

Фазовые превращения в CuO при облучении ионами He⁺ и под действием сферических ударных волн

© Б.А. Гижевский, В.Р. Галахов, Д.А. Зацепин, Л.В. Елохина, Т.А. Белых*, Е.А. Козлов**, С.В. Наумов, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов, М. Нойманн***

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

** Российский федеральный ядерный центр–Всероссийский научно-исследовательский институт
технической физики им. акад. Е.И. Забабахина,
Снежинск, Россия

*** Университет Оснабрюка,
Д-49069 Оснабрюк, Германия

E-mail: gizhevskii@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 10 июля 2001 г.)

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) и рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС) исследованы валентное состояние ионов меди и фазовый состав монооксида меди CuO, подвергнутого облучению ионами He⁺ и взрывному ударно-волновому воздействию. Измерения фотоэлектронных Cu 2*p*- и эмиссионных O K_α-спектров показали уменьшение концентрации ионов Cu²⁺ и частичное восстановление CuO до Cu₂O как при ионном облучении, так и при ударно-волновом нагружении. Концентрация фазы Cu₂O достигает 10–15%. Методами РФС и РЭС фаза Cu₂O выявлена еще до порога ее обнаружения рентгеновскими дифракционными измерениями. Это указывает на эффективность РФС и РЭС в изучении нанокристаллических материалов и дефектных структур, содержащих мелкодисперсные включения. Предложена модель возникновения Cu₂O под действием волн напряжений на основе образования заряженных кластеров.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 01-02-96403, 99-03-32503, 00-15-96575) и грантом „Рентгеновская спектроскопия оксидов *d*-металлов, подвергнутых интенсивным воздействиям“ конкурса молодых ученых РАН по фундаментальным и прикладным исследованиям.

При интенсивных внешних воздействиях, таких как облучение высокоэнергетическими ионами, действие ударных волн, значительные пластические деформации, в соединениях переходных металлов возможны изменения зарядового (валентного) состояния ионов и связанные с этим фазовые превращения. В сложных соединениях могут происходить нарушение локального стехиометрического состава, разложение, сегрегация примесей. Эти эффекты обуславливают изменение физико-химических свойств исходного соединения и образование новых фаз. Информация о таких процессах важна как для создания новых материалов, так и для понимания поведения материалов в экстремальных условиях.

В оксидных соединениях в результате интенсивных внешних воздействий может происходить частичное восстановление или окисление, сопровождающееся изменением валентности катиона. Примером такой системы является монооксид меди CuO. Это соединение широко исследуется в связи с проблемой высокотемпературной сверхпроводимости, поскольку CuO служит химической первоосновой купратных ВТСП и обладает сходными свойствами с полупроводниковыми фазами ВТСП [1]. Помимо этого CuO представляет интерес для практических применений в качестве фоточувствительных материалов, катализаторов, газовых датчиков [2–4]. Имеются единичные работы по влиянию облучения ионами

на свойства и фазовый состав CuO [5–7]. Практически отсутствуют работы по изучению действия ударных волн на электронную структуру и свойства CuO. Поэтому исследование эффектов воздействия облучения ионами и ударно-волнового нагружения на CuO представляет определенный интерес.

Сложности анализа систем, подвергнутых интенсивным внешним воздействиям, связаны с неясностью характера превращений, малым количеством и мелкодисперсным видом вновь образованных фаз. Использование стандартных методов рентгенофазового анализа (РФА), основанных на рентгеновских дифракционных измерениях, затруднено вследствие уширения дифракционных линий из-за мелкодисперсности включений и высоких решеточных напряжений. Для изучения таких сложных дефектных систем эффективными методами являются рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС) и рентгеновская эмиссионная спектроскопия (РЭС). Эти методы позволяют определить зарядовое (валентное) состояние ионов, характер изменения химической связи, обнаружить новые фазы [8]. В настоящей работе методы РФС и РЭС применялись для изучения изменений валентного состояния ионов Cu и фазовых превращений в монооксиде меди CuO, облученном ионами He, а также в CuO, подвергнутом воздействию сферических ударно-изэнтропических волн [9–11].

CuO является сравнительно устойчивым окислом с температурой разложения при атмосферном давлении свыше 1000°C. Ранее нами было показано, что при облучении высокоэнергетическими ионами и электронами, а также при интенсивных пластических деформациях (сдвиг под давлением) CuO восстанавливается до Cu₂O [5–7]. Согласно рентгеновским дифракционным измерениям, появление вторых фаз в CuO наблюдается при флюенсах ионов He⁺ ($E = 4.65 \text{ MeV}$) $F \geq 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Однако изменение электрических и оптических свойств, а также параметров решетки отмечается при меньших флюенсах ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). В данной работе внимание сосредоточено на образцах CuO, подвергнутых облучению ионами и ударно-волновому нагружению, в которых появление вторых фаз еще не фиксируется стандартными дифракционными методами РФА.

1. Образцы и экспериментальные методики

Поликристаллические образцы CuO были получены из порошка CuO чистотой 99.8% отжигом при 1220 K на воздухе в течение 50 h. Образец Cu_{0.99}Li_{0.01}O был приготовлен методом твердофазных реакций из соответствующей смеси CuO и Li₂CuO₃ при 970 K в течение 24 h с окончательным отжигом при 1220 K. Монокристалл CuO выращивался методом из раствора в расплаве. Согласно рентгеновским дифракционным измерениям, полученные образцы были однофазными, имели моноклинную решетку и типичные для CuO параметры ячейки: $a = 0.4689 \text{ nm}$, $b = 0.3423 \text{ nm}$, $c = 0.5128 \text{ nm}$, $\beta = 99.58^\circ$. Для образца Cu_{0.99}Li_{0.01}O параметры составляли: $a = 0.4686 \text{ nm}$, $b = 0.3416 \text{ nm}$, $c = 0.5124 \text{ nm}$, $\beta = 99.60^\circ$.

Облучение ионами He⁺ производилось на циклотроне У-120 в Уральском государственном техническом университете. Энергия ионов He⁺ составляла 4.65 MeV, плотность пучка была равна $1.2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, флюенс F менялся от 10^{17} до $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, температура, при которой производилось облучение, не превышала 370 K. В случае монокристалла облучалась естественная грань (110). Толщина образцов, подвергнутых облучению, составляла 1–2 mm.

Нагружение CuO сферически сходящимися ударно-изэнтропическими волнами осуществлялось в Российском федеральном ядерном центре–Всероссийском научно-исследовательском институте технической физики им. акад. Е.И. Забабахина путем детонации слоя гексогенсодержащего взрывчатого вещества (RDX-based composition) толщиной $h = 8 \text{ mm}$ на поверхности стального гермочехла, внутри которого находился шар из CuO диаметром 49 mm при начальной плотности $\sim 70\%$ от теоретической. Для приготовления сферической заготовки (до ее взрывного обжаривания) использовалось статическое прессование порошка CuO с его последующим спеканием [10,11]. В процессе взрывного нагру-

жения на внешней поверхности шара из CuO давление составляло $\sim 20 \text{ GPa}$ при длительности импульса нагрузки $1.5 \mu\text{s}$. Во фронте сферически сходящейся ударной волны в центральной части шара при радиусах $\leq 1 \text{ mm}$ давление превышало 200 GPa. Постановка взрывного эксперимента по нагружению сферически сходящимися ударными волнами описана в [9,10], а результаты изучения обжариваемого вещества приведены в [10,11].

Образцы для спектральных исследований вырезались из разных слоев нагруженного шара, характеризующихся относительным радиусом r/r^* (r — радиус исследуемого слоя, r^* — радиус шара из CuO после нагружения). При движении сферически сходящейся ударной волны к центру шара радиальная и тангенциальная компоненты напряжений во фронте сходящейся ударной волны значительно возрастают. Увеличиваются температура и пластическая деформация. Эти факторы могут приводить к разложению исследуемого вещества, стимулировать протекание при определенных радиусах восстановительно-окислительных реакций, способствовать образованию новых фаз [12,13]. Как показано в [14], в слоях шара при $r/r^* > 0.5$ в результате реализованного по [9,10] взрывного нагружения CuO была сформирована нанокристаллическая микроструктура с размерами кристаллитов 10–100 nm. В более глубоких слоях кристаллиты были крупнее из-за отжига при повышенных температурах после нагрузки. Оценка величины кристаллитов выполнялась с помощью сканирующей туннельной микроскопии. Подробнее получение нанокристаллического CuO методом нагружения сферическими ударно-изэнтропическими волнами и его микроструктура рассмотрены в работе [14].

Рентгеновские фотоэлектронные Cu 2p-спектры были получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5600 ci Multitechnique System фирмы Perkin Elmer при возбуждении монохроматизированным Al K_α-излучением (энергия возбуждающих фотонов 1486.6 eV). Образцы (монокристаллы или прессованные таблетки) перед съемкой ломались в высоком вакууме — в камере подготовки. Излом образцов в вакууме обеспечивал чистую поверхность, свободную от каких-либо внешних, не содержащихся в приготовленном образце примесей. Разрешение спектрометра составляло 0.3–0.4 eV.

Рентгеновские O K_α-эмиссионные спектры были получены первичным методом на рентгеновском микроанализаторе JXA-733. Аппаратурное уширение составляло $\sim 0.5 \text{ eV}$.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Рентгеновские дифракционные измерения. Рентгеновские дифракционные измерения облученных образцов показывают некоторое уширение дифракционных линий. Для поликристаллов отмечается незначительное увеличение параметра b . Фаза Cu₂O на дифрактограммах облученных образцов

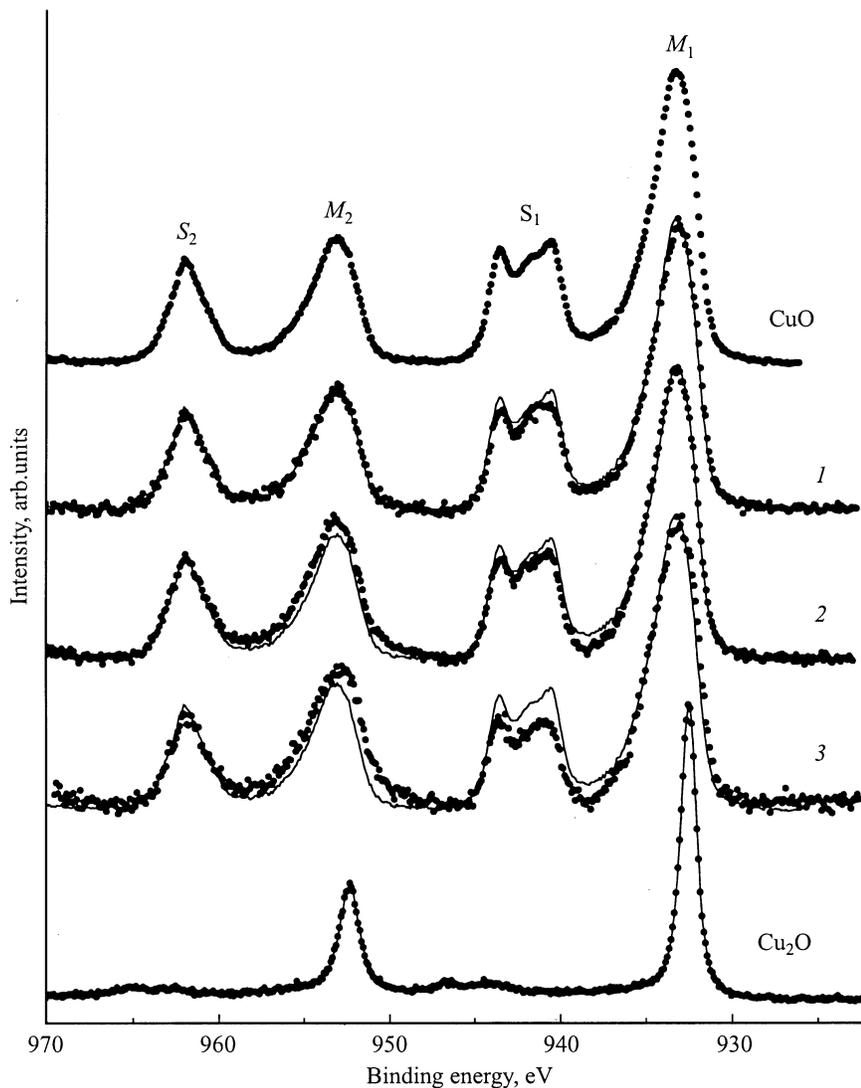


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные Cu 2*p*-спектры монокристалла CuO (1), поликристалла Cu_{0.99}Li_{0.01}O (2), облученных ионами He⁺, и образца CuO, подвергнутого воздействию сферических ударно-изэнтропических волн (3). Сплошной линией показан спектр исходного образца. Приведены также спектры эталонных образцов монокристаллического CuO и поликристаллического Cu₂O.

при $F < 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ не видна. В случае полученных взрывным нагружением нанокристаллических образцов имеют место значительное уширение дифракционных линий и некоторое изменение параметров решетки [14]. Вторые фазы на дифрактограммах ударно-нагруженных образцов при $0.6 < r/r^* \leq 1$ не наблюдались.

2.2. Рентгеновские фотоэлектронные Cu 2*p*-спектры. РФС является мощным методом исследования состояния окисления атомов металлов. От валентного состояния ионов зависят энергии связи электронов внутренних уровней и форма спектра.

На рис. 1 представлены рентгеновские фотоэлектронные Cu 2*p*-спектры облученных ионами He монокристалла CuO и поликристалла Cu_{0.99}Li_{0.01}O ($F = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), а также образца CuO, подвергнутого воздействию сферических ударно-изэнтропических волн

($r/r^* = 0.75$). Для сравнения приведены спектры эталонных образцов CuO и Cu₂O. Кроме того, для наглядности спектр эталонного CuO в виде сплошных линий наложен на спектры каждого из образцов, подвергнутых ударно-волновому воздействию или облучению. Фотоэлектронный Cu 2*p*-спектр образца Cu_{0.99}Li_{0.01}O перед облучением совпадал со спектром нелегированного CuO. Фотоэлектронные спектры облученных образцов снимались с поверхности излома, перпендикулярной облученной поверхности. При этом не ставилась задача проследить изменение спектра по глубине образца, поскольку диаметр измерительного пучка ($\sim 0.1 \text{ mm}$) значительно превышал проективный пробег ионов He⁺, составляющий 10.4 μm согласно оценкам по программе TRIM (The Transport of Ions in Matter). Выбор местоположения пучка на изломе определялся услови-

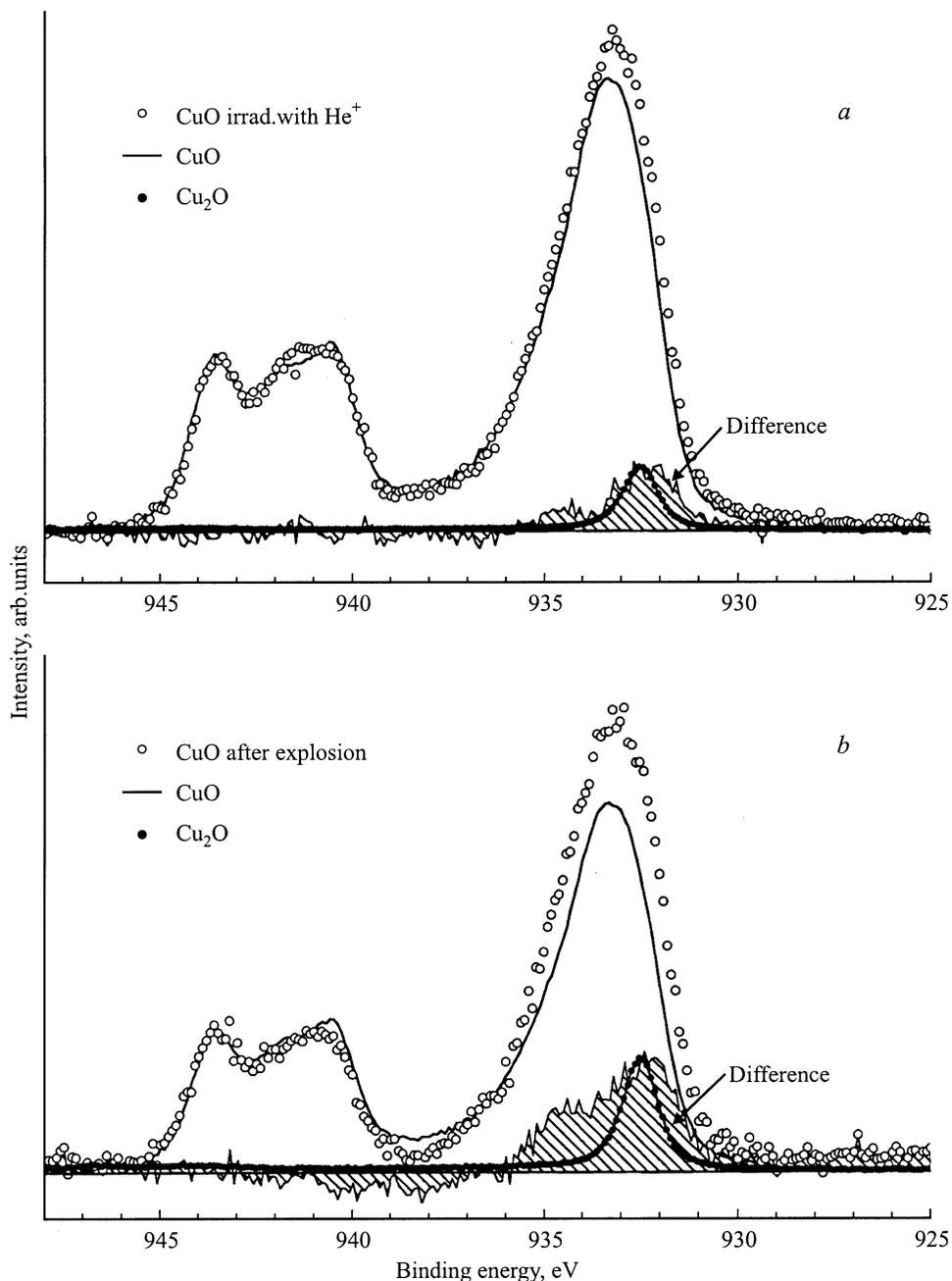


Рис. 2. а) Рентгеновские фотоэлектронные Cu 2p_{3/2}-спектры CuO, облученного ионами He⁺, эталонного CuO и „разностный“ спектр, сопоставленный с Cu 2p_{3/2}-спектром Cu₂O. Интенсивность первых двух спектров выровнена по спутниковой структуре. б) То же для CuO, подвергнутого воздействию ударных волн.

ями наибольшей величины сигнала и максимального приближения к облученной поверхности.

Спектр Cu₂O проявляет спин-дублетный характер — Cu 2p_{3/2}- и Cu 2p_{1/2}-линии с энергиями связи соответственно 932.5 и 952.3 eV. Спектр CuO характеризуется максимумами при более высоких энергиях связи (максимумы M₁ и M₂) и спутниками S₁ и S₂. Согласно концепции о переносе заряда от ионов кислорода к металлу [15], основные линии M₁ и M₂ обусловлены электронными конфигурациями конечного состояния

электронной системы 2p⁵3d¹⁰ \underline{L} , в то время как спутниковая структура S₁ и S₂ связана с мультиплетным характером электронных состояний в ионе Cu²⁺ и соответствует конфигурации 2p⁵3d⁹. Здесь \underline{L} обозначает дырку на 2p-оболочке ионов кислорода вследствие переноса заряда на 3d-оболочку ионов меди.

После ударно-волнового воздействия или облучения ионами гелия происходят некоторые изменения в спектрах: уменьшается интенсивность спутниковой структуры и немного сдвигаются в область меньших энергий

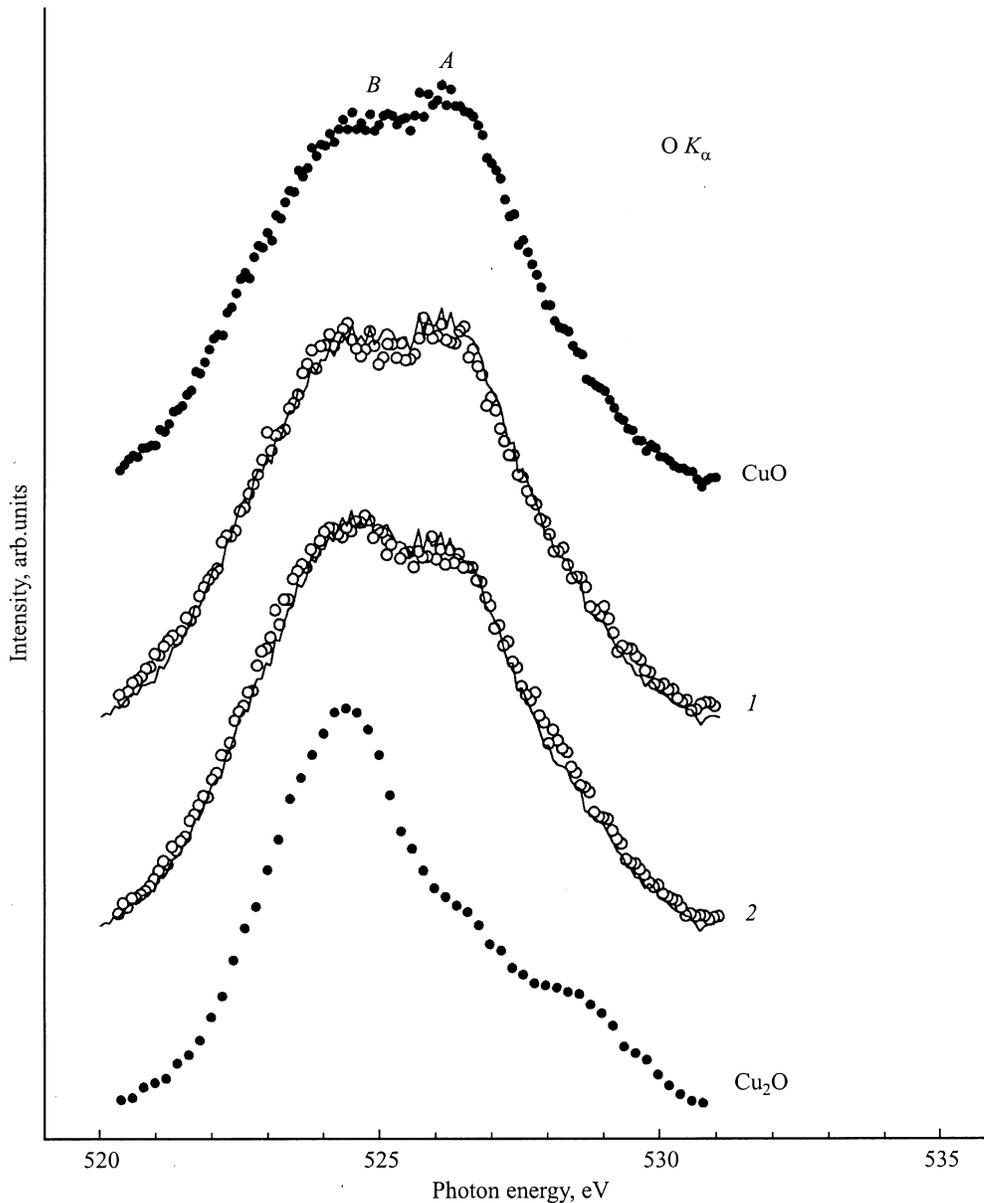


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные $O K_{\alpha}$ -спектры образцов CuO , облученных электронами (1) и ионами (2). Экспериментальные спектры показаны светлыми кружками, расчетные спектры — сплошными линиями. Темные кружки — спектры эталонных образцов CuO и Cu_2O .

связи максимумы M_1 и M_2 . Уменьшение интенсивности сателлитов в образцах, подвергнутых внешним воздействиям, означает уменьшение концентрации ионов Cu^{2+} по сравнению с исходным состоянием, т.е. является указанием на процесс восстановления. Из рис. 1 видно, что уменьшение сателлитов происходит во всех образцах, подвергнутых облучению или действию ударных волн, что указывает на частичное восстановление этих образцов. При облучении ионами восстановление отмечается как для монокристаллов, так и для поликристаллов. Заметим, что легирование Li не препятствует процессу восстановления, несмотря на то что при этом формально образуется Cu^{3+} .

Если в процессе воздействия на CuO возникает фаза Cu_2O , то рентгеновский $Cu 2p$ -фотоэлектронный спектр облученного или подвергнутого взрывному нагружению материала может быть представлен как сумма спектров исходных составляющих: CuO и Cu_2O . Нормировку спектров можно проводить, предполагая одинаковую интенсивность сателлитов зарядового перехода, т.е. нормируя на количество фазы CuO . В таком случае разностный спектр должен отображать фазу Cu_2O . На рис. 2, *a* такая процедура проведена для образца CuO , облученного He^+ (спектр 1 на рис. 1), а на рис. 2, *b* — для образца CuO , подвергнутого воздействию ударных волн (спектр 3 на рис. 1). Разностный спектр по

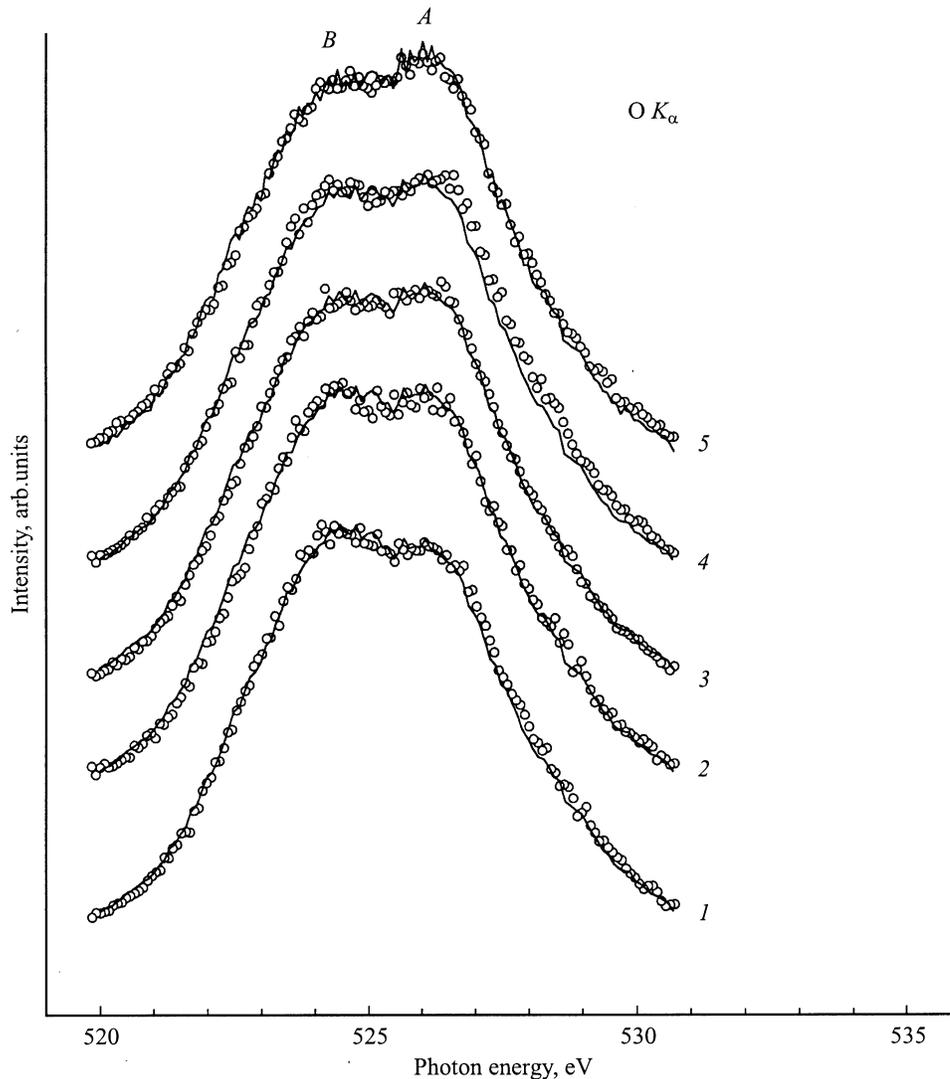


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные $\text{O } K_{\alpha}$ -спектры образцов CuO , подвергнутых воздействию ударных волн. r/r^* : 1 — 0.5, 2 — 0.6, 3 — 0.7, 4 — 0.9, 5 — 0.95. Экспериментальные спектры показаны кружками, расчетные спектры — сплошными линиями.

положению максимума совпадает со спектром Cu_2O . Из этого следует, что мы действительно выделили вклад от ионов одновалентной меди в фазе Cu_2O и изменения $\text{Cu } 2p$ -фотоэлектронных спектров образцов после воздействия обусловлены в основном образованием Cu_2O . Из относительной интенсивности нормированных спектров CuO , подвергнутого воздействию, и эталонного CuO мы оценили вклад одновалентной меди. Для облученного образца концентрация одновалентной меди составляет $\sim 6\%$. В случае ударно-нагруженного образца ($r/r^* = 0.75$) концентрация ионов Cu^+ равна примерно 7% от общего количества ионов меди.

2.3. Рентгеновские эмиссионные $\text{O } K_{\alpha}$ -спектры. Измерения рентгеновских эмиссионных кислородных K_{α} -спектров CuO , подвергнутого интенсивным внешним воздействиям, подтверждают и дополняют результаты фотоэлектронных исследований. Эмиссионные $\text{O } K_{\alpha}$ -спектры возникают вследствие электронного пе-

рехода $\text{O } 2p \rightarrow \text{O } 1s$ и отображают распределение $\text{O } 2p$ -парциальных состояний в валентной полосе. Эти спектры различны для оксидов меди CuO и Cu_2O [8]. Как видно из рис. 3, $\text{O } K_{\alpha}$ -спектр оксида двухвалентной меди CuO имеет более интенсивный пик A при 526 eV по сравнению с пиком B при 524.5 eV. Частичное восстановление CuO , т.е. переход от CuO к Cu_2O , приводит к понижению относительной интенсивности пика A . Это позволяет использовать $\text{O } K_{\alpha}$ -спектры для идентификации оксидных соединений одно- или двухвалентной меди.

Действительно, для образцов CuO , облученных ионами He^+ флюенсом $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, при котором фаза Cu_2O хорошо видна на дифрактограммах, в $\text{O } K_{\alpha}$ -спектрах наблюдаются значительное ослабление пика A и увеличение пика B (рис. 3). Аппроксимация такого спектра в предположении об аддитивности вкладов спектров CuO и Cu_2O дает оценку концентрации фазы Cu_2O пример-

но 20%. Метод обнаружения фазы Cu_2O посредством измерения $\text{O } K_\alpha$ -спектров оказывается более чувствительным, чем измерение рентгеновских дифрактограмм. Это видно на примере CuO , облученного электронами с энергией 5 MeV флюенсом $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 3). Дифракционные измерения не выявляют фазы Cu_2O в этом образце. Однако из $\text{O } K_\alpha$ -спектров видно, что в образце присутствует примерно 3% Cu_2O .

Измерения рентгеновских эмиссионных $\text{O } K_\alpha$ -спектров были применены также для изучения фазовых превращений CuO , подвергнутого нагружению сферическими ударно-изэнтропическими волнами. На рис. 4 представлены эмиссионные $\text{O } K_\alpha$ -спектры пяти образцов CuO , вырезанных из различных по глубине слоев обжаренного шара (с различными относительными радиусами). Образцам 1–5 отвечают соответственно относительные радиусы $r/r^* = 0.5, 0.6, 0.7, 0.9$ и 0.95 . Видно, что по мере уменьшения номера образца, т.е. при приближении к центру шара, пик A уменьшается, а пик B увеличивается, что свидетельствует об увеличении количества Cu_2O . Описание экспериментальных спектров аддитивной суммой спектров CuO и Cu_2O позволяет оценить содержание фазы Cu_2O . В самом внешнем образце 5 фаза Cu_2O не обнаружена. По мере приближения к центру шара концентрация Cu_2O возрастает и составляет для образцов 4, 3, 2 и 1 соответственно 7, 9, 12 и 17%. Для указанных образцов были проведены тщательные рентгеновские дифракционные измерения с целью обнаружения вторых фаз. Измерения выполнялись на дифрактометре STADY-P с использованием методики „на просвет“ и с большой статистикой счета. Следы Cu_2O были выявлены только для образцов 1 и 2. На дифрактограммах остальных образцов присутствовали только линии моноклинной решетки CuO с несколько увеличенными параметрами [14]. Таким образом, фазовый анализ нанокристаллической системы $\text{Cu}-\text{O}$ с помощью рентгеновских эмиссионных $\text{O } K_\alpha$ -спектров оказывается более эффективным по сравнению с рентгеновскими дифракционными методами.

Результаты, представленные на рис. 4, получены через три месяца после взрывного нагружения шара и вскрытия гермочехла. Приблизительно через 1.5 года после этого измерения $\text{O } K_\alpha$ -спектров были повторены. Спектры всех образцов после выдержки в 1.5 года оказались практически такими же, как и спектр чистого CuO . Это означает, что мелкодисперсная фаза Cu_2O , вкрапленная в нанокристаллическую фазу CuO , не является стабильной при обычных условиях хранения. Возврат к составу CuO (окисление Cu_2O) происходит не только на поверхности, но и по всему объему образцов. Об этом свидетельствуют $\text{O } K_\alpha$ -спектры, полученные с излома образцов. Известна нестабильность нанокристаллических порошков, являющихся неравновесными системами с высокой реакционной способностью [16]. По-видимому, в данном случае это явление также связано с метастабильным характером нанокристаллического материала, даже если образец находится в компактированном

высокоплотном состоянии, как в нашем случае. Заметим, что некоторое количество избыточного кислорода могло оказаться растворенным в решетке CuO после ударно-волнового нагружения и разложения части CuO в глубоко расположенных слоях шара. О возможности получения твердого раствора кислорода в CuO при повышенном давлении сообщается в работе [17].

Как указывалось выше, изменения в фотоэлектронных $\text{Cu } 2p$ -спектрах CuO могут быть связаны с уменьшением концентрации Cu^{2+} , изменениями в химической связи, возникновением новых фаз, содержащих ионы меди другой валентности. Одной из причин искажений фотоэлектронных спектров, по нашему мнению, может быть образование кластеров или комплексов, содержащих ионы меди с промежуточной валентностью. Возможность образования таких кластеров в CuO показана в [1]. Согласно этой работе, в CuO в результате случайных причин или внешних воздействий, в числе которых могут быть облучение заряженными частицами, пластические деформации и т. д., возникают электронные $(\text{CuO}_4)^{7-}$ - и дырочные $(\text{CuO}_4)^{5-}$ -кластеры. Существование таких кластеров установлено экспериментально [1,5] по появлению полос поглощения и ИК-спектрах CuO . Подобные полосы наблюдались нами также в CuO после ударно-волнового воздействия. Электронный и дырочный кластеры имеют один избыточный электрон или дырку по сравнению с невозмущенным кластером $(\text{CuO}_4)^{6-}$, который определяет электронную структуру CuO и является структурным элементом CuO и купратных ВТСП. Избыточный заряд размещен по всему кластеру. При этом в случае электронного кластера эффективная валентность катиона понижается. При достаточной концентрации электронных кластеров они могут служить центрами образования восстановленной фазы Cu_2O . Таким образом, возникновение электронных кластеров, являющихся электронными дефектами, и дальнейшее формирование на их основе восстановленной фазы могут выступать в качестве микроскопического механизма образования Cu_2 в CuO при облучении заряженными частицами, действии ударных волн, а также при статических интенсивных пластических деформациях.

Кроме восстановления CuO до Cu_2O при интенсивных внешних воздействиях возможно образование твердых растворов и промежуточных фаз, в частности Cu_4O_3 . Это соединение известно как очень редкий минерал — парамелаконит, однако синтезировать его в чистом виде не удается [18]. Существование Cu_4O_3 и ряда других оксидов меди обосновано термодинамическими расчетами в работе [19]. При изучении эмиссионных спектров CuO , подвергнутого действию ударных волн, для одного из образцов $\text{O } K_\alpha$ -спектр не описывался аддитивной суммой спектров Cu_2O и CuO , однако он оказался неустойчивым и через некоторое время вернулся к виду, подобному спектрам других образцов на рис. 4. Мы не исключаем, что этот образец сразу после разрезания обжаренного шара содержал некоторое количество нестабильного Cu_4O_3 .

При сравнении результатов исследований для облученного заряженными частицами и подвергнутого ударно-волновому нагружению образцов CuO видно, что в обоих случаях происходит восстановительный процесс. Причем восстановление не является обычным температурным процессом, поскольку температура в обоих случаях не была высокой. В условиях ударно-волнового нагружения это справедливо для внешних слоев шара при $r/r^* > 0.5$ [10,11]. При облучении ионами подложка с образцами охлаждалась водой и температура контролировалась термопарой. Причиной фазовых превращений в этих случаях могут быть волны напряжения, приводящие к „расшатыванию“ кристаллической решетки, появлению заряженных дефектов, смещению кислорода (который является более подвижным элементом в CuO [20]) из своих позиций. Волны напряжения значительно усиливаются к центру шара при его нагружении сферически сходящимися ударными волнами. Подобные волны возникают также в конце каскадов соударений при бомбардировке ионами [21]. Прямые эксперименты по восстановлению CuO при комнатной температуре сдвигом под давлением подтверждают это предположение [5,6]. Микроскопическим механизмом восстановительно-окислительных процессов, порождаемых волнами напряжений, в системе Cu–O может быть возникновение электронных или дырочных кластеров.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована эффективность методов рентгеновской фотоэлектронной и эмиссионной спектроскопии для изучения зарядового состояния катионов и фазовых превращений в CuO в результате интенсивных внешних воздействий, таких как облучение высокоэнергетическими ионами и взрывное ударно-волновое нагружение. Применение РФС и РЭС открывает новые возможности в исследованиях нанокристаллических материалов и дефектных структур, содержащих мелкодисперсные включения, для которых использования классических рентгеновских дифракционных методов недостаточно. РФС и РЭС взаимно контролируют и дополняют друг друга, обеспечивая количественные оценки концентрации ионов меди той или иной валентности и содержания различных фаз в системе Cu–O.

Показана возможность восстановительных процессов в CuO в результате ионной бомбардировки и ударно-волнового воздействия при флюенсах или амплитудах давления во фронте ударной волны (пластических деформациях), значительно меньших порога обнаружения вторых фаз стандартными методами РФА. Основным действующим фактором в этих процессах являются интенсивные волны напряжения. Общим микроскопическим механизмом восстановления CuO при облучении ионами и ударно-волновом нагружении может быть возникновение электронных кластеров с формально пониженной валентностью катиона, являющихся зародышами образования восстановленных фаз.

Установлена нестабильность фазы Cu₂O в нанокристаллическом CuO после ударно-волнового нагружения.

В то же время мелкодисперсные включения Cu₂O, возникшие в моно- и поликристаллах CuO после их облучения ионами, остаются сравнительно стабильными на протяжении нескольких лет.

Следует указать, что развитые методы анализа системы Cu–O с помощью рентгеновской фотоэлектронной и эмиссионной спектроскопии применимы не только к оксидам меди, но и к соединениям других переходных металлов.

Список литературы

- [1] А.С. Москвин, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, М.А. Сидоров, А.А. Самохвалов. *ЖЭТФ* **105**, 4, 967 (1994).
- [2] P.J. Sebastian. *Mater. Manufactur. Proces* **11**, 2, 215 (1996).
- [3] A.S. Ahmad, G.A. Elshobaky, A.N. Alnoaini, H.G. Elshobaky. *Mater. Lett.* **26**, 1–2, 107 (1996).
- [4] D.J. Yoo, S.J. Park. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 4, L89 (1996).
- [5] Б.А. Гижевский, Т.А. Белых, С.В. Наумов, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, Т.М. Пяткова, Н.М. Чеботаев, А.А. Самохвалов. *ФХОМ* **1**, 9 (1998).
- [6] D.A. Zatsepin, V.R. Galakhov, B.A. Gizhevskii, E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, A.A. Samokhvalov, S.V. Naumov. *Phys. Rev.* **B59**, 1, 211 (1999).
- [7] Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, С.В. Наумов, Б.А. Гижевский, Т.А. Белых, Г.Н. Татарина. *ФТТ* **41**, 9, 1564 (1999).
- [8] D.A. Zatsepin, V.R. Galakhov, M.A. Korotin, V.V. Fedorenko, E.Z. Kurmaev, S. Bartkowski, M. Neumann, R. Berger. *Phys. Rev.* **B57**, 8, 4377 (1998).
- [9] Е.А. Козлов, Е.В. Абакшин, В.И. Таржанов. Патент РФ № 2124716 от 24.12.1997.
- [10] Е.А. Козлов, Б.А. Гижевский. Препринт РФЯЦ-ВНИИТФ им. Е.И. Забахина № 137 (1998).
- [11] Б.А. Гижевский, Е.А. Козлов, М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, С.В. Наумов, Г.Н. Татарина. *ФХОМ* **3**, 52 (1999).
- [12] Е.А. Козлов, Ю.Н. Жугин, Б.В. Литвинов, Г.В. Коваленко, М.А. Назаров, Д.Д. Бадюков. *ДАН* **353**, 2, 183 (1997).
- [13] С.С. Бацанов. *Успехи химии* **40**, 4, 579 (1986).
- [14] Б.А. Гижевский, Е.А. Козлов, А.Е. Ермаков, Н.В. Лукин, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов, М.В. Дегтярев. *ФММ* **92**, 2, 41 (2001).
- [15] J. Zaanen, C. Westra, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev.* **B33**, 12, 8060 (1986).
- [16] А.И. Гусев. *УФН* **168**, 1, 55 (1998).
- [17] G.A. Slack, G. Demazeau, T. Plante, L. Rabardel. *Phys. Rev.* **B47**, 18, 12018 (1993).
- [18] P.E.D. Morgan, D.E. Partin, B.L. Chamberland, O’Keeffe. *J. Sol. State Chem.* **121**, 33 (1996).
- [19] Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин. *ЖФХ* **72**, 10, 1751 (1998).
- [20] N.J. Calos, J.S. Forrester, G.B. Schaffer. *J. Sol. State Chem.* **122**, 2, 273 (1996).
- [21] Д.И. Тетельбаум, В.П. Сорвина, М.Г. Белянина. *Высокие чистые вещества* **2**, 47 (1995).