счёт σ – дотации электронной плотности от лигандов СО на переходной металл и π – обратной дотации от металла к карбонильному лиганду. В полиядерном комплексе $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ сильное металл-металл взаимодействие осуществляется за счет d_π и d_δ связей.

Рентгеновские спектры и зарядовые состояния катионов в наноструктурированных манганитах $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

Месилов В.В., Галахов В.Р., Шамин С.Н., Гижевский Б.А., Наумов С.В.

*Институт физики металлов УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской 18, Россия
(mesilov@imp.uran.ru)*

С помощью рентгеновских абсорбционных и эмиссионных спектров и расчетов атомных мультиплетов определены зарядовые состояния ионов марганца в наноструктурированных манганитах $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, полученных размолом исходных крупнозернистых порошков в вибрмельнице на воздухе. Рентгеновские абсорбционные Мп 2р-спектры наноструктурированных манганитов измерены в поверхностно-чувствительном режиме полного электронного выхода на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II (Берлин) и в объемно-чувствительном режиме выхода флуоресценции на линии I511.3 накопительного кольца MAX II (Лунд). Рентгеновские эмиссионные О К α -спектры получены на линии при энергии возбуждения 550 эВ. Атомные мультиплеты абсорбционных спектров рассчитаны с учетом величины расщепления кристаллическим полем.

Из анализа экспериментальных рентгеновских абсорбционных спектров и расчета атомных мультиплетов найдено, что увеличение времени размолла $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ до 8 часов приводит к превращению части ионов Mn^{3+} в Mn^{4+} . Результаты расчета и эксперимента показывают, что в наноструктурированном порошке $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ионы марганца находятся в двух-, трех- и четырехвалентном состоянии. Установлено, что интенсивные деформации при размолле приводят к зарядовому диспропорционированию ионов марганца в $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. При увеличении длительности размолла на воздухе начинают преобладать процессы окисления, и увеличивается концентрация Mn^{4+} -ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке (проекты № 11-02-00166 и 11-02-00252), Уральского отделения РАН (проект № 12-М-23-2032) и в рамках двусторонней программы «Российско-Германская лаборатория BESSY».

Оценка толщины кремниевого слоя в структурах кнп по предкраевой интерференционной структуре в Si L_{2,3} XANES

Нестеров Д.Н.¹, Терехов В.А.¹, Домашевская Э.П.¹, Турищев С.Ю.¹,
Камаев Г.Н.², Антоненко А.Х.²

¹Воронежский государственный университет, 394006,
Университетская пл. 1, г. Воронеж, Россия (nesterov@phys.vsu.ru)

²Институт физики полупроводников СО РАН, 630090,
пр-т. ак. Лаврентьева 13, г. Новосибирск, Россия

Методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии поглощения XANES были исследованы структуры КНИ (кремний-на-изоляторе) с растянутым и нерастянутым слоем кремния.

Синхротронные исследования тонкой структуры Si L_{2,3} – спектра поглощения (XANES), проведенные на SRC (Synchrotron Radiation Center, Университет Висконсин Мэдисон, Стоутон, США) ниже края E_c, показали, что при углах скольжения < 21° наблюдается образование стоячих рентгеновских волн с $\lambda \sim 12 - 20$ нм как в случае растянутого слоя кремния, так и нормального. При этом изменение угла скольжения примерно на 2° приводит к смене максимума поля на поверхности структуры на минимум.

Воспользовавшись формулой для интерференции рентгеновского излучения:

$$2d\Delta\nu = (n^2 - \sin^2(90 - \theta))^{1/2} \quad (1)$$

мы оценили толщину кремниевого слоя в исследованных структурах КНИ. Оценка показала значительно меньшие значения толщины слоя, чем по данным РЭМ примерно на порядок. Кроме того мы сделали расчет толщины слоя по обычной формуле для интерференции рентгеновского излучения на тонкой пленке:

$$2nd \sin \theta = m\lambda \quad (2)$$

При этом расчет делали для соседних максимумов в предположении, что порядок интерференции для них должен отличаться на единицу. Эта оценка дала завышенные значения толщины пленки примерно в 2 раза. Причем порядок интерференции оказывается равен 8-9. С увеличением угла скольжения оценка дает уменьшение значения толщины до ~ 200 нм.

Исследование методами РФЭС и XAS взаимодействия эвтектики Ga₈₅In₁₅ с алюминиевыми сплавами

Низовский А.И.¹, Калинин А.В.¹, Велигжанин А.А.², Зубавичус Я.В.², Тренихин М.В.³, Кручинин В.Н.⁴, Бухтияров В.И.¹

¹Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия (alexniz@inbox.ru)

²НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

³Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия

⁴Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

В последнее время получило технологическое развитие направление, связанное с созданием компактных источников энергии (~10 Вт), базирующееся на использовании водородных топливных элементов. Одним из способов получения чистого водорода является реакция активированного с помощью эвтектики Ga-In алюминия с водой. Несмотря на значительное количество работ, посвященных активированию алюминия жидкими эвтектическими сплавами, в настоящее время нет модели, которая исчерпывающим образом объясняла бы, что такое «активное состояние алюминия» в случае массивного образца.

Методы рентгеновской синхротронной дифрактометрии, рентгеноабсорбционной спектроскопии EXAFS/XANES использованы для исследования изменений микроструктуры коммерческих алюминиевых сплавов при обработке эвтектикой GaIn. Показано, что активирование связано с быстрой объемной диффузией эвтектики по межзеренным границам и микротрещинам поликристаллического алюминия.

Как следует из данных РФЭС и XAS потеря активности при длительном нахождении алюминия, обработанного эвтектикой, во влажной атмосфере, связана с распадом эвтектики, выделением металлического индия и частичным окислением галлия. Из всей совокупности данных можно сделать вывод, что активированный алюминий представляет собой наноструктурированный материал, в котором эвтектический сплав Ga₈₅In₁₅ распределен по границам зерен исходного алюминиевого образца.

**Переходы с переносом заряда и их вклад в рентгеновские эмиссионные полосы
магния и его соединений**

Тупицын И.И., Овчаренко Р.Е., Шулаков А.С.

*Институт физики им. В.А.Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504,
ул. Ульяновская, 1, Петродворец, Санкт-Петербург, Россия (r.e.ovcharenko@gmail.com)*

Ещё в старых отечественных и зарубежных работах (см., например [1]) был предложен механизм перекрёстных переходов для объяснения длинноволновых сателлитов в рентгеновских спектрах соединений, содержащих С, О и N. В данной работе мы попытались выяснить, какую роль играют подобные переходы при формировании основных рентгеновских эмиссионных полос (РЭП) Mg в ряду его соединений. РЭП магния были рассчитаны методом функционала плотности в базисе плоских волн с использованием приближения псевдопотенциала. Полученные псевдоволновые функции (ПВФ), сглаженные в области атомных остовов, не могут быть непосредственно использованы в расчётах вероятностей рентгеновских переходов. Поэтому нами была выполнена процедура реконструкции так называемых зонных полноэлектронных орбиталей из ПВФ. Процедура состояла в проектировании кристаллических ПВФ на пространство атомных псевдоорбиталей с их последующей заменой на полноэлектронные атомные волновые функции. Процедура проектирования позволяет также разбить интенсивность РЭП на вклады прямых внутриатомных переходов и перекрёстных переходов из валентных состояний лигандов. Эти перекрёстные переходы названы нами переходами с переносом заряда (ППЗ).

Рассчитаны К- и $L_{2,3}$ - РЭП Mg в кристаллах Mg и в соединениях MgO, MgF₂, MgB₂ и MgH₂. Обнаружено, что в металле ППЗ вносят небольшой вклад в формирование РЭП, который значительно увеличивается в соединениях, особенно в $L_{2,3}$ - РЭП, достигая 50% от полной интенсивности полос. В докладе анализируются закономерности вклада ППЗ в РЭП магния в исследованных соединениях.

[1] Немнонов С.А., Курмаев Э.З., *ФММ*, **27**, 816-821, 1969.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ 2

**Аномальное отношение интенсивностей компонент L_2 - L_3 спин-дублета
в $L_{2,3}$ эмиссии и поглощении Na, Mg и Al**Шулаков А.С., Савинов Е.П., Овчаренко Р.Е.*Институт физики им. В.А.Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504, ул.
Ульяновская, 1, Петродворец, Санкт-Петербург, Россия (r.e.ovcharenko@gmail.com)*

Отличительной особенностью краёв $L_{2,3}$ - рентгеновских эмиссионных полос (РЭП) и спектров поглощения (РСП) простых металлов является наличие узких пиков с 1960-х годов связываемых с динамическим экранированием $2p$ вакансии валентными электронами (т.н. MND рассеяние) [1]. Происхождение другой черты РСП – отклонение отношения интенсивностей L_3 и L_2 пиков от статистически ожидаемого значения 2, обсуждается с 1970-х [2]. Однако, величины этого отношения (branching ratio, BR), в $L_{2,3}$ - РЭП вообще не обсуждались из-за сильного искажающего влияния эффекта самопоглощения выходящего излучения на относительные интенсивности L_3 и L_2 пиков. Считалось, что механизмы и величины как MND сингулярностей, так и BR аномалий в поглощении и эмиссии одинаковы.

В представляемой работе мы попытались оценить L_3/L_2 BR в $L_{2,3}$ - РЭП металлов Na, Mg и Al. С разрешением 0.05 эВ регистрировались полосы, возбуждаемые электронным пучком с энергией E_0 . E_0 варьировалась от 0.8 до 4.5 КэВ для построения зависимостей отношения интенсивностей пиков $L_{2,3}/L_2$ от E_0 . Эти зависимости экстраполировались к нулю (условие отсутствия самопоглощения) и в предположении идентичности формы L_2 и L_3 РЭП находились не искажённые L_3/L_2 BR. L_3/L_2 BR находилось также и в известных из литературы $L_{2,3}$ РСП металлов; они оказались равными 2.5, 2.0 и 2.5 для Na, Mg и Al, соответственно. Те же отношения в РЭП составляли 3.8, и 2.8 для Mg и Al, а в Na $L_{2,3}$ - РЭП не удалось обнаружить даже следов присутствия L_2 полосы. Таким образом, удалось обнаружить не только сильную аномалию в величинах L_3/L_2 BR, но и кардинальное отличие этих величин в эмиссии и поглощении. Существующие теоретические модели не могут объяснить обнаруженных закономерностей и требуют совершенствования для более глубокого понимания процессов, сопровождающих формирование рентгеновских спектров.

[1] Citrin P.H., Wertheim G.K., Schlueter M., Phys.Rev.B, 1974, 20, 3067-3114.

[2] Odonera Y., J.Phys.Soc.Japan, 1975, 39, 1482-1485.

[3] Wessely O., Katsnelson M.I., Eriksson O., PRL 94, p. 167401 (2005)

**Устранение эффекта дифференциальной подзарядки
при исследовании катализаторов $Pd/Ce_xSn_{1-x}O_2$ методом РФЭС**Осадчий Д.Ю.^{1,2}, Гуляев Р.В.¹, Боронин А.И.^{1,2}¹*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 5, Новосибирск,
Россия*²*Новосибирский государственный университет, 630090, ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия
(osad_dyu@catalysis.ru)*

Катализаторы $Pd/Ce_xM_{1-x}O_2$ широко исследуются в настоящее время как перспективные катализаторы низкотемпературного окисления CO, характеризующиеся высокой активностью и термической стабильностью. Использование метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для исследования электронных свойств гетерогенных катализаторов в случае палладий-цериевых катализаторов оказывается затруднено по причине явления дифференциальной подзарядки поверхности (ДПП). Дополнительным ограничением к применению РФЭС является восстановление Ce^{4+} до Ce^{3+} и Pd^{2+} до Pd^0 под воздействием рентгеновского излучения. Это требует получения адекватной спектральной информации уже на начальных этапах воздействия рентгеновским излучением и затрудняет применение способов компенсации поверхностного заряда для устранения ДПП.

Целью данной работы являлся поиск способа устранения эффекта ДПП при исследовании методом РФЭС катализаторов Pd/CeO_2 и $Pd/Ce_xSn_{1-x}O_2$. Были апробированы различные методики нанесения образца. Было изучено влияние растворителя (спирт, вода) и материала подложки (медь, индий, алюминий) на восстановление образца и появление ДПП. Кроме того, для изучения влияния температуры на эффект ДПП и скорость восстановления образца была изготовлена система охлаждения образца жидким азотом, благодаря чему все исследования проводились как при комнатной температуре, так и при охлаждении. Полученные результаты будут детально изложены в работе.

Работа поддержана в рамках проекта РФФИ 31613-мол_а «Мой первый грант»

Исследование фазового состава аморфных пленок нитрида кремния, полученных различными методами

Паринова Е.В.¹, Антоненко А.Х.², Терехов В.А.¹

¹*Воронежский государственный университет 394006, Университетская пл.1, Воронеж, Россия
(parinova@phys.vsu.ru)*

²*Институт физики полупроводников СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

В данной работе представлены результаты исследований электронного строения и фазового состава аморфных пленок α -SiN_x переменного состава, полученных осаждением и нитридированием поверхности кремния. В качестве метода исследования использовалась ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС). Первая часть пленок (образцы SiN_x-1 - SiN_x-4) была получена осаждением из смеси моносилана с азотом. В этой группе от 1 к 4 образцу поток азота уменьшался. Вторая часть пленок формировалась при прямом нитридировании поверхности кремния, то есть в плазме номинально чистого азота, без каких-либо других добавок. Полученные данные были сопоставлены с Si L_{2,3} спектрами УМРЭС эталонных образцов c-Si, Si₃N₄, SiO₂. При помощи специального программного обеспечения был проведен анализ фазового состава поверхностных слоёв исследованных образцов путем моделирования полученных данных УМРЭС, который показал наличие в спектрах пленок оксинитрида кремния фазы диоксида кремния, нитрида кремния, а также избыточного элементарного кремния. В пленках первой группы отмечается существенное содержание не только нитрида, но и оксидов. При этом содержание оксидов растет к поверхности. Этот результат свидетельствует о том, что достаточно вероятным является процесс окисления кремния в остаточной атмосфере при формировании нитрида кремния. В пленках второй группы также отмечается значительное содержание оксидов. При этом не удалось провести достаточно адекватное математическое разложение полученных экспериментальных спектров на эталонные, что свидетельствует о присутствии в их составе фаз, спектры которых нам неизвестны. Возможно, это вызвано тем, что в данных пленках SiN_xO_y формируется иной характер химического окружения, чем в эталонных оксинитридах различного состава. Данный вопрос требует более детального рассмотрения в дальнейших экспериментах.

Применение рентгеновской спектроскопии поглощения XANES для изучения взаимодействия ионов меди с гуминовыми кислотами

Подковырина Ю.С.¹, Солдатов А.В.¹, Минкина Т.М.², Мотузова Г.В.²

¹*Факультет физики Южного федерального университета, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге 5, Россия
(yuliya.podkovyrina@bk.ru)*

²*Факультет биологических наук Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*

³*Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Изучение сорбционных свойств почвы является важной задачей современной экологии, поскольку от этих свойств зависит количество поллютантов (тяжелых металлов), которое поступает в грунтовые и поверхностные воды. Применение методов рентгеновской спектроскопии поглощения XANES и EXAFS позволяет получить важную информацию, позволяющую судить о механизмах взаимодействия ионов тяжелых металлов с почвенными компонентами, в частности с гуминовыми кислотами. Гуминовые кислоты состоят из большого числа функциональных групп, которые имеют большое сродство к ионам металлов, и обладают способностью переводить соединения металлов в неактивные формы, которые с течением времени распадаются на нетоксичные.

В данной работе с помощью XANES и EXAFS спектроскопии рентгеновского поглощения были изучены гуминовые кислоты, выделенные из чернозема обыкновенного Ростовской области и искусственно насыщенные высокой дозой Cu(NO₃)₂ (2000 мг/кг). Экспериментальные спектры К-края меди в исследуемых образцах были получены на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения. Теоретический анализ спектров поглощения на основе метода конечных разностей в полном потенциале и моделирование при помощи методов молекулярной динамики и теории функционала электронной плотности выявил возможные центры связывания ионов меди и функциональных групп, входящих в состав гуминовых кислот.

Электронное строение металлполиэдрических комплексов железа по результатам рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантовохимических расчетов

Подсухина С.С., Козинкин А.В., Власенко В.Г., Куликова О.В.

*Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, 344090, пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону, Россия
(sveto4ka1189@mail.ru)*

Методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности проведено исследование электронного строения ряда карбонильных и карбидо(нитридо)карбонильных полиядерных комплексов железа $\text{Fe}_n\text{A}(\text{CO})_m$, где (A= N, C), n=1-6, m=5-16. Для всех рентгеновских $\text{FeK}\beta_5$ -спектров исследованных соединений показано, что энергетические характеристики компонент этих спектров определяются уровнями лигандов, возмущенных взаимодействиями с АО металла. Для $\text{FeK}\beta_5$ -спектров комплексов железа наблюдается также аддитивность вкладов от карбонильных лигандов и атома углерода(азота) кластерного фрагмента.

Показано, что, в основном, химическая связь атомов металла с карбонильными лигандами определяется σ – дотацией электронной плотности от CO лигандов на переходной металл и π – обратной дотацией от металла к карбонильному лиганду. В $\text{FeK}\beta_5$ -спектрах карбидо(нитридо)карбонильных полиядерных комплексов $\text{Fe}_4\text{N}(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$, $\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}$ можно выделить проявление химической связи атома углерода или азота кластерного фрагмента с атомами железа полиэдра, причем соответствующие $2p\text{C}$ и $2p\text{N}$ АО лежат на 2.2-2.4 эВ выше по энергии, чем 5σ CO лигандов.

Во всех рентгеновских $\text{FeK}\beta_5$ -спектрах исследованных соединений обнаружена значительная гибридизация $4p$ и $3d$ АО железа, величина которой определяется симметрией окружения атомов металла и металл-металл взаимодействием. Для карбидокарбонильных полиядерных комплексов $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ и $\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}$ проведен детальный анализ гибридизации $4p$ и $3d$ АО железа в сопоставлении с индивидуальными особенностями $\text{FeK}\beta_5$ -спектров этих соединений.

Особенности морфологии и электронной структуры поверхности алмазных пленок плазмохимически осажденных на кремнии

Поляков О.В., Окотруб А.В., Асанов И.П., Федосеева Ю.В., Булушева Л.Г.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090,
пр. Акад. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия
(henrytuntelluniverse13@gmail.com)*

Представлены результаты исследования взаимосвязи морфологии, объемной и поверхностной электронной структуры алмазных пленок синтезированных методом химического газофазного осаждения на кремниевых подложках в микроволновом плазменном реакторе типа Astex при использовании в качестве углеродсодержащего предшественника паров ацетона в водородной среде.

Измерены СК-края спектра поглощения синхротронного излучения пленок; одновременно измерены спектры поглощения методами внутреннего фототока и выхода Оже – электронов, для регистрации различия между электронной структурой поверхностного слоя толщиной 1 нм и объемного слоя, на глубину до 100 нм. Спектр поверхности соответствует увеличению доли sp^2 - углеродных атомов. Измерение фотоэлектронных спектров валентной полосы и C1s рентгеноэлектронных спектров тех же образцов позволило выявить корреляцию увеличения содержания sp^2 углерода на поверхности с содержанием sp^3 углерода в объеме. Результаты анализа C1s спектров указывают на наличие графеновой фазы на поверхности алмазных пленок. Для интерпретации измеренных спектров были сделаны квантово-химические расчеты в кластерном приближении, результаты которых согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, продемонстрирована потенциальная возможность формирования двумерных графеновых структур на поверхности алмазной подложки непосредственно в процессе формирования алмазной пленки в условиях газофазного плазмохимического осаждения.

Определение форм Pt и Pd, осаждающихся на поверхности сульфидов металлов из водных растворов, методами РФЭС и XANES

Романченко А.С., Михлин Ю.Л.

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск (romaas82@mail.ru)

Сорбция или осаждение металлов платиновой группы на поверхности сульфидов металлов может иметь место в техногенных средах, в частности, при обогащении, гидрометаллургической переработке сульфидных концентратов меди и никеля, или промпродуктов пиро- и гидрометаллургических технологий их переработки, при выветривании в хвостохранилищах. Изучение этих процессов представляет интерес с позиции металлургии, а также материаловедения. Химическое состояние осаждающихся металлов платиновой группы остается практически не изученным. Целью данной работы являлось изучение форм платины и палладия, образующихся на поверхности сульфидов металлов при их взаимодействии с растворами хлоридных комплексов Pt и Pd. Для осаждения Pt или Pd природные образцы сульфидов (пирит, пирротин, галенит, халькопирит) помещали в растворы H_2PtCl_6 (концентрация 10^{-3} М) или H_2PdCl_4 ($3,3 \cdot 10^{-4}$ М) при $\text{pH} = 2$ на различные интервалы времени, также изучалось влияние предварительной окислительной обработки на состав образующихся поверхностных продуктов. Полученные образцы изучались методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрофотометре SPECS при вакууме не ниже 10^{-9} мБар, сканирующей зондовой микроскопии и XANES (BESSY II). Показано, что палладий осаждается быстрее платины, предварительное окисление пирита и пирротина ускоряет осаждение палладия, в случае осаждения платины, окисление пирротина ускоряет процесс, а пирита резко тормозит. Обнаружено, что на сульфидах Pd и Pt осаждаются преимущественно в виде сульфидов, меньшая часть присутствует в виде оксидов и хлоридных комплексов. Установлена зависимость состава продуктов осаждения Pt и Pd от природы сульфида, времени осаждения и характера предварительной окислительной обработки поверхности.

Применение метода фотоэлектронной спектроскопии для изучения реакционной способности наночастиц оксида меди (II)

Свиницкий Д.А.^{1,2}, Стадниченко А.И.^{1,2}, Кошечев С.В.¹, Боронин А.И.^{1,2}

¹*Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, 630090, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия (sad@catalysis.ru)*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

На каталитические свойства оксида меди (II) оказывают сильное влияние форма, пористость, дефектность и размер частиц. Ранее нами было показано, что низкотемпературная активность наночастиц CuO в реакции окисления CO связана со стабилизацией высоко реакционноспособного кислорода на поверхности, характеризующейся 10-15% дефицитом кислорода [1]. В данной работе проведено изучение реакционной способности (РС) наночастиц CuO по отношению к CO в зависимости от количества кислорода на поверхности.

Реакционную способность изучали при 80°C методом титрования в камере фотоэлектронного спектрометра. С помощью метода РФЭС регистрировали Cu2p и Cu LMM линии, изменения которых указывали на восстановление меди Cu(II) до состояния Cu(I). Значение РС определяли как отношение количества элементарных актов реакции CuO с монооксидом углерода к общему числу ударов молекул CO о реакционную поверхность.

Рост дефицита кислорода на поверхности наночастиц приводил к значительному повышению реакционной способности. Так, поверхность CuO без дефицита кислорода характеризовалась значением РС $\sim 7 \cdot 10^{-9}$, в то время как отсутствие $\sim 15\%$ стехиометричного кислорода приводило к росту РС вплоть до $\sim 1 \cdot 10^{-3}$. Дефицит кислорода приводит к понижению заряда атомов меди всей наночастицы, а также появлению кислородных вакансий, что стимулирует адсорбцию молекул CO. Облегчение адсорбции CO может объяснить рост значения РС по мере уменьшения количеств стехиометричного кислорода на поверхности наночастиц CuO.

Работа выполнена при поддержке проекта СО РАН V.44.1.2.

[1] Svintsitskiy D.A., Chupakhin A.P., Slavinskaya E.M., Stonkus O.A., Koscheev S.V., Stadnichenko A.I., Boronin A.I., J. Mol. Cat., A 368-369, 2013, 95-106.

Исследование плазмонных свойств углеродных наноматериалов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии

Седельникова О.В., Булушева Л.Г., Асанов И.П., Окотруб А.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
пр-кт. Ак. Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, Россия, 630090 (o.sedelnikova@gmail.com)*

Углеродные наноматериалы привлекают внимание исследователей благодаря богатому разнообразию физико-химических свойств. Так, плазмонные свойства наноуглерода можно варьировать не только путем глобального изменения состояния гибридизации атомов углерода (например, при трансформации наноалмаза в углерод луковичной структуры (УЛС) при отжиге), но и благодаря локальному изменению кривизны графитовой сетки.

На примере высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ), терморасширенного графита (ТРГ) и УЛС исследовано влияние искривления поверхности sp^2 -гибридизованного углеродного материала на оптические и плазмонные свойства. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволяет исследовать плазмонные свойства материалов при измерении спутных спектров углерода в диапазоне до 50 эВ (спектрометр Phoibos 150 Specs, $h\nu(Al K_{\alpha})=1486,6$ эВ). В спектре РФЭС УЛС наблюдается сдвиг характерных энергий плазмонов относительно спектров ВОПГ и ТРГ в область меньших энергий. Смещение положения π -плазмона в УЛС в сравнении с ТРГ подтверждается данными оптической спектроскопии поглощения. Расчет электронной структуры и оптических свойств изогнутых графенов и графитов показал, что изменение спектров УЛС в сравнении с планарными графитами может быть связано с кривизной внешних оболочек УЛС, представляющих собой сильно деформированные графитовые слои. Таким образом, контролируемый изгиб графитового слоя позволит создавать материал с точно настраиваемыми оптическими свойствами для конкретных практических приложений.

Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное исследование электронной структуры фталоцианинов переходных металлов

Семущкина Г.И.¹, Мазалов Л.Н.¹, Гуляев Р.В.², Басова Т.В.¹

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
(spectroscopy@mail.ru)*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к пленочным структурам, построенным из молекул металлфталоцианинов. Соответствующие структуры находят применение в фотовольтаических ячейках солнечных элементов, газовых сенсорах, органических светоизлучающих диодах и др. Важной особенностью фталоцианинов переходных металлов является изменение характера проводимости при введении фторных заместителей в циклический фталоцианиновый лиганд. Для оценки перспективности использования фталоцианинов с различными заместителями в качестве материалов в макромолекулярной электронике актуальным является изучение энергетического спектра и строения ВЗМО и НСМО соответствующих соединений.

Настоящая работа посвящена исследованию ВЗМО и НСМО с помощью методов рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии. Получены сведения об энергетическом положении и о парциальных вкладах в ВЗМО и НСМО АО отдельных атомов, входящих в состав планарных и непланарных MRPc ($M = V, Al; R = O, Cl$), замещенных MPcF16 ($M = Cu, Zn, Co$) и незамещенных фталоцианинов переходных металлов MPcH16 ($M = Cu, Co, Ni, Zn, Fe, H2$). Определено зарядовое и спиновое состояние центрального атома металла в различных фталоцианинах переходных металлов. Таким образом, совместное применение методов фотоэлектронной и рентгеновской спектроскопии позволило в единой шкале энергий связи определить порядок следования занятых и свободных уровней, энергии связи ВЗМО и НСМО, парциальный состав МО и наличие взаимодействия между отдельными атомами исследуемых соединений, что является важнейшими факторами, определяющими физико-химические свойства изучаемых комплексов.

Применение РФЭ-микроскопии и спектроскопии с выбранной области поверхности в исследовании новых материалов

Сиротина А.П.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, ГСП-1, 119991,
Москва, Россия (ansipe@mail.ru)*

Спектроскопия с выбранной области поверхности размером всего в десятки микрон становится все более важным инструментом в исследовании перспективных материалов. Оптимальным способом реализации данной методики является выбор области с предварительно снятой рентгеновской фотоэлектронной карты, на которой видны области с неоднородным распределением элементов по поверхности, а также распределение некоторых химических состояний одного элемента. Далее с интересующей области анализа, например, в 15, 27 или 110 мкм происходит сбор информации о качественном и количественном химическом составе. Результаты о степени неоднородности распределения элементов по поверхности являются основным показателем представительности результатов РФЭС, так как уровень неоднородности порядка 100 мкм вносит дополнительную погрешность в результат РФЭС и требует дополнительного сбора данных о концентрации с различных областей поверхности.

С помощью РФЭ-микроскопии и спектроскопии с выбранной области анализа проведены исследования, как различных микросхем, так и новых катализаторов для топливных элементов, представляющие собой нанокомпозиты из мУНТ, оксидов 3d-металлов и наночастиц платины [1]. Проведенные исследования показали необходимость применения методов РФЭ-микроскопии и спектроскопии с выбранной области поверхности при решении таких задач, как: определение степени неоднородности распределения элементов по поверхности, обнаружение дефектов микросхем, определение качества поверхности готовых электронных устройств.

[1] М.Е. Тамм, Е.В. Герасимова, А.П. Сиротина, С.В. Савилов, Л.В. Яшина, Получение нанокомпозитов на основе углеродных нанотрубок, содержащих TiO_2 и наночастицы Pt, Неорганические материалы, 2011, Т. 47, №8, С. 951–956.

Теоретическое и экспериментальное изучение характера распределения электронной плотности в молекулах тиакаликс[4]аренов

Слепков В.А., Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Лаврухина С.А., Козлова С.Г.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
пр-кт. Ак. Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, Россия, 630090*

С помощью квантовохимических расчетов методом теории функционала плотности с использованием функционала BLYP [1] и базисного набора функций TZ2P [2] были оптимизированы геометрии и рассчитана электронная структура систем calix(2)arene, calix(3)arene, calix(4)arene, calix(4)arene-ring и calix(4)arene-alternate. Показано, что структуры calix(2)arene, calix(3)arene, calix(4)arene имеют несколько различных полиморфных модификаций, характеризующихся поворотом относительно друг друга составляющих их комплексов $\text{C}_6\text{H}_2\text{OHC}(\text{CH}_3)_3$. Интеграцией электронной плотности по бассейнам функции ELF [3], соответствующим неподеленным парам кислорода и серы, были найдены заряды, локализованные на неподеленных парах этих атомов и показано, что эти значения различны для разных конформаций, что может объяснять их различную экстракционную способность в растворах.

При помощи квантовохимического топологического метода QTAIM [4] обнаружено, что в кольцевой структуре calix(4)arene-ring распределение электронной плотности характеризуется наличием связывающих критических точек (3, -1) между атомами водорода и кислорода $\text{H} \cdots \text{O}$, относящимися к разным кольцам структуры, что говорит о наличии в этой структуре водородной связи $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$. Показано, что энергия этой связи составляет 0.40 eV, что в два раза превышает энергию водородной связи в димере воды и является предельным значением для водородных связей с участием кислорода. За счет частичного перетекания электронной плотности на водородную связь $\text{H} \cdots \text{O}$, количество электронов на неподеленной паре кислорода в комплексе calix(4)arene-ring уменьшается (по сравнению, например, с его альтернатом calix(4)arene-alternate, где водородные связи отсутствуют), что должно приводить к понижению его экстракционной способности.

[1] Becke, A.D. *Phys. Rev. A*. **1988**, 38, 3098.

[2] van Lenthe, E.; Baerends, E.J. *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 1142.

[3] Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, 371, 683.

[4] Р. Бейдер. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2011, 536 стр.

Применение дифференцирования РФЭ-линий для определения состояния окисления частиц платинового металла в нанесенных катализаторах

Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Вовк Е.И., Бухтияров В.И.

¹*Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия (smirnov@catalysis.ru)*

Степень окисления платинового металла (ПМ), входящего в состав нанесенных гетерогенных катализаторов, является важной характеристикой, влияющей на активность и селективность катализатора. Для определения степени окисления химических элементов широкое применение нашел метод РФЭС. Однако, использование данного метода для оценки состояния ПМ в катализаторах сталкивается с рядом проблем, среди которых следует отметить низкое содержание металла и зависимость измеренных значений энергии связи линий ПМ от размера и формы частиц. Традиционно используемые для исследования Pt, Rh и Pd линии Pt4f, Rh3d и Pd3d в случае анализа массивных металлов и частиц в металлическом состоянии являются асимметричными, с характерным «хвостом», вытянутым в сторону больших энергий связи. Последнее обстоятельство также осложняет анализ, особенно в том случае, когда в исследуемом образце одновременно присутствуют металлические частицы и частицы оксидов платиновых металлов.

В настоящей работе для определения числа состояний ПМ в нанесенных катализаторах и установления природы состояний использован подход, основанный на дифференцировании РФЭ линий с последующим анализом формы первой и второй производной. Данный подход апробирован на образцах модельных катализаторов. Рассмотрено взаимодействие NO_x с частицами Pt, Rh и Pd, нанесенными на оксиды (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) и высоко ориентированный пиролитический графит. Были определены условия, в которых происходит окисление частиц ПМ. Показано влияние размера частиц металла на их склонность к окислению и устойчивость полученных частиц оксида ПМ по отношению к восстановлению в водород.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 12-03-91373-СТ).

Исследование методом РФЭС образования нитритов и нитратов при взаимодействии модельных систем Ba/TiO₂ и Ba/ZrO₂ с NO₂

Смирнов М.Ю.¹, Калинин А.В.¹, Назимов Д.А.^{1,2}, Бухтияров В.И.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия (smirnov@catalysis.ru)*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

Метод РФЭС широко используется для исследования природы и определения концентраций поверхностных соединений, образующихся при взаимодействии гетерогенных катализаторов с газовой реакционной средой. В работе изучены реакции NO_2 с модельными катализаторами поглощения-восстановления оксидов азота в выхлопных автомобильных газах. Образцы катализаторов получали напылением бария на тонкие пленки TiO_2 и ZrO_2 . Взаимодействие с NO_2 проводили при комнатной температуре. NO_2 получали термическим разложением нитрата свинца. РФЭ спектры образцов до и после взаимодействия выполняли на спектрометре SPECS (Германия) с использованием излучения AlK α .

При напылении металлического бария на поверхность TiO_2 и ZrO_2 барий переходит в состояние окисления Ba^{2+} , по-видимому, в результате взаимодействия с остаточными газами. При напылении Ba на TiO_2 происходит восстановление поверхности оксида с появлением на ней катионов Ti^{3+} . При взаимодействии Ba/ TiO_2 и Ba/ ZrO_2 с NO_2 сначала быстро образуется нитрит бария, который далее постепенно превращается в нитрат бария. Образование поверхностных нитритов и нитратов сопровождается окислением катионов Ti^{3+} в Ti^{4+} . Нитраты и нитриты разлагаются при нагреве в вакууме при 300°C. Обнаружено, что разложение нитратов происходит также под воздействием рентгеновского излучения. Проведено сравнение реакционной способности, которую проявляют в реакции с NO_2 соединения бария, полученные на поверхности TiO_2 и ZrO_2 , и массивный BaCO_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 12-03-91373-СТ).

Фазовый состав пленок SiO_2 :nc-Si/Si после ионной имплантации углерода по данным XANES

Терехов В.А.¹, Тетельбаум Д.И.², Спирин Д.Е.¹, Панков К.Н.¹, Михайлов А.Н.², Белов А.И.²,
Ершов А.В.², Турищев С.Ю.¹

¹Воронежский государственный университет

²Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

Создание объектов на основе нанокристаллического кремния в аморфной матрице является актуальным направлением современной опто- и наноэлектроники, т.к. позволяет существенно повысить люминесценцию кремниевых структур за счет квантово размерного эффекта. Если дополнительно провести имплантацию углерода в оксидную матрицу, можно расширить люминесценцию на всю видимую часть спектра за счет образования кристаллов карбида кремния.

В данной работе рассмотрены структуры на основе нанокристаллического кремния в аморфной матрице SiO_x толщиной 300 нм, подвергнутой имплантацией ионов углерода на глубину 150 нм различными дозами и последующим отжигом при температуре 1100°C. Исследования приводились методом рентгеновского поглощения в близи края (XANES) на синхротроне SRC Maddison США путем измерения квантового выхода электронов с поверхностного слоя. Глубина анализа в таком методе составляет ~ 5 нм для Si L_{2,3} и 65 нм для Si K края XANES. Исследование Si L_{2,3} спектров XANES пленок SiO_x после имплантации углерода и последующего отжига показали, что спектр поглощения в области, связанной с наличием связей Si-O (105-108 эВ) кардинально отличается от спектра поглощения SiO_2 , хотя по данным XPS с ионным травлением поверхностный слой до 70 нм представляет собой чистый диоксид кремния. Более того, при минимальной дозе имплантации углерода ($6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) структура XANES инвертирована. Если уменьшать угол скольжения рентгеновского пучка, спектр постепенно приобретает вид, характерный спектру SiO_2 , а в области 105 эВ появляется пик, соответствующий SiC. Т.к. по данным XPS углеродосодержащий слой находится глубже 70 нм, то такое поведение квантового выхода можно объяснить только изменением интенсивности электромагнитного поля в анализируемом слое, связанное с возникновением обратного упругого рассеяния на наночастицах карбида кремния, расположенных глубоко за пределами зондируемого слоя. Это обстоятельство, с одной стороны, усложняет интерпретацию спектров, а с другой – создает дополнительные диагностические возможности для анализа структуры и морфологии подобных систем неразрушающим методом XANES.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.132.21.1682.

Структура спектров РФЭС и электронное строение NpO_2

Тетерин Ю.А.¹, Маслаков К.И.², Рьжков М.В.³, Тетерин А.Ю.¹, Иванов К.Е.¹, Петров В.Г.², Енина Д.А.², Калмыков С.Н.²

¹ НИЦ Курчатовский институт (Teterin_YA@nrcki.ru)

² Московский Государственный университет им. Ломоносова

³ Институт химии твердого тела УО РАН

Образование внешних (0 – ~ 15 эВ, ВМО) и внутренних (~ 15 – ~ 35 эВ, ВВМО) валентных молекулярных орбиталей в оксидах актиноидов приводит к уширению низкоэнергетических линий рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) и появлению дополнительной структуры [1]. В настоящей работе получены РФЭС спектры для тонкого слоя на Pt и объемного образца NpO_2 в области энергий связи 0 – 1250 эВ и проведено их сравнение со спектрами других авторов [2,3,4]. На основании спектров внутренних электронов показано, что на поверхности образцов присутствует NpO_2 . Количественно проанализирована структура спектра РФЭС NpO_2 в диапазоне энергий связи валентных электронов от 0 до ~ 35 эВ с учетом структуры спектров внутренних электронов и результатов расчета, выполненного релятивистским методом дискретного варьирования (РДВМ) для кластера NpO_8^{12-} (D_{4h}). Найдено согласие полученных спектров со структурой фотоэлектронных [3,4] и РФЭС NpO_2 [2,3,4]. Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что в валентной зоне NpO_2 возникают заполненные состояния Np5f-электронов, а Np6p-электроны принимают заметное участие в заселенности не только ВВМО, но и ВМО. Установлен состав и порядок заполнения внутренних валентных МО в энергетической области от ~15 до ~ 35 эВ и рассчитана плотность состояний валентных электронов от 0 до ~ 35 эВ в NpO_2 . Эти данные позволили построить количественную схему МО для NpO_2 в диапазоне энергий связи валентных электронов от 0 до ~ 35 эВ, которая имеет фундаментальное значение не только для понимания природы химической связи в NpO_2 , но и для расшифровки тонкой структуры его различных рентгеновских спектров.

Работа поддержана грантом РФФИ №13-03-00214-а.

[1] Ю.А. Тетерин, А.Ю. Тетерин. Успехи химии. 2004, 73(6), 588.

[2] B.W. Veal, H. Diamond, H.R. Hoekstra. Phys. Rev. 1977. **15**, 2929.

[3] J.R. Naegele, L. Manes: Actinides 1981, LBL-report 12441, p. 69 (1981).

[4] A. Seibert, T. Gouder, F. Huber. J. Nucl. Mater. **2009**, 389, 470.

Спектры РФЭС и природа химической связи в PuO_2

Тетерин Ю.А.¹, Маслаков К.И.², Рыжков М.В.³, Тетерин А.Ю.¹, Иванов К.Е.¹, Петров В.Г.², Енина Д.А.²,
Калмыков С.Н.²

¹ НИЦ Курчатовский институт (Teterin_YA@nrcki.ru)

² Московский Государственный университет им. Ломоносова

³ Институт химии твердого тела УО РАН

При изучении методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) соединений актиноидов, было установлено, что одной из причин возникновения структуры в низкоэнергетической области таких соединений является образование внешних (0 – ~15 эВ, ВМО) и внутренних (~15 – ~35 эВ, ВВМО) валентных молекулярных орбиталей с эффективным участием $\text{An}6p$ и $\text{O}2s$ атомных заполненных оболочек актиноидов и кислорода [1]. В настоящей работе были получены РФЭС спектры PuO_2 на платиновой подложке в диапазоне энергий связи 0 – 1250 эВ. На количественном уровне проанализирована структура спектра PuO_2 в диапазоне энергий связи валентных электронов от 0 до ~ 35 эВ с учетом структуры спектров РФЭС внутренних электронов и результатов расчета. Расчет выполнен релятивистским методом дискретного варьирования (РДВМ) для кластера PuO_8^{12-} (D_{4h}), отражающего ближайшее окружение плутония в PuO_2 . Наблюдается согласие полученных результатов с данными других авторов [2-5]. В результате показано, что в PuO_2 при образовании химической связи в валентной зоне возникают заполненные состояния $\text{Pu}5f$ -электронов, $\text{Pu}6p$ -электроны принимают заметное участие в образовании не только внутренних валентных, но и внешних валентных (~ 0.3 $\text{Pu}6p$ -электрона) МО (зон). Установлен состав и порядок следования внутренних валентных МО в энергетической области от ~ 13 до ~ 35 эВ и рассчитана плотность состояний валентных электронов от 0 до ~ 35 эВ в PuO_2 . На основании этих данных построена количественная схема МО для PuO_2 в диапазоне энергий от 0 до ~ 35 эВ, которая имеет фундаментальное значение не только для понимания природы химической связи в PuO_2 , но и для расшифровки тонкой структуры его различных рентгеновских спектров.

Работа поддержана грантом РФФИ №10-03-01029-а.

- [1] Ю.А. Тетерин, А.Ю. Тетерин. Успехи химии. 2004, 73(6), 588.
[2] B.W. Veal, H. Diamond, H.R. Hoekstra. Phys. Rev. 1977. 15, 2929.
[3] D. Courteix, J. Chayrouse, L. Heintz, R. Baptist, Sol. St. Com. 1981, 39(2), 209.
[4] M.T. Butterfield, T. Durakiewicz, E. Guzewicz et al, Surface Science. 2004, 571, 74.
[5] T. Gouder, A. Seibert, L. Havela, J. Rebizant. Surface Science 601 (2007) L77.

Компактный спин-детектор для измерения поляризации фотоэмитированных электронов с угловым разрешением

Терещенко О.Е.

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, пр. Лаврентьева, 13,
Новосибирск, 630090, Россия (teresh@isp.nsc.ru)

Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск

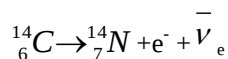
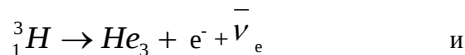
В настоящее время всё большую популярность набирает метод одновременного измерения энергетического, углового распределения и спиновой поляризации фотоэмитированных электронов. Особый интерес представляют немагнитные материалы, имеющие электронные состояния с высокой степенью спиновой поляризации [1]. В связи с этим, актуальной является задача развития методов регистрации поляризации свободных электронов. Одним из первых и до настоящего времени наиболее широко используемых детекторов спина электрона является детектор Мотта. Недостатком этого детектора является громоздкость и необходимость использования высоких напряжений (до ~ 100 кэВ).

Компактной альтернативой детектору Мотта может стать магнитный барьер Шоттки на основе структуры Fe/GaAs [2]. В данной работе предложен и реализован метод измерения спина электронов по регистрации интенсивности катодolumинесценции от поглощенных спин-поляризованных электронов в структуре $\text{Pd}/\text{Fe}/\text{GaAs}(001)$ с квантовыми ямами InGaAs вблизи гетерограницы. Изготовлены и изучены магнитные барьеры Шоттки на основе границы раздела $\text{Pd}/\text{Fe}/\text{GaAs}(001)$ для детектирования среднего спина в пучке свободных электронов с эффективностью ($F \sim 5 \cdot 10^{-5}$). Данный спин-детектор может быть интегрирован в регистрационный тракт современных полусферических электростатических анализаторов.

- [1] K. Miyamoto, et al., Phys. Rev. Lett. – 2012. – Vol. 109. – p. 166802-166802-5.
[2] O.E. Tereshchenko, D. Lamine, G. Lampel, Y. Lassailly, X. Li, D. Paget, J. Peretti, J. of Appl. Phys. – 2011. – Vol. 109. – p. 113708 - 113708-7.

Спектроскопия электронов и нейтриноТрапезников В.А.¹Физико-технический институт УрО РАН, Кирова 132, 42600, г. Ижевск (xps@fti.udm.ru)
² ФГБОУ ГОУ ВПО «Удмуртский государственный университет», Университетская 1, Ижевск, 426034

Методами рентгеноэлектронной спектроскопии и дифракции на изогнутых кристаллах исследуются спектры водорода (трития) и углерода при β -распаде по реакциям



Рассматривается воздействие нейтринных пучков на исследуемые материалы в случае расположения образцов как внутри фокального круга в методе Иоганна, так и за его пределами по обращенной схеме. Предлагается использовать нейтринное излучение от ядерного реактора и поступившее от молодых (светящихся) черных дыр, а также использовать антинейтринные пучки от ядерных реакторов для исследования нефтяных месторождений в труднодоступных районах.

EXAFS исследование структуры комплексов Fe(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном при спиновом переходеТрубина С.В., Эренбург С.Б., Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г.*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия (svt@niic.nsc.ru)*

Координационные соединения железа(II), имеющие октаэдрическое строение координационного узла FeN_6 , могут существовать в двух спиновых состояниях – низкоспиновом (НС) и высокоспиновом (ВС). Поиск и изучение соединений, обладающих термоиндуцированным спиновым переходом (СП), вызывает неизменный интерес исследователей, в том числе и с точки зрения их практического использования. Перспективными классами соединений, обладающих СП, являются комплексы железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном: $[\text{Fe}(\text{TPzM})_2]\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$; $T_c=450-475$ К; $[\text{Fe}(\text{TPzM})_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10}$; $T_c=450-475$ К; $[\text{Fe}(\text{TPzM})_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $T_c=425-450$ К; $\text{Fe}(\text{t}(\text{DMPz})\text{M})_2(\text{NO}_3)_2$; $T_c\uparrow=231$ К, $T_c\downarrow=227$ К; где TPzM - *трис*(пиразол-1-ил)метан; t(DMPz)M - *трис*(диметилпиразол-1-ил)метан; T_c – температура СП. Использование EXAFS-спектроскопии для исследования локального окружения атомов железа обусловлена тем, что во многих случаях синтез монокристаллов подобных соединений встречает принципиальные трудности. Ранее метод EXAFS спектроскопии успешно применялся нами для исследования пространственного строения полимерных комплексов железа со спиновым переходом [1, 2]. Измерения EXAFS и XANES спектров в районе K -краев поглощения Fe проведены с использованием СИ накопителя ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Спектры регистрировались в режиме на просвет образца выше и ниже температуры спинового перехода. Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием программных пакетов VIPER и DLV EXCURV. Из сравнения модельных и экспериментальных EXAFS спектров установлено, что при переходе от НС к ВС состоянию происходит увеличение межатомных расстояний для первых координационных сфер железа $\Delta(\text{Fe-N1})$ и $\Delta(\text{Fe-N2}) \sim 0.1 \text{ \AA}$ и наблюдается некоторое искажение структуры координационного узла.

[1] Н.В. Бауск, С.Б. Эренбург, Л.Г. Лавренова и др., Ж. стр. химии, 1995, 36, 1012.

[2] S.B. Erenburg, N.V. Bausk et al, Nucl. Instr. Meth. A, 2000, 448, 351.

Исследование зависимости функционального состава восстановленного оксида графита от условий синтеза методами рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии

Тур В.А., Асанов И.П., Федоровская Е.О., Шмаков М.М., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН (slawatur@mail.ru)

В настоящее время процесс восстановления оксида графита вызывает широкий интерес, поскольку получаемые в результате этого восстановленный оксид графита и графена (вОГ) являются перспективными материалами для различных приложений. Однако следует отметить, что различие в параметрах восстановления приводит к получению продукта, обладающего различными свойствами. Некоторые из них можно объяснить различиями в функциональном составе. Данная задача представляет определенные трудности и может быть решена с применением комплексного подхода, основанного на анализе данных ИК- и РФЭС-спектров.

Ранее мы предложили способ восстановления оксида графита с использованием концентрированной серной и фосфорной кислот [1, 2]. Было обнаружено, что функциональный состав продукта зависит от используемой кислоты, но систематическое исследование влияния параметров синтеза не проводилось. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии полученных образцов позволили определить содержание кислорода и брутто-формулу данных соединений (CO_n , где $n=0.12 - 0.36$). Кроме того, изучение рентгеновских фотоэлектронных спектров C1s и O1s , а так же спектров рентгеновского поглощения, в сочетании с изучением изменений интенсивности пиков кислородсодержащих функциональных групп в ИК-спектрах, позволило установить количественное содержание этих групп в продуктах восстановления в зависимости от температуры и времени восстановления оксида графита, а также от типа используемой кислоты.

[1] Юданов Н.Ф. и др., *Журн. Структ. Хим.*, **2011**, 52, 5, 903-909.

[2] Okotrub A.V. et. al., *Phys. Status Solidi B*, **2012**, 249, 12, 2620-2624.

Формирование субмикронных столбиков никеля в матрице $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ по данным рентгеновской спектроскопии

Турищев С.Ю.¹, Паринаева Е.В.¹, Овсянников Р.Ю.², Федотова Ю.А.³, Мазаник А.В.³, Стрельцов Е.А.³, Федотов А.К.³

¹Воронежский государственный университет, Воронеж,
394006, Университетская пл. 1. (tsu@phys.vsu.ru)

²Гельмгольц центр-Берлин, Берлин, Германия

³Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Массивы Ni столбиков были сформированы трекинговым методом, при электрохимическом осаждении металла из раствора NiSO_4 в поры SiO_2 субмикронного диаметра. Диэлектрическая матрица была получена химическим травлением термической пленки SiO_2 толщиной 1 мкм, облученной высокоэнергетическими ионами золота (380 МэВ) с целью формирования в ней треков после пролета ионов.

Спектроскопические исследования, включая данные по распределению остаточной намагниченности, исследовались методом фотоэлектронной эмиссионной микроскопии (РЕЕМ) с использованием излучения синхротрона BESSY II Гельмгольц центра - Берлин. Данные РЕЕМ были получены путем регистрации электронного выхода в области ближней тонкой структуры $L_{2,3}$ края рентгеновского поглощения никеля при комнатной температуре.

Продemonстрирована эффективность применения метода РЕЕМ для характеристики выбранных объектов при использовании полей зрения в 20 и 10 мкм, что позволило получать информацию с участков поверхности диаметром до 10 нм. Показано формирование столбиков металлического Ni со средним диаметром ~ 500 нм. В тоже время, поверхность, незанятая столбиками (поверхность матрицы оксида кремния), содержит в небольших количествах остаточные загрязнения, включающие оксиды никеля. Столбики формируются как единично, так и группами, от трех до свыше пятнадцати, образуя островки размером, не превышающие 7 мкм, в которых, тем не менее, возможно выделить отдельные столбики того же диаметра. Показано формирование соединительной перегородки металлического Ni, с размерами ~ 300 x 50 нм, преимущественно соединяющей столбики. Распределение остаточной намагниченности в целом свойственно металлическому никелю, в области перегородки оно нулевое.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 12-02-31702.

Влияние ионной имплантации на особенности ближнего порядка плёнок аморфного Si_3N_4 по данным ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES)

Усолцева Д.С.¹, Карзанов В.В.², Спирин Д.Е.¹, Терехов В.А.¹

¹Воронежский государственный университет, ²Нижегородский государственный университет
(usolceva_ds@mail.ru)

Создание на основе нитрида кремния структур, люминесцирующих в широкой области спектра – перспективная задача современной технологии. Свойства плёнок Si_3N_4 , в т.ч. фотолюминесценция, сильно зависят от присутствующих дефектов и поэтому определяются методом получения и обработки образцов.

Были изучены пиролитические плёнки аморфного нитрида кремния толщиной 230-260 нм, выращенные на термически окисленном монокристаллическом кремнии. Дефекты в плёнке создавались имплантацией ионов SiH_2^+ с энергией 40 кэВ (средняя проекция пробега ионов ~ 35 нм) дозой 10^{16} см^{-2} . Отжиг радиационных дефектов проводился при температурах 700 и 1000 °С в атмосфере азота.

$\text{SiL}_{2,3}$ спектры эмиссии в плёнках Si_3N_4 после ионной имплантации и отжига были получены на установке РСМ-500 при трёх различных глубинах анализа (10, 35 и 60 нм). Для изучения фазового состава аморфных слоёв был применён метод фазового компьютерного анализа с использованием спектров эталонных объектов. Эталонными образцами служили аморфный и кристаллический Si, а также нитриды, оксиды и оксинитриды кремния различной стехиометрии.

Результаты исследования показали, что при имплантации SiH_2^+ в поверхностных слоях происходит образование оксидов – вероятно, в результате вбивания ионами адсорбированного кислорода. После отжига при 700 °С концентрация оксидов на глубине, содержащей наибольшее число дефектов (35 нм), возрастает, а в поверхностном слое уменьшается. После отжига при 1000 °С кислород проникает на глубину до 60 нм в результате диффузии. Одновременно растёт концентрация оксида в поверхностном слое толщиной 10 нм в результате окисления нитрида в остаточной атмосфере. Кроме того, по данным $\text{SiL}_{2,3}$ спектров отжиг при 1000 °С приводит к формированию нанокристаллов кремния на глубине ~ 35 нм.

Т.о., метод USXES позволил обнаружить изменения в структуре плёнок Si_3N_4 после ионной имплантации SiH_2^+ и высокотемпературных отжигов.

Интерпретация рентгеноэлектронных и рентгеновских эмиссионных спектров многоядерных кластеров марганца

Федоренко А.Д.¹, Калинин А.В.², Фурсова Е.Ю.³, Третьяков Е.В.³, Крючкова Н.А.¹, Мазалов Л.Н.¹, Овчаренко В.И.³

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 3,
Новосибирск, Россия (fad007@ya.ru)

²Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

³Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, Россия

Координационные соединения переходных 3d-металлов со стабильными нитроксильными радикалами в настоящее время привлекают большое внимание в связи с возможностью создания на их основе молекулярных магнетиков. Особое внимание привлекают комплексы переходных металлов с большим числом парамагнитных центров. Магнитные свойства рассматриваемых комплексов переходных металлов определяются характером электронных взаимодействий парамагнитных центров.

Для понимания природы магнитных взаимодействий актуальным является изучение характера распределения электронной и спиновой плотности, а также возможных каналов делокализации электронной плотности в комплексах. В связи с этим в настоящей работе были получены рентгеноэлектронные Mn2p, Mn3s, Mn3d спектры, а также рентгеновские MnL α (переход 3d-2p), MnL β (переход 3p-2s), MnL η (переход 3s-2p), OK α (переход 2p-1s) эмиссионные спектры в комплексах тетрагидрофурановый сольват ди(μ4-оксо)-тетраakis(μ3-пивалато)-гексакис(μ2-пивалато)тетрагидрофурантет Mn(II,III); ацетоновый сольват комплекса 6-ядерного пивалата Mn(II,III) с изоникотинамидом; этилацетатный сольват комплекса 6-ядерного пивалата Mn(II,III) с изоникотинамидом.

Показано, что при интерпретации РФЭС и РЭС спектров необходимо учитывать спин-спиновое взаимодействие неспаренного электрона на ВЗМО и неспаренного электрона на внутреннем уровне и процессы переноса заряда между различными фрагментами молекулы для экранирования рентгеновской дырки.

Интерпретация рентгеновских эмиссионных ОК α и рентгеноэлектронных спектров стабильных нитроксильных радикалов

Федоренко А.Д.¹, Мазалов Л.Н.¹, Григорьев И.А.², Калинин А.В.³

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия (fad007@ya.ru)*

²*Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия*

³*Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

Открытие нового класса органических парамагнетиков, способных вступать в разнообразные химические реакции без разрушения радикального центра, обусловило большой интерес к особенностям электронного строения нитроксильных радикалов. Большинство сведений об электронной структуре этих соединений получено методами ЭПР и ЯМР. Несмотря на то, что эти системы привлекают большое внимание, в настоящее время отсутствуют данные по изучению их электронного строения методами рентгеновской эмиссионной (РЭС) и рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) спектроскопии нитроксильных радикалов, которая позволяет получить данные о электронном спектре и строении высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) в широком интервале спектра.

В настоящей работе для изучения особенностей электронной структуры нитроксильных радикалов применяется высокоэффективные методы рентгеновской РЭС и РФЭС. Впервые получены РФЭС O1s и N1s спектры, а также РЭС ОК α и НК α спектры в ряду нитроксильных радикалов.

Получены данные об энергетическом спектре ВЗМО и характере распределения интегральной и спиновой плотностях на атомах соответствующих радикалов. Рассмотрено влияние спинового состояния молекулы на РЭС спектры валентных уровней, а также на уровни остова. На основе проведенных квантово-химических расчетов соответствующих радикалов проведена интерпретация тонкой структуры РЭС спектров. Рассмотрено влияние эффектов переноса заряда при учете внутренней 1s-вакансии на атомах кислорода и азота на РЭС и РФЭС спектры.

Электронное состояние железа в массивах углеродных нанотрубок при электрохимическом циклировании

Федоровская Е.О., Архипов В.Е., Асанов И.П., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия (fedorovskaya-eo@yandex.ru)

CVD-синтез углеродных нанотрубок происходит в процессе пиролиза металл-содержащего катализатора, например, ферроцена. Процесс сопровождается осаждением в объеме материала частиц железа. Считается, что осаждаемое железо находится в металлической форме и закапсулировано внутри нанотрубок и становится доступным для удаления только после травления концов нанотрубок. В то же время, исследование электрохимических свойств УНТ в кислой среде показывает доступность железа для электролита. Поэтому является важной задачей изучение электронного состояния железа в процессе электрохимического циклирования электрода из УНТ.

Массивы вертикально ориентированных УНТ были выращены на кремниевых подложках с помощью метода каталитического разложения из газовой фазы (CCVD) из 2 масс.% раствор ферроцена в толуоле при 800 °С. Электрохимическая обработка массивов осуществлялась в процессе циклической вольтамперометрии в трехэлектродной электрохимической ячейке в диапазоне потенциалов от 0 В до 1 В при скорости развертки потенциала 100 мВ/с в 1М растворе серной кислоты, использовавшимся в качестве электролита. Исследование электронного состояния железа в поверхностных слоях УНТ проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на рентгеноэлектронном спектрометре PHIIBOS 150 фирмы Scienta при возбуждении излучением линии Al K α с энергией 1486, 7 эВ.

Было показано, что в процессе электрохимического циклирования изменяется электронное состояние железа в УНТ. Происходит постепенное окисление металлического железа, а так же переход от трехвалентного железа к двухвалентному при изменении потенциала от 0 В до 1 В и обратно.

Исследование электронной структуры покрытий полученных плазмохимическим методом с использованием углеводородной плазмы

Федосеева Ю.В.¹, Окотруб А.В.¹, Булушева Л.Г.¹, Поздняков Г.А.², Свиташева С.Н.³, Настаушев Ю.В.³

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия (fedoseeva@niic.nsc.ru)

²Институт теоретической и прикладной механики СО РАН им. С.А. Христиановича, Новосибирск

³Институт физики полупроводников СО РАН им. А.В. Ржанова, Новосибирск,

Получение новых углеродных покрытий является актуальной научной и прикладной задачей. В настоящей работе представлено исследование электронного строения углеродсодержащих пленок, которые были сформированы на поверхности кремния при обтекании сверхзвукового потока углеводородной плазмы [1]. Проведено сравнение пленок, которые были получены на кремниевых подложках нагретых до 300°C, 500°C и 700°C, а также пленок, осажденных на малом (120 мм) и большом (280 мм) расстояниях между ускорителем и поверхностью образца. Исследование морфологии и электронного строения пленок осуществлялось методами растровой электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и NEXAFS-спектроскопии. Было установлено, что поверхность пленок гладкая, а адгезия к кремниевой подложке не очень высокая. Пленки состоят из углерода и кислорода (содержание последнего не более 15%). При увеличении температуры кремниевой подложки концентрация кислорода в пленке возрастает. Было зафиксировано наличие в образцах sp^2 -гибридизированных атомов углерода, а также присутствие гидроксильных, эпоксидных, карбонильных и карбоксильных функциональных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН №63.

[1] Svitashева S.N., Pozdnyakov G.A., *Key Engineering Materials*, **2013**, 538, 281-284.

Исследование влияния отжига на электронное строение интеркалированных соединений фторида графита с ацетонитрилом

Федосеева Ю.В., Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Асанов И.П., Пинаков Д.В., Чехова Г.Н.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия (fedoseeva@niic.nsc.ru)

В работе представлено исследование изменения электронного строения интеркалированных соединений фторидов графита (ИСФГ) разной степени фторирования с ацетонитрилом. Методика синтеза образцов ИСФГ состава $C_2F_x \cdot yCH_3CN$ ($x=0.49 \pm 1.05$, $y=0.084 \pm 0.136$) представлена в работе [1]. Были проведены *in situ* измерения NEXAFS СК-, НК- и FK-спектров ИСФГ с ацетонитрилом (CH_3CN) до и после отжига в вакууме при 250°C в течение 30 мин. Установлено, что CH_3CN находится в молекулярном состоянии в ИСФГ различной степени фторирования. Отжиг уменьшает степень фторирования ИСФГ. Из анализа РФЭС данных было определено соотношение фтора и углерода в отожженных ИСФГ C_2F_x , где $x=0.06 \pm 0.8$. Из анализа формы NEXAFS FK-спектров можно предположить, что оставшиеся атомы фтора мигрировали по графитовой поверхности с образованием более стабильной структуры. Было установлено, что отжиг ИСФГ не приводит к изменению электронного состояния молекул CH_3CN . После хранения образцов в течение 6 лет были повторно измерены NEXAFS спектры и обнаружено изменение электронного состояния атомов азота. При этом анализ NEXAFS СК- и FK-спектров не выявил изменений в строении матрицы в результате продолжительного взаимодействия отожженных образцов ИСФГ с окружающей атмосферой.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам.

[1] Чехова Г.Н., Украинцева Э.А., Иванов И.М., *Журнал структурной химии*, **2005**, 50, №7, 1143 -1149.

XANES-анализ структуры сайта связывания ионов меди в бета-амилоиде

Чайников А.П., Солдатов М.А., Кременная М.А. и Солдатов А.В.

*НОЦ «Наноразмерная структура вещества», Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
(chaynikov.a.p@gmail.com)*

Согласно одной из гипотез, нейродегенерация, наблюдаемая при болезни Альцгеймера, связана с токсичностью реактивных форм кислорода, образующихся в головном мозге в процессах окислительно-восстановительных реакций с участием ионов меди, связанных в пептиде бета-амилоиде. Для полного понимания механизма происходящих окислительно-восстановительных реакций необходимо знать локальную атомную структуру вокруг ионов меди, изучению которой и посвящена настоящая работа.

Нами был рассмотрен ряд структурных моделей сайтов связывания ионов Cu^+ и Cu^{2+} , предложенных как в предыдущих работах различных авторов, так и полученных непосредственно нами с помощью моделирования методами молекулярной механики (не первопринципной) и теории функционала электронной плотности. Для каждой из моделей были рассчитаны спектры рентгеновского поглощения XANES за К-краем Cu и проведено их сравнение с экспериментальными данными. Для моделей, XANES спектры которых находились в хорошем согласии с экспериментом, была проведена процедура подгонки теоретических спектров как функций структурных параметров, заключающаяся в минимизации среднеквадратичного отклонения между расчетными и экспериментальными кривыми. Таким образом, были получены наиболее оптимальные со спектроскопической точки зрения структурные модели сайта связывания ионов меди в бета-амилоиде.

Структура и защитные свойства поверхностного слоя нитрилотрисметилефосфонатоцинката натрия $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]$ на углеродистой стали

Чайсов Ф. Ф.¹, Наймушина Е. А.¹, Шабанова И. Н.², Казанцева И. С.¹

¹*Удмуртский государственный университет, 426034, ул. Университетская, 1, Ижевск, Россия.
(chaus@uni.udm.ru)*

²*Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия.*

Структура и свойства защитного слоя, образуемого на поверхности стали металлокоординационным ингибитором – нитрилотрисметилефосфонатоцинкатом натрия $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]$ (далее – $\text{Zn}(\text{N})\text{ATMP}$), исследована методом РЭС. Защитный слой получен на поверхности стали 20 в условиях коррозионных испытаний по ГОСТ 9.502-82.

Спектры получены на магнитном рентгеноэлектронном спектрометре при возбуждении Al-K α -излучением; в процессе регистрации спектров температуру образца варьировали от комнатной до 300 °С. Исследованы остовные спектры C1s, N1s, O1s, P2p, Fe2p, Zn2p_{3/2} и спектры валентной полосы защитного слоя.

При температуре до 200 °С остовные спектры N1s, P2p, Zn2p_{3/2} и спектр валентной полосы свидетельствуют об участии атомов N, P, Zn, O защитного слоя $\text{Zn}(\text{N})\text{ATMP}$ в ковалентных связях, в отличие от ранее исследованного ингибитора ZnHEDP [1, 2]. Это повышает стабильность и антикоррозионную эффективность защитного слоя $\text{Zn}(\text{N})\text{ATMP}$ по сравнению с ZnHEDP . В спектре Fe2p проявляется высокоспиновое состояние с увеличением некомпенсированного числа d-электронов Fe вследствие образования ковалентных связей в системе Fe–O–Zn–N–P.

При температуре 250 °С атомы железа переходят в низкоспиновое состояние, что свидетельствует о распаде поверхностных донорно-акцепторных комплексов $\text{Zn}(\text{N})\text{ATMP}$; образуется Fe_3O_4 и графит.

[1] Шабанова И.Н., Чайсов Ф.Ф., Наймушина Е.А., Казанцева И.С. *Ж. структурной химии*, **2011**, S113-S118.

[2] Наймушина Е.А., Чайсов Ф.Ф., Казанцева И.С., Шабанова И.Н. *Изв. РАН. Сер. физическая*, **2013**, 3, 362-364.

Каналы сопряженных электронных переходов на поверхности твердого тела

Чолач А.Р., Тапилин В.М.

*Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, 630090, пр. Акад. Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия.
(cholach@catalysis.ru)*

Пороговое возбуждение внутренних уровней атомов поверхности при воздействии пучка первичных электронов сопровождается серией сопряженных электронных переходов, формирующих дополнительные независимые каналы неупругого рассеяния:

- последовательная ионизация валентных состояний адсорбированных частиц;
- *shake-up* и *shake-off* переходы валентных электронов атомов подложки;
- комбинация возбуждений поверхностного и объемного плазмонов.

Механизм сопряженного электронного возбуждения (СЭВ) предполагает, что одномерная плотность состояний на уровне вакуума, наряду с вакантными состояниями вблизи уровня Ферми, является активным местом локализации возбужденных электронов [1]. Эффект СЭВ проявляется в спектрах потерь упругоотраженных электронов как набор характерных сателлитов за порогом возбуждения, положение и форма которых отражают структуру валентных состояний приповерхностного слоя и находятся в хорошем согласии с теоретическими спектрами, построенными в рамках предложенного механизма.

Большое число и регулярность спектральных сателлитов, обнаруженных для разных адсорбированных частиц на поверхности монокристалла Pt(100), позволяют рассматривать явление СЭВ как фундаментальную закономерность взаимодействия электронов с поверхностью твердого тела. Аналогично тому, как Оже-эффект дает возможность определить состав приповерхностного слоя из особенностей структуры *остовных уровней* образующих его атомов, эффект СЭВ позволяет идентифицировать состав адсорбционного слоя по структуре *валентных состояний* его компонентов. Методика регистрации СЭВ может быть создана на базе любого анализатора электронов, с сохранением целевых функций последнего.

[1] Cholach A.R., Tapilin V.M., *J. Chem. Phys.*, **2013**, 138, 104201.

Исследования зависимости интенсивностей некоторых линий К- и L-серий рентгеновского эмиссионного спектра от валентного состояния

Чубаров В.М.

Институт геохимии СО РАН (master-17@rambler.ru)

Основные параметры рентгеновских эмиссионных линий (энергия, интенсивность, форма) зависят не только от элементного состава пробы, но и от характера химической связи [1]. Для переходных элементов наибольшему влиянию при изменении химической связи подвержена интегральная интенсивность последней эмиссионной линии $K\beta_5$, линий L-серии и некоторых сателлитов, обусловленных переходами электронов с валентных оболочек [2].

В работе проведены исследования зависимости интенсивностей линий К-серии ($K\beta_5$ и некоторых сателлитов линии $K\beta_{1,3}$) и L-серии ($L\alpha_{1,2}$, $L\beta_1$ Ln, Ll) от валентного состояния для ряда соединений (оксидов, гидроксидов, карбонатов, сульфатов, сульфидов) железа и марганца. Измерения выполнены на серийном кристалл-дифракционном сканирующем рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer (Bruker). Относительная интенсивности линий $K\beta_5$ закономерно увеличивается при переходе от соединений, содержащих Fe^{2+} (FeO, $FeTiO_3$, FeS) к соединением, содержащих Fe^{3+} ($FeOOH$, Fe_2O_3), а также при увеличении валентного состояния марганца от Mn^{2+} к Mn^{4+} . Для сателлитов и линий L-серии такая зависимость проявляется только для некоторых соединений. Для образцов $FeCO_3$ и FeS_2 интенсивности линий эмиссионного спектра не соответствуют формальной степени окисления железа.

Интенсивность линий рентгеновского эмиссионного спектра зависит не только от формальной величины степени окисления элемента, но и от характера и числа функциональных групп. Эта зависимость по-разному проявляется для разных линий рентгеновского эмиссионного спектра.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-03-31071

[1] Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003, 329 с.

[2] Филиппов М.Н., Куприянова Т.А., Лямина О.И. // Журнал Аналитической Химии, 2001, Т. 56, № 8, С. 817-824.

Особенности атомного и электронного строения нитевидных нанокристаллов диоксида олова

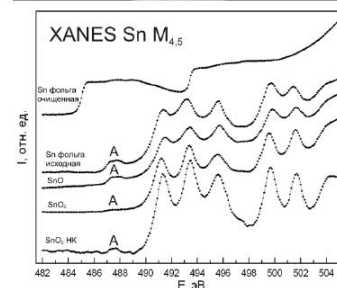
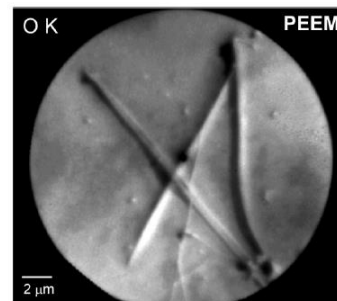
Чувенкова О.А., Домашевская Э.П., Рябцев С.В., Юраков Ю.А., Попов А.Е., Высоцкий Д.В., Турищев С.Ю.
Воронежский Государственный Университет, 394006, Университетская пл.1., Воронеж, Россия
(chuvenkova@phys.vsu.ru)

Нитевидные кристаллы (НК) SnO_2 отличаются повышенной чувствительностью к газам. Применение поверхностно чувствительных методов характеризации атомного и электронного строения НК проявляет особую эффективность при исследовании НК субмикронных и нанометровых сечений ввиду существенно большего вклада поверхности по отношению к объему этих объектов.

НК SnO_2 субмикронных и нанометровых сечений были получены с использованием газотранспортного синтеза. Для характеризации образцов применялись методы XANES и XPS в ультрамягкой области спектра с использованием СИ. Продemonстрировано применение метода фотоэмиссионной электронной микроскопии для анализа морфологии НК.

Путем проведения последовательных in-situ отжига (до 400°C) в электронной структуре НК зафиксированы локализованные состояния дефектов решетки в запрещенной зоне на расстоянии ~ 2.6 эВ от дна зоны проводимости, соответствующего главному краю поглощения $\text{Sn M}_{4,5}$ (~ 490 эВ). Кроме того, нами впервые зарегистрирован $\text{M}_{4,5}$ край поглощения металлического олова, после in-situ механического удаления естественного поверхностного оксида, сдвинутый на ~ 5 эВ в низкоэнергетическую область по отношению к главным краям поглощения оксидов олова. Одновременно измеренные спектры XPS Sn 3d и O 1s показывают, что поверхность синтезированных НК SnO_2 покрыта нанослоем естественного нестехиометрического оксида SnO_{2-x} , толщиной ~ 1 нм.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 12-02-31617.



Изучение механизма влияния сверхмалого количества металл/углеродных наночастиц на изменение структуры полимеров

Шабанова И.Н.¹, Терехова Н.С.¹, Сапожников Г.В.^{1,2}

¹ Физико-технический институт УрО РАН, Кирова 132, 42600, г. Ижевск (xps@fti.udm.ru)

² ФГБОУ ГОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»
Университетская 1, Ижевск, 426034

Целью работы является изучение влияния сверхмалого содержания медь/углеродных наночастиц на изменение структуры полимеров.

Исследовалась зависимость степени модифицирования медь/углеродными наноструктурами полимеров: поликарбонат, полиметилметакрилат, имеющих различную структуру и содержание кислорода связанного с углеродом.

Было показано, что для получения максимальной степени модифицирования исследованных полимеров необходимо содержание медь/углеродных наночастиц 10^{-2} - 10^{-3} %. При этом структура наномодифицированных полимеров подстраивается под структуру наночастиц. Степень модифицирования зависит от содержания в структуре полимера атомов кислорода. Чем больше атомов кислорода в структуре полимера, тем меньше наночастиц требуется для модифицирования полимеров: в поликарбонате начало модифицирования наблюдается при содержании наноструктур 10^{-5} %, в полиметилметакрилате модифицирование наблюдается уже при содержании наноструктур 10^{-4} %. При содержании в полимерах 10^{-1} % наночастиц изменения в структуре полимеров не наблюдается, т.к. высокое процентное содержание наноструктур приводит к их коагуляции.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12-Y-2-1034

Модификация поверхности частиц Fe полистиролом и поверхностно-активными веществами при высокоэнергетическом механоизмельчении

Маратканова А.Н., Сюгаев А.В., Шаков А.А., Ломаева С.Ф.
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск (toluol@yahoо.com)

Композиты металл-полимер привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам, позволяющим использовать их в СВЧ-диапазоне. Для обеспечения химической совместимости наполнителя и диэлектрической матрицы необходимо создать на поверхности частиц модифицированный слой, химический состав которого близок составу будущей матрицы. Перспективным способом модификации частиц является высоко-энергетическое измельчение в среде, содержащей полимер, который будет использоваться в качестве матрицы при создании композитов. Введение ПАВ в состав среды измельчения обеспечивает получение частиц анизотропной формы, предотвращает агломерацию частиц и защищает их от окисления.

Исследование хемосорбированных слоев, сформированных на поверхности металлических частиц в процессе механохимической обработки, выполнено методами РФЭС и NEXAFS спектроскопии на Российско-немецком канале BESSY II, HZB, Berlin, а также методом ИК-спектроскопии. Показано, что основными процессами при измельчении являются каталитическое дегидрирование среды измельчения с образованием на поверхности конденсированных ароматических структур и хемосорбция молекул ПАВ. Модификация частиц полимером идет во всех случаях независимо от присутствия в среде измельчения ПАВ и его типа. Химическая «сшивка» полистирола с поверхностью частиц достигается различными способами, в том числе посредством ковалентного связывания с полиароматическими структурами, за счет образующихся кислородсодержащих групп и «сшивки» с «хвостами» хемосорбированных молекул ПАВ.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 13-03-96096р_урал) и двусторонней Программой «Российско-немецкая лаборатория (RGL) на BESSY II», Гельмгольц-центр, Берлин.

Исследование нанокompозитов высших оксидов ванадия для применения в качестве катодных материалов в литий-ионных электрохимических ячейках

Шаповалов В.В.¹, Гуда А.А.¹, Положенцев О.Е.¹, Сухарина Г.Б.¹, Солдатов А.В.¹, Поль А.²
¹НОЦ «Наноразмерная структура вещества», ЮФУ, Россия
²Институт нанотехнологий, Технологический институт города Карлсруэ, Германия
(vikt.shapovalov@gmail.com)

Применение новых материалов для литий-ионных возобновляемых источников питания – ключ к повышению надежности и долговечности. Высшие оксиды ванадия, такие как оксид ванадия(V), в качестве составляющих композитного катодного материала имеют значительные преимущества, так как обладают ячеистой или слоистой структурой с большими межслоевыми пространствами, которая обеспечивает лучшую интеркаляцию ионов лития.

Нанокompозиты $V_2O_5/Fe/LiF$ для данного исследования были получены при помощи механосинтеза из порошков металлического железа, фторида лития (LiF) и 15 мас.% оксида ванадия (V_2O_5) в шаровой мельнице. Экспериментально показано, что содержание в нанокompозите 15 мас.% V_2O_5 является оптимальным, так как при этом достигаются наилучшие характеристики емкости и циклирования.

Данные рентгеновской дифракции (XRD) и спектры рентгеновского поглощения (XANES) эталонных образцов железной фольги, фторида железа (FeF_2), оксидов и нанокompозита $V_2O_5/Fe/LiF$ после размола были измерены на синхротроне ANKA (Технологический Институт Карлсруэ, Германия).

На данный момент стоит задача определить структуру полученного нанокompозита и локальное окружение ванадия, смоделировать процессы, вызывающие деградацию. Был проведен анализ XANES спектров за К-краем ванадия в материале катода, полученных на разных циклах заряда-разряда, моделирование возможных структур и теоретический расчет спектров поглощения для этих соединений, сравнение с эталонными данными. Расчеты проводились «из первых принципов» методом конечных разностей в программном комплексе FDMNES2012, а также на основе зонного подхода в программе Wien2k. В ходе анализа наилучшая сходимость с экспериментом была достигнута для соединений $LiVO_2$ и V_2O_3 . Была выдвинута гипотеза о том, что готовый нанокompозит содержит фазу оксида ванадия с искаженным октаэдрическим локальным окружением. В настоящее время проводится построение кристаллической структуры нанокompозита, удовлетворяющей данным рентгеновской спектроскопии поглощения за К-краем ванадия и К-краем железа одновременно.

Определение вероятности переноса заряда в слоистых диселенидах титана с внедрением 3D металла.Ярмошенко Ю.М.¹, Шкварин А.С.¹, Яблонских М.В.², Меренцов А.И.^{1,3}, Титов А.Н.^{1,3}¹Институт физики металлов УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18
(shkvarin@ifmlrs.uran.ru)²Sincritrone Trieste SCp A, Basovizza I-34012, Italy³Уральский федеральный университет, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

В последние два десятилетия развиваются универсальные методы фотоэмиссии, основанные на резонансном возбуждении основного уровня [1, 2]. Релаксации возбуждённого состояния происходит, в основном, по двум каналам - наблюдателя и участника. Вклад наблюдателя описывает Рамановский резонансный Оже спектр (RRAS). Вклад участника проявляется в виде узкой полосы непосредственно ниже энергии Ферми.

При рассмотрении слоистых кристаллов диселенида титана TiSe_2 удобной является концепция «малой» и «большой» систем, введённая в [2]: под «малой» системой подразумевается атом или молекула верхнего «слоя» исследуемого монокристалла. В нашем случае «малой» системой являются монослои атомов 3d металла в щели Ван-дер-Ваальса, а большой системой являются тройные слои Se-Ti-Se. По данным резонансной фотоэмиссии сделана оценка вероятности переноса заряда в слоистых диселенидах между монослоями, содержащими Cr, Mn, Cu различной концентрации и матрицей TiSe_2 . Для этой цели в спектрах валентных полос выделены рамановские Оже вклады и узкие полосы непосредственно ниже энергии Ферми, несущие информацию о переносе заряда. Для атомов Cr, Cu в соответствующих соединениях обнаружено локализованное поведение 3d электронов. Локализация сильно зависит от концентрации этих атомов. В Mn_xTiSe_2 3d электроны марганца делокализованы и вероятность переноса заряда на атомы титана наиболее велика.

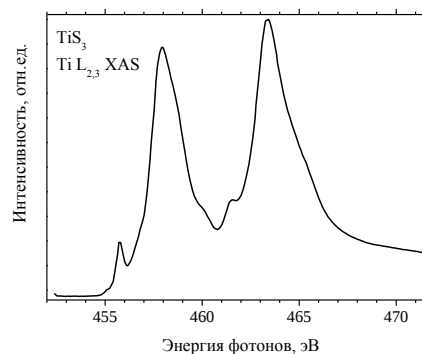
[1] M. Ohno *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 2566[2] P.Brühwiler *Rev. Mod. Phys.* **2002**, 74, 703**Исследование электронной структуры TiS_3 методами рентгеновской спектроскопии**Шкварин А.С.¹, Ярмошенко Ю.М., Яблонских М.В.², Свяжин А.Д.¹, Титов А.Н.^{1,3}¹Институт физики металлов УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18
(shkvarin@ifmlrs.uran.ru)²Sincritrone Trieste SCp A, Basovizza I-34012, Italy³Уральский федеральный университет, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

Трисульфид титана представляет интерес как материал, относящийся к классу квазиодномерных соединений. Цепочки атомов металла формируют слои, отделенные друг от друга слоями атомов серы. Слои между собой связаны слабым Ван дер Ваальсовым взаимодействием. В данном соединении наблюдается состояние с волной зарядовой плотности при 63 K [1].

Выполнено исследование электронной структуры TiS_3 с применением ряда экспериментальных методик: абсорбционная спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия, резонансная фотоэлектронная спектроскопия. Эксперимент выполнен на синхротроне ELETTRA, линия CPO.

Спектры основных уровней для исследованного образца не отличаются от полученных ранее спектров [2] и могут свидетельствовать о его хорошем качестве.

В $\text{Ti L}_{2,3}$ спектре поглощения обнаружены дополнительные линии, отстоящие на 2,2 эВ от основных максимумов. Наличие этих пиков может свидетельствовать о наличии двух кристаллографически различающихся типах атомов титана. Для определения вкладов атомов титана в валентную полосу получены спектры валентной полосы в режиме Ti 2p-3d резонанса. Измерена угловая поляризационная зависимость $S_{\text{K}\beta_1}$ и $\text{Ti K}\beta_5$ спектров от монокристалла TiS_3 .

[1] R Yomo, et al., *Phys. Rev. B*, **2005**, 71 132508.P2] K. Endo, et al., *Journal of solid state chemistry*, **1982**, 44, 268-212

Sn L₃ спектры поглощения массивного и тонкопленочного олова и их оксидов

Юраков Ю.А., Чувенкова О.А., Турищев С.Ю., Лопатин Д.В., Домашевская Э.П.
Воронежский Государственный Университет, 394006, Университетская пл.1., Воронеж, Россия
(yurakov@phys.vsu.ru)

Sn L₃ рентгеновские спектры поглощения олова и его оксидов были получены методом XANES на канале DCM синхротрона SRC (Synchrotron Radiation Center) Университета Висконсин - Мэдисон, г. Стоутон, США при аппаратном уширении ~ 1.5 эВ. Спектры регистрировались при помощи методики снятия компенсационного тока с исследуемого образца. Глубина анализа при получении спектров составляла свыше 100 нм (hν~4кэВ). В качестве объектов исследования служили массивные образцы металлического олова и оксидов олова производства фирмы Alfa Aesar (Sn 99,8%; SnO и SnO₂ 99,99%), а также тонкопленочные структуры Sn/Si(100) непосредственно после осаждения пленок олова на подложки кремния и после термообработки на воздухе. Пленки Sn толщиной 30 нм были получены магнетронным распылением. Отжиг тонкопленочных структур при температуре 200 °С проводили в течение 2 часов. Отжиги при более высоких температурах проводили в две стадии. Сначала образец выдерживали при температуре 200 °С в течение 2 часов, а затем температура повышалась до 250, 400 или 600 °С и образец выдерживался при этой температуре в течение 1 часа. Спектры XANES регистрировались непосредственно после отжига.

Сравнение L₃ спектров массивных образцов металлического олова, SnO и SnO₂ с имеющимися в литературе данными показало соответствие основных элементов структуры. Анализ спектров тонкопленочных структур свидетельствует о том, что отжиг приводит к окислению пленки олова. При этом, с увеличением температуры отжига в пленках наблюдается постепенный переход от элементарного олова к монооксиду SnO и затем к высшему оксиду олова SnO₂. Совместный анализ спектров объемных и пленочных оксидов олова с расчетами парциальных плотностей состояний в зоне проводимости SnO и SnO₂ свидетельствует об удовлетворительном соответствии результатов эксперимента и теории.

Нанокompозитные пленки SiO₂CuO_x: структура и свойства

Яловега Г.Э.¹, Мясоедова Т.Н.², Шматко В.А.¹, Петров В.В.², Заблуда О.В.², Фуник А.О.¹.

¹Южный федеральный университет, физический факультет, ул. Зорге 5, Ростов-на-Дону, Россия
(yalovega@ctsnet.ru)

²Южный федеральный университет, химический факультет, ул. Зорге 7, Ростов-на-Дону, Россия

Создание новых функциональных материалов с заданными свойствами является на сегодняшний день актуальной и интенсивно развивающейся областью науки. Так нанокompозитные металлооксидные материалы находят свое применение в сенсорных устройствах.

Нанокompозитные материалы состава SiO₂CuO_x были синтезированы по золь-гель технологии [1]. Экспериментальные рентгеновские фотоэлектронные спектры, спектры рентгеновского поглощения в ближней области за L_{2,3}-краями меди зарегистрированные в режиме полного электронного выхода были получены с использованием оборудования станции Mustang Российско-германского канала синхротронного центра BESSY II (Берлин, Германия).

Проведенные исследования показывают наличие в образцах различных фаз меди (CuO, Cu₂O), а также формирование фазы двойного оксида CuSiO₃. При этом можно говорить о тенденции изменения фазового состава при увеличении концентрации оксидов меди в пленке и о влиянии на фазовый состав модификаторов - оксидов олова. Соотношение фаз CuO, Cu₂O, CuSiO₃ зависит от концентрации меди в начальных растворах.

Газочувствительные свойства пленок SiO₂CuO_x были изучены для диоксида азота. Значения ширины запрещенной зоны и отклик датчика зависят от фазового состава и толщины пленки.

[1] Petrov V.V., Nazarova T.N., Korolev A.N., Kopylova N.F.//Sensors & Actuators B. Chemical B, v.133, 2008, p.291-295.

**Исследования нанокатализаторов Pt/C для низкотемпературных топливных элементов:
XRD, SAXS, XANES**

Яловега Г.Э.¹, Невзорова Н.М.², Смирнова Н.В.², Куриганова А.Б.², Клименко О.В.¹, Леонтьев И.Н.¹

¹*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия (yalovega@ctsnet.ru)*

²*Южно-российский государственный технический университет, Новочеркасск, Россия*

Нанокompозитные материалы на основе платины получили широкое применение в качестве катализаторов протон-обменных мембран топливных ячеек. Исследуемые платиновые катализаторы были синтезированы жидкофазным методом и осаждены на углеродные носители методом электрохимической дисперсии. Средний размер частиц составлял 3-30 нм.

Измерения методами рентгеновской дифракции и спектроскопии поглощения были проведены с применением оборудования швейцарско-норвежской и датско-бельгийской линий Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция), а так же станции СТМ Курчатовского Центра синхротронных исследований (Москва, Россия).

Были выполнены in-situ исследования процессов зарождения и роста наночастиц платины на углеродных носителях в интервале температур 373-573К. Структурные и микроструктурные характеристики ряда Pt/C образцов различного размера были исследованы методом рентгеновской спектроскопии поглощения в дальней области (EXAFS). Известно, что уменьшение расстояний Pt-Pt может являться причиной положительного влияния на каталитическую активность по отношению к реакции восстановления кислорода. В рамках программного комплекса FEFF8.2 рассчитаны спектры с уменьшением межатомного расстояния Pt-Pt.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 12-08-01193-а).

ДЛЯ ЗАМЕТОК

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Betz W.	63	Гильмутдинов Ф. З. gilmutdinov_f@mail.ru	48,79
Mannsberger M.	38	Голяшов В.А. vladimirgolyashov@gmail.com	80
Авакян Л.А. laavakyan@sfned.ru	40	Гончаров В.Б. GVB@catalysis.ru	65,79
Альперович И.Г. igor.alper@gmail.com	75	Гребенников В.И. greben@imp.uran.ru	26, 61,80,89
Анисимов А. В. hasanderx@yandex.ru	75	Гуляев Р.В. gulyaev@catalysis.ru	66,99,103
Асанов И.П. asan@niic.nsc.ru	49,50,52,59,83,101, 103,109,111,112	Даниленко Т.Н. danilenko@sfned.ru	81
Асанова Т.И. nti@niic.nsc.ru	49, 59	Домашевская Э.П. ftt@phys.vsu.ru	26,47,64,89,93,115, 118
Ахкубеков А.А. aaahkubek@yandex.ru	76	Доценко А.А. xelite@mail.ru	81,84
Бакиева О.Р. ftiran@mail.ru	76,78	Зацепин Д.А.	82
Булусева Л.Г. bul@niic.nsc.ru	50,59,67,83,86,101, 101,103,109,111,112	Землянов Д.Ю. dzemlian@purdue.edu	51
Быстров С.Г. bystrov.sg@mail.ru	77,79	Зубавичус Я.В. yzubav@gmail.com	29,39,40,78,93
Валеев Р.Г. rishatvaleev@mail.ru	48	Каичев В.В. vvk@catalysis.ru	38,68
Виноградов А.С. asvinograd@gmail.com	35	Калажиков З.Х. z-kalazh@yandex.ru	76,82,83
Власенко В.Г. v_vlasenko@rambler.ru	29,77, 78,81,91, 92,101	Калинкин А.В. avkalinkin@mail.ru	28,64,80,91,93,105, 110,111
Вовна В. И. vovna@vido.dvgu.ru	48,59,81,84,87,88	Каныгин М.А. mkanygin@gmail.com	67,86
Волыхов А.А. andyvolikhov@yandex.ru	26,66	Карнаух Н.В. karnauhnv@mh.vstu.edu.ru.	60
Гай Д.Е. ftiran@mail.ru	76,78	Катков М.В. katkovmi@gmail.com	83
Галахов В.Р. galakhov@ifmlrs.uran.ru	47,92	Кеслер В.Г. kesler@isp.nsc.ru	62

Кибис Л.С. kibis@catalysis.ru	65,68,84	Мазалов Л.Н. lm@niic.nsc.ru	25,65,85,86,91,103, 104,110,111
Козинкин А.В. veles777@list.ru	37,77,91,92,101	Максимова А.В. anyuto4ka2006@rambler.ru	77,91,92
Комиссаров А.А. bezceller@mail.ru	84	Маратканова А.Н.	50,116
Конашук А.С. knashook@gmail.com	37,85	Месилов В.В. mesilov@imp.uran.ru	92
Конюшенко М.А. marinakony@yandex.ru	85	Михлин Ю.Л. yumikh@icct.ru	62,86,102
Коротаев Е.В. korotaev@niic.nsc.ru	85,86	Несов С.Н. nesov@obisp.oscsbras.ru	52,60
Коротеев В.О. koroteev@niic.nsc.ru	86	Нестеров Д.Н. nesterov@phys.vsu.ru	93
Коротин Д.М.	87	Низовский А.И. alexniz@inbox.ru	93
Короченцев В.В. korochentsev.vv@dvfu.ru	81,87,88	Овчаренко Р.Е. r.e.ovcharenko@gmail.com	67,94,99,110
Корусенко П.М. korusenko@obisp.oscsbras.ru	52,60	Окотруб А.В. spectrum@niic.nsc.ru	50,51,59,67,83,86, 101,103,109,111,112
Кочубей Д.И. kochubey@catalysis.ru	36,65,88	Осадчий Д.Ю. osad_dyu@catalysis.ru	66,99
Кочур А.Г. agk@rgups.ru	64	Осьмушко И. С. osmushko.is@dvfu.ru)	48,87,88
Коюда Д.А. koyuda@phys.vsu.ru	89	Паринова Е.В. parinova@phys.vsu.ru	100,109
Кравцова А.Н. akravtsova@sfedu.ru	40	Подковырина Ю.С. yuliya.podkovyrina@bk.ru	36,100
Крючкова Н.А. knatali@ngs.ru	25,65,85,91,104.110	Подсухина С.С. sveto4ka1189@mail.ru	77,91,101
Кузнецова Т.В. kuznetsova@ifmlrs.uran.ru	26,61,80,89	Поляков О.В. henrytuntelluniverse13@gmail.com	50,101
Курмаев Э.З. ernst.kurmaev@gmail.com	35,82.87	Романченко А.С. romaas82@mail.ru	62,102
Лаврентьев А.А. alavrentyev@dstu.edu.ru	90	Сараев А.А. asaraev@catalysis.ru	38,68
Лаврухина С.А. otmutiugeotmutil@mail.ru	65,91.104	Свинцицкий Д.А. sad@catalysis.ru	102

Седельникова О.В. o.sedelnikova@gmail.com	67,103	Турищев С.Ю. hasanderx@yandex.ru	36,47,64,75,89,93, 106,109,115,119
Семушкина Г.И. spectroscopy@mail.ru	91,103	Усольцева Д.С. usolceva_ds@mail.ru	110
Слепков В.А.	104	Федоренко А.Д. fad007@ya.ru	35,91,110,111
Сиротина А.П. ansipe@mail.ru	63,104	Федоровская Е.О. fedorovskaya-eo@yandex.ru	109,111
Смирнов М.Ю. smirnov@catalysis.ru	27,105	Федосеева Ю.В. fedoseeva@niic.nsc.ru	101,112
Спирин Д.Е. spirin@phys.vsu.ru	106,110	Филатова Е.О. feo@EF14131.spb.edu	38,49,85
Стадниченко А.И. stad@catalysis.ru	68,84,102	Холзаков А.В. xps@fti.udm.ru	27
Сухарина Г.Б. sukharina@mail.ru	37,116	Шаповалов В.В. vikt.shapovalov@gmail.com	37,116
Терехов В.А. ftt@phys.vsu.ru	26,64,75,89,93, 100,106,110	Шкварин А.С. shkvarin@ifmlrs.uran.ru	117
Терещенко О.Е. teresh@isp.nsc.ru	27,61,80,89	Щукарёв А.В. andrei.shchukarev@chem.umu.se	25
Тетерин Ю.А. Teterin_YA@nrcki.ru	106,107	Эренбург С.Б. simon@niic.nsc.ru	41,108
Трапезников В.А. xps@fti.udm.ru	108	Юраков Ю.А. yurakov@phys.vsu.ru	115,118
Трубина С.В. svt@niic.nsc.ru	41,108	Яловега Г.Э. yalovega@ctsnet.ru	28,118,119
Тур В.А. slawatur@mail.ru	59,109	Яшина Л.В. yashina@inorg.chem.msu.ru	26,66

Научное издание

**XXI ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«РЕНТГЕНОВСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ»**

ПРОГРАММА И СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Ответственный за выпуск
д.ф.-м.н. ОКОТРУБ Александр Владимирович

Техническое редактирование и верстка
Седельникова О.В.

Подписано к печати и в свет 30.08.2013.
Формат 60×84/8.
Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 16,0. Уч.-изд. л. 15,5.
Тираж 140 экз. Заказ № 150.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.