

# Атомное и электронное строение допированных азотом кластеров нанографена по данным комбинированного анализа методами XPS и XANES

© Д.Б. Толчина<sup>1</sup>, Л.А. Авакян<sup>1</sup>, В.В. Срабионян<sup>1</sup>, Н. Gyulasaryan<sup>2</sup>, А.Т. Козаков<sup>3</sup>, А.В. Никольский<sup>3</sup>, А.В. Емельянов<sup>4</sup>, Р.Г. Чумаков<sup>4</sup>, Е.Г. Sharoyan<sup>2</sup>, А.С. Manukyan<sup>2</sup>, Л.А. Бугаев<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Институт физических исследований НАН Республики Армения, Аштарак, Армения

<sup>3</sup> Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>4</sup> НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

¶ E-mail: bugaev@sfedu.ru

Поступила в Редакцию 31 октября 2023 г.

В окончательной редакции 21 января 2024 г.

Принята к публикации 26 января 2024 г.

Определены изменения электронной и локальной атомной структуры азотсодержащих углеродных образцов, обладающих ферромагнитными свойствами при комнатной температуре, в зависимости от условий синтеза и используемых прекурсоров. Образцы получены методом твердофазного пиролиза фталонитрила и фталоцианина при различных давлениях. Методом просвечивающей электронной микроскопии изучено строение углеродных микросфер в образцах. Путем комбинированного анализа рентгеновских фотоэлектронных N 1s спектров (N 1s XPS) и околопороговой области K-спектров рентгеновского поглощения азота (N K-edge XANES), определены типы связей и параметры атомной структуры для ближнего окружения азота в синтезированных образцах. Определены длины и углы связей в азотсодержащих атомных конфигурациях, включая трехатомные цепочки C–N–C для пиридинового (Pyridinic N) и пиррольного (Pyrrolic N) азота, а также конфигурации O=N–2C для четырех-координированного азота =Quaternary N (QN)=Oxidized N. Установлено процентное содержание этих структурных состояний азота в образцах и его зависимость от условий синтеза.

**Ключевые слова:** кластеры нанографена допированные азотом, твердофазный пиролиз, XPS, XANES, структурные состояния азота, Pyridinic N/Pyrrolic N.

DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57488.244

## 1. Введение

Ферромагнетизм соединений, содержащих только *p*- и *s*-электроны, является быстроразвивающимся направлением науки [1]. За последние несколько десятилетий появилось множество экспериментальных и теоретических работ, свидетельствующих о том, что особенности электронного строения углерода могут привести к развитию ферромагнитных корреляций, сохраняющихся даже при повышенных температурах [2–10]. В работе [11] было показано, что если заменить некоторую часть атомов углерода в графеновом листе на трехвалентные атомы, такие как B, N, Al, то в такой системе может возникнуть значительный магнитный момент.

В настоящей работе представлены результаты определения электронной и атомной структуры четырех углеродных образцов, допированных азотом. Образцы были получены методом твердофазного пиролиза фталонитрила и фталоцианина при различных давлениях. Как установлено в [12], применение такого подхода позволи-

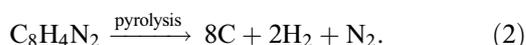
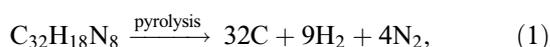
ло получить допированные азотом углеродные образцы, обладающие устойчивыми ферромагнитными характеристиками при комнатной температуре. В настоящей работе, целью изменения условий пиролиза было получение различной концентрации азотсодержащих центров и определение структуры таких центров. Для изучения структурных особенностей материалов, синтезированных при рассматриваемых условиях, в том числе, идентификации нанографеновых кластеров в углеродных структурах, использовались методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (TEM, SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Для определения элементного состава и типов химических связей в материалах применялась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS). Для определения атомного строения центров азота использовался комбинированный подход, в рамках которого результаты анализа N 1s XPS-спектров использовались при построении моделей ближнего окружения азота в изучаемых образцах. Полученные модели структур

в дальнейшем использовались и проверялись в ходе фитинга экспериментальной околопороговой области спектров рентгеновского поглощения азота (N *K*-edge XANES) в каждом из образцов, соответствующими этим моделям теоретическими спектрами. С помощью такого подхода определены параметры структуры ближнего окружения азота в изучаемых образцах и их изменения, обусловленные изменяющимися условиями синтеза.

## 2. Экспериментальные и теоретические методы

### 2.1. Получение образцов и экспериментальные исследования

Синтез изучаемых образцов проводился на основе фталоцианина ((C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) и фталонитрила (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>), использованных в качестве прекурсоров для получения нано- и микросфер на основе углерода. Исходные материалы — фталоцианин и фталонитрил были химической чистоты марки ос.ч. с содержанием примесей до 0.00001%. Реакция твердофазного пиролиза проводилась в трехзонной трубчатой печи в атмосфере N<sub>2</sub> с системой контроля давления. Процесс пиролиза может быть описан следующими химическими реакциями



Пиролиз проводился при температуре 700°C в течение 30 min при различных давлениях в нагревательной трубке. Образцы PN-0 и PN-15 были получены путем пиролиза фталонитрила при давлениях 0.01 и 15.0 bar соответственно, а образец PC-0 получен путем пиролиза фталоцианина при давлении 0.01 bar внутри реактора. Для исследования взаимосвязи между условиями синтеза и структурными характеристиками образца, этот набор был дополнен образцом PC-1, полученным при давлении 1 bar в работе [12].

Размер, форма и элементный состав сфер изучались методами SEM, TEM и EDX на электронном микроскопе JEM-F200 (JEOL), работающим при ускоряющем напряжении 200 kV. EDX-анализ проводился с помощью системы Bruker Xflash 6T/60 Quantax 400-STEM с 4000 каналами, включая энергодисперсионный детектор XFlash, толщиной детектора 0.45 mm и рабочей температурой –25°C. Элементное картирование проводилось при первичной энергии 200 kV в диапазоне энергий 10–20 eV с общим временем измерения 10 min.

XPS-исследования порошковых образцов проводились при комнатной температуре на рентгеновском фотоэлектронном микроскопе ESCALAB 250. Образцы предварительно наносились на двухстороннюю клейкую проводящую ленту. Спектры возбуждались монохроматическим AlK<sub>α</sub>-излучением. Регистрировались XPS-спектры

C 1s, N 1s, O 1s, возбужденных AlK<sub>α</sub>-линией. Абсолютное энергетическое разрешение составляло 0.6 eV, что было определено из профиля линии Ag 3d<sub>5/2</sub>. Диаметр рентгеновского пятна на поверхности образца составлял 500 μm.

Спектры рентгеновского поглощения N *K*-XANES измерялись на экспериментальной станции NanoPES курчатовского источника синхротронного излучения [13]. Все спектры измерялись в режиме полного выхода электронов с энергетическим разрешением  $dE/E$  не превышающим 0.2 eV и размером пятна 100 × 300 μm<sup>2</sup>.

### 2.2. Теоретические методы и подходы

Расчеты спектров N *K*-XANES выполнялись с использованием метода полного потенциала и конечных разностей, реализованного в программном пакете FDMNES [14]. Для установления возможности описания N *K*-XANES в исследуемых образцах с помощью FDMNES, был проведен расчет спектров для эталонного образца фталоцианина ((C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>). Сравнение экспериментальных спектров (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, измеренных для двух направлений поляризации падающего излучения (30 и 90°) [15], с соответствующими теоретическими спектрами, рассчитанными с использованием обменно-корреляционного потенциала Хедина–Лундквиста, показало их хорошее количественное согласие. Для количественного сравнения теоретических спектров N *K*-XANES с экспериментальными использовались значения параметра невязки  $\chi^2$  [16].

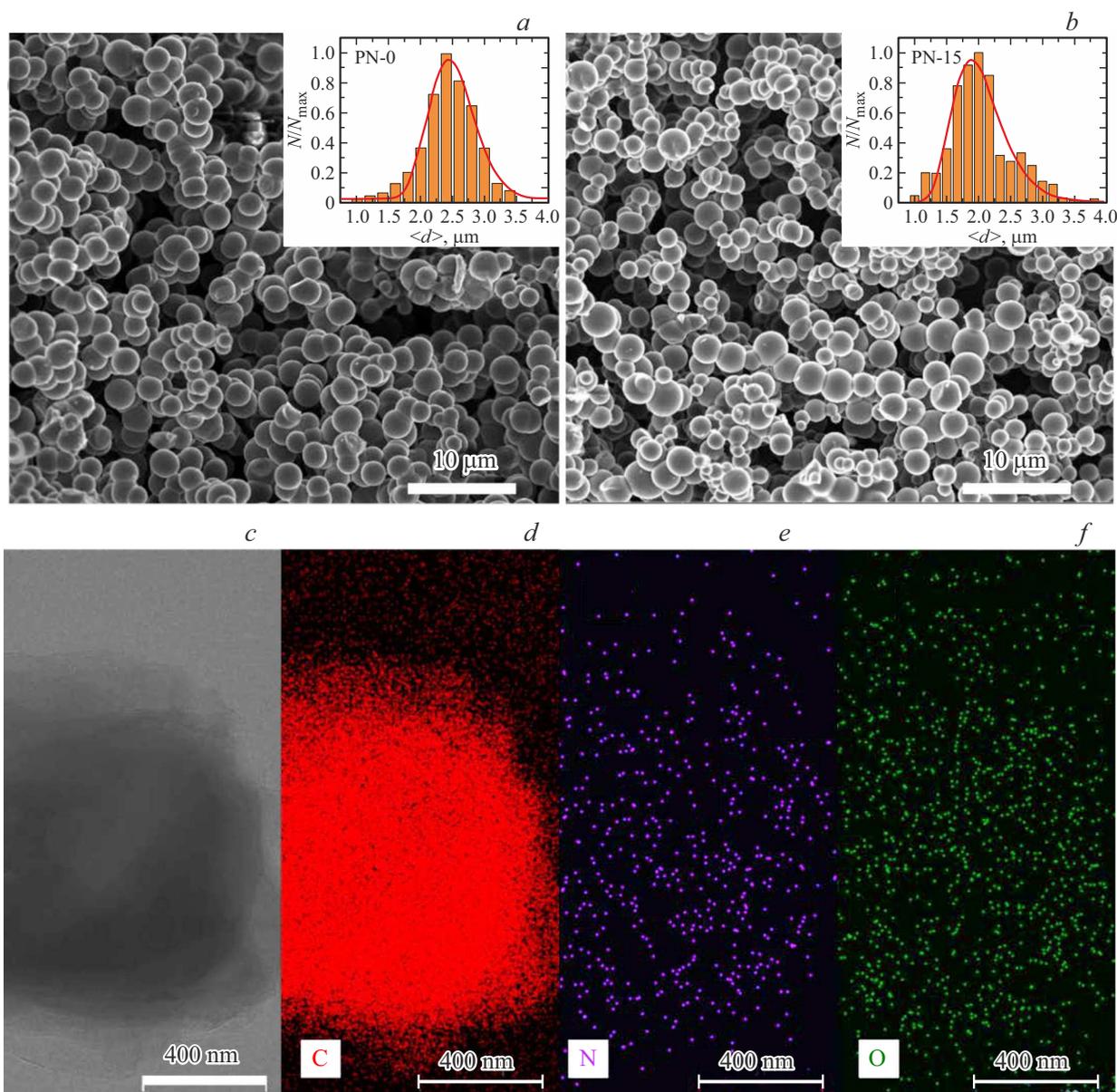
## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Анализ TEM-изображений

SEM-изображения (рис. 1, *a, b*) подтверждают формирование микроскопических сфер в рассматриваемых образцах. Сферы имеют однородную структуру и средний размер около 2 μm (размер и разброс по размерам 2.5 ± 0.4 μm и 1.8 ± 0.6 μm для образцов PN-0 и PN-15, соответственно). На рис. 1, *c* приведено изображение участка образца PC-0, вид которого характерен для других рассматриваемых образцов. TEM-изображения показывают плотную внутреннюю структуру образцов, а EDX-элементное картирование указывает на то, что сферы состоят преимущественно из углерода (рис. 1, *d*). Как и ожидалось, в образцах присутствует азот (рис. 1, *e*), равномерно распределенный по углеродной сфере. Наличие кислорода (рис. 1, *f*) связано, по всей видимости, с окислением образца, произошедшим после проведения пиролиза.

### 3.2. Исследование образцов методом XPS

Анализ обзорных XPS (РФЭС)-спектров, показал, что они не демонстрируют никаких других линий, кроме O 1s-, C 1s- и N 1s- пиков, относящихся к углероду, азоту



**Рис. 1.** SEM-изображения образцов PN-0 (a), PN-15 (b), TEM-изображение образца PC-0 (c) и соответствующее ему EDX элементное картирование атомов углерода (d), азота (e) и кислорода (f).

**Таблица 1.** Обозначения и элементный состав образцов

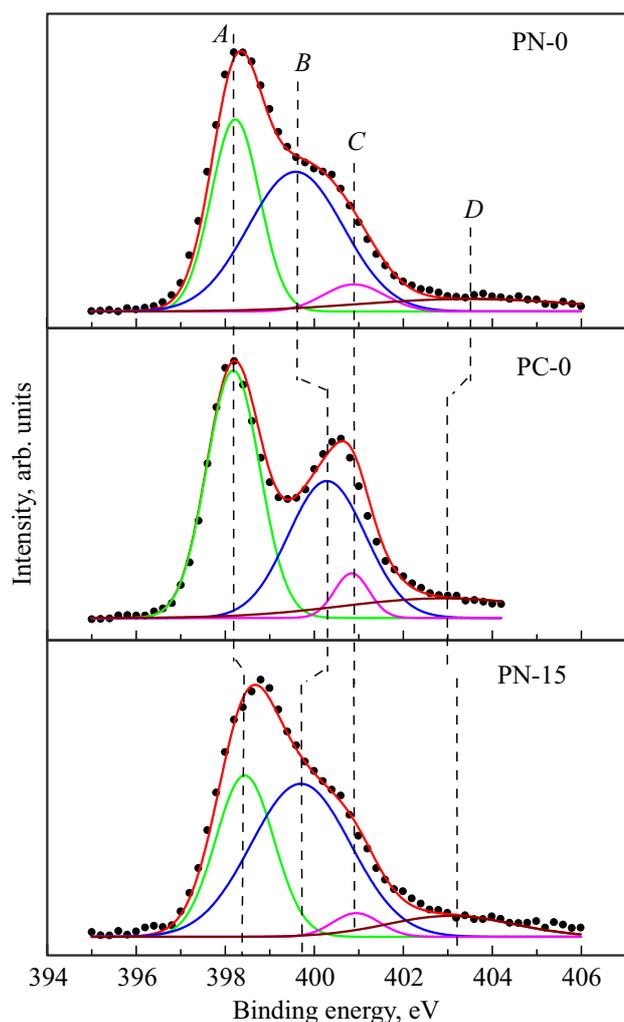
Образец	Давление в автоклаве, bar	Элементный состав, at.%		
		C	N	O
PN-0	0.01	79.8	16.8	3.4
PN-15	15	82.9	11.0	6.1
PC-0	0.01	80.2	14.6	5.2
PC-1	1	80.0	7.3	12.7

и кислороду, соответственно. Водород может давать вклад в интенсивность этих линий только в составе отдельных функциональных групп. Поэтому элементный

состав образцов, указанный в табл. 1 на самом деле содержит количество атомов кислорода, углерода и азота меньше настолько, сколько атомов водорода входит в состав функциональных групп, связанных кислородом, углеродом и азотом. В табл. 1 приведены также используемые обозначения образцов и соответствующие им давления азотной атмосферы в автоклаве.

### 3.3. N 1s XPS

На рис. 2 приведены разложения N 1s XPS-спектров изучаемых образцов по компонентам. Энергии таких компонент в выполненных разложениях приведены в табл. 2. Из-за большого числа возможных различных



**Рис. 2.** Разложение  $N\ 1s$  XPS на компоненты для образцов: 1 — PN-0, 2 — PC-0, 3 — PN-15.

типов локального окружения встроенных атомов азота их энергии связи с ближайшими соседями могут заметно изменяться в образцах. Поэтому в табл. 2 указаны диапазоны энергий для компонентов, которые в соответствии с данными исследований [17–24] были определены для классификации по типу связей.

Компоненту *A* с энергией, изменяющейся в интервале 398.3–399.0 eV мы относим к Pyridinic N, когда азот занимает вакансии между двумя атомами углерода в графеновом слое или на его краю [17,18,20–22]. В [25] компонента с энергией 399.0 eV в разложении  $N\ 1s$  XPS относится к азоту в нитрильной группе  $CH_3-C=N$  в этанонитриле с тремя атомами водорода или в формо-нитриле с одним атомом водорода.

Для идентификации компоненты *B* мы расширили диапазон энергий от 399.3 до 400.4 eV. Это позволяет связать эту компоненту не только с простым случаем Pyrrolic N (т.е. атома азота с энергией  $1s$  в диапазоне 399.5–400 eV), расположенного в пятичленном кольце [17–19,22], но также с более сложными пиррольными

конфигурациями, такими как третичный N в форме  $N-(C)_3$  или  $H-N-(C)_2$  [24].

Компонента *C* с энергией 400.4–401.1 eV, в соответствии с [22], приписывается такой структуре Pyridinic N, для которой атом углерода не только замещается атомом азота в вершине шестичленного кольца, но при этом одновременно происходит прикрепление группы OH к одному из соседних атомов углерода. Компонента *C* должна иметь такую же энергию (400.7 eV), в случае если образец содержит азот в функциональных группах  $C-N=O$  или  $N-Q$  [24], т.е. содержит четырех — координированный азот (Quaternary N (QN) или Oxidized N) в пиридиновых и/или аммониевых соединениях, находящихся между слоями графена [22]. Относительно высокая интенсивность *C* может быть обусловлена либо большим количеством групп OH в образцах, либо большим количеством функциональных групп, связанных с азотом, т.е. групп  $C-N=O$ . Атомы кислорода, входящие в состав функциональных групп, не связаны напрямую с атомами углерода.

Высокоэнергетическая компонента *D* имеет относительно слабую интенсивность для XPS всех образцов. Согласно [18–20,22] ее можно отнести к Графитовому N (Graphitic N), а в соответствии с [23], на этот же диапазон энергий приходится компонента  $N\ 1s$  спектра, относящаяся к четвертичным аминам ( $N(CH_3)_3^+$ ).

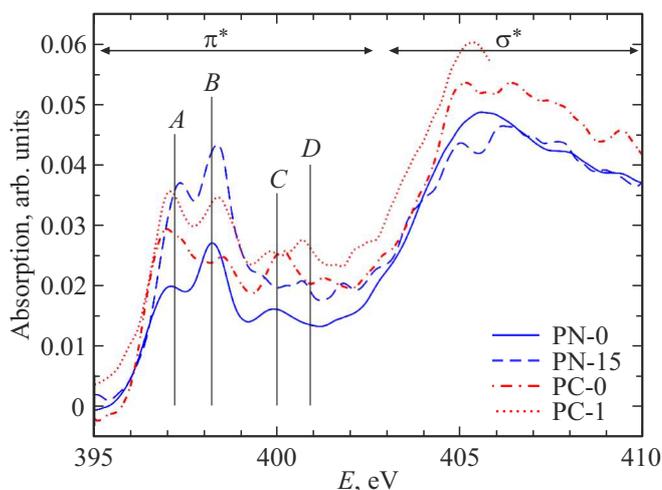
### 3.4. Анализ N *K*-края XANES на основе результатов $N\ 1s$ XPS

Полученные из анализа  $N\ 1s$  XPS данные, представленные в табл. 2 свидетельствуют о многообразии и неоднозначности связей или структурных состояний азота в изучаемых образцах. Для снятия таких неоднозначностей, выявления имеющих место связей азота в образцах и определения структурных параметров таких связей, выполнен анализ N *K*-XANES-спектров образцов. На рис. 3 представлено сравнение экспериментальных N *K*-XANES-спектров изучаемых образцов, которые демонстрируют заметную чувствительность тонкой структуры спектров как к выбору прекурсоров, так и к условиям синтеза. При этом, если тонкая структура спектров в интервале энергий 395–402 eV (пики *A–D*), приписываемая незанятым  $\pi$ -орбиталям [26], очень чувствительна к условиям синтеза, то широкая особенность при  $\sim 406$  eV, приписываемая  $\sigma$ -состояниям [26], является менее чувствительной.

Как отмечалось выше, из XPS данных табл. 2 следует, что атомы азота в каждом образце с большей вероятностью имеют различное структурное окружение. В результате можно ожидать, что наблюдаемый N *K*-XANES-спектр формируется как сумма вкладов от различных возможных структурных состояний поглощающего атома N в образце. Несмотря на высокую чувствительность XANES-спектров к особенностям радиального и углового распределения ближайших соседей поглощающего атома [27–29], сильная аморфизация исходных

**Таблица 2.** Энергетическое положение (eV) компонентов в разложении N 1s XPS-спектров образцов PN-0, PN-15, PC-0, PC-1

Образец	Энергии компонентов в спектре N 1s XPS (eV)			
	A Pyridinic N	B Pyrrolic N	C Quaternery N, Oxydised N	D Graphitic N
	398.3–399.0	399.3–400.3	400.4–401.1	402.1–403.6
PN-0	398.3	399.8	400.8	403
PN-15	398.9	400.0	400.9	402.7
PC-0	398.3	399.4	400.5	401.8
PC-1	398.45	399.6	400.8	401.75

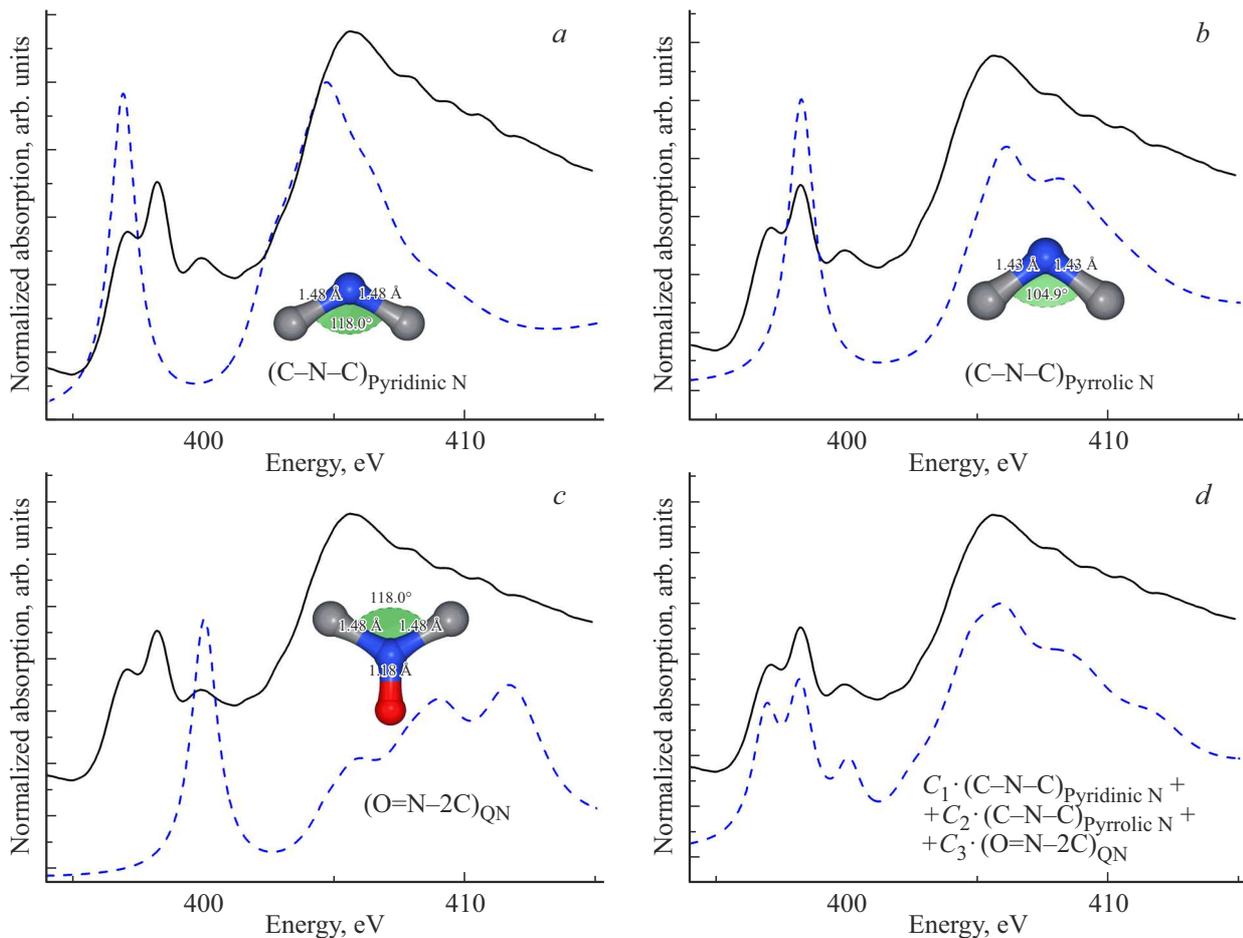
**Рис. 3.** Экспериментальные N K-XANES-спектры образцов: PN-0 — сплошная синяя кривая, PN-15 — пунктирная синяя кривая, PC-0 — штрихпунктирная красная кривая, PC-1 — пунктирная красная кривая.

структур PC и PN в процессе твердофазного пиролиза позволила ожидать, что теоретическое описание экспериментального спектра можно получить как сумму вкладов нескольких различных атомных конфигураций для окружения азота, предлагаемых табл. 2, включающую только ближайших соседей поглощающего N. При этом очевидно, что, в качестве первого такого структурного состояния N целесообразно рассматривать вклад самой простой, но наиболее вероятной атомной конфигурации, состоящей из поглощающего атома N, соединенного с двумя ближайшими соседними атомами C (трехатомная цепочка C–N–C). Такая атомная конфигурация C–N–C присутствует практически во всех основных компонентах разложения N 1s XPS-спектров из табл. 2, поскольку ее можно отнести к различным кристаллографическим углеродным структурам — пиридиновым, пиррольным, графитовым, которые отличаются длинами ( $R_{N-C}$ ) и углами связей ( $\alpha_{C-N-C}$  при вершине N).

Выполненные расчеты вкладов цепочек C–N–C в N K-XANES показали, что энергетическое положение и относительные интенсивности спектральных особен-

ностей A, B в энергетическом диапазоне 395–399 eV спектров на рис. 3 очень чувствительны к структурной геометрии атомных цепочек C–N–C. Такая чувствительность позволила определить структурные параметры рассматриваемых цепочек путем локального фитинга экспериментального N K-XANES-спектра теоретическими вкладами, рассчитанными для различных C–N–C цепочек с меняющимися в широких пределах длинами и углами связей. На рис. 4 приведено сопоставление экспериментального N K-XANES и теоретических спектров в образце PN-0, рассчитанных для атомных цепочек C–N–C с полученными в результате фитинга двумя различными наборами межатомных расстояний  $R_{N-C}$  и углов связей  $\alpha_{C-N-C}$ : первый набор с  $R_{N-C} = 1.48 \text{ \AA}$  и  $\alpha_{C-N-C} \sim 118^\circ$  (который оказался типичным для Pyridinic N, рис. 4, a) и второй набор с  $R_{N-C} = 1.43 \text{ \AA}$  и  $\alpha_{C-N-C} \sim 105^\circ$  (типичный для Pyrrolic N, рис. 4, b). Сравнение рис. 4, a показывает, что рассматриваемая цепочка C–N–C с параметрами пиридиновой структуры позволяет воспроизвести одиночный пик A в N K-XANES, что также согласуется с экспериментальным спектром пиридина в водном растворе [30]. Сопоставление рис. 4, b показывает, что второй пик B в N K-XANES обусловлен вкладом Pyrrolic N. Еще одним важным результатом для структурного анализа образцов исследуемого класса, является как энергетическая разделенность пиков A, B друг от друга (на  $\sim 1 \text{ eV}$ ), так и их значительная отдаленность от следующего широкого пика E, обычно связываемого с вкладом незанятых  $\sigma$ -орбиталей.

Сопоставление на рис. 4, a, b экспериментальных особенностей A, B с рассчитанными позволило предположить, что эти пики в экспериментальном спектре могут быть воспроизведены суммой, по крайней мере, двух различных структурных конфигураций цепочек C–N–C с парциальными весами  $C_i$ , в которых первая конфигурация цепочки соответствует состоянию Pyridinic N в образце, а вторая — Pyrrolic N, что согласуется с данными XPS. Выполненные расчеты показали также, что физически обоснованные вариации длин  $R_{N-C}$  и углов связи  $\alpha_{C-N-C}$  в рамках модели локальной структуры ближнего окружения N, состоящей только из атомных цепочек типа C–N–C, оказались недостаточными для



**Рис. 4.** Сравнение экспериментального N K-XANES-спектра (сплошная черная линия) в образце PN-0 и теоретических спектров (пунктирные синие линии), рассчитанных для: *a* — атомной цепочки  $(C-N-C)_{\text{Pyridinic N}}$  с  $R_{N-C} = 1.48 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_{C-N-C} \sim 118^\circ$ , характерной для Pyridinic N; *b* — атомной цепочки  $(C-N-C)_{\text{Pyrrolic N}}$  с  $R_{N-C} = 1.43 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_{C-N-C} \sim 105^\circ$ , характерной для Pyrrolic N; *c* — атомной цепочки  $(O=N-2C)_{\text{QN}}$  с  $R_{N-O} = 1.18 \text{ \AA}$ ,  $R_{N-C} = 1.43 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_{C-N-C} \sim 118^\circ$  характерной для четырехкоординированного N; *d* — сумма трех вкладов:  $C_1^* (C-N-C)_{\text{Pyridinic N}} + C_2^* (C-N-C)_{\text{Pyrrolic N}} + C_3^* (O=N-2C)_{\text{QN}}$ .

воспроизведения особенностей С и D в N K-XANES-спектрах в диапазоне энергий 399–402 eV (рис. 3).

Поэтому для проведения структурного анализа ближнего окружения N в образцах путем использования всей энергетической области N K-XANES-спектра, был реализован следующий подход, в котором проверка атомных моделей локальной структуры вокруг азота, предложенных данными анализа N 1s XPS, и определение соответствующих структурных параметров, проводилась на основе теоретического описания и фитинга этими моделями экспериментального N K-XANES-спектра образца. В соответствии с этим подходом, экспериментальный спектр подгонялся суммой рассчитанных вкладов от тех или иных типов локальной структуры N, предложенных данными анализа N 1s XPS из табл. 2. В результате подгонки (фитинга) определялись значения параметров для каждого структурного состояния N: длины и углы связей, процентное содержание  $C_i$  и энергетический сдвиг  $\varepsilon_i$   $i$ -го структурного состояния N

в сумме. Следует отметить, что полученные значения энергетических сдвигов  $\varepsilon_i$  проверялись путем сравнения разностей  $(\varepsilon_i - \varepsilon_j)$  с такими же разностями энергий связи 1s-уровней N в соответствующих атомных конфигурациях, имеющихся в XPS данных. Выбор наилучшей модели структуры ближнего окружения азота осуществлялся по результатам фитинга с помощью значений невязки  $\chi^2$ , рассчитываемым в соответствии с [27].

На рис. 4, *d* приведено сопоставление экспериментального N K-XANES для образца PN-0 с теоретическим спектром, рассчитанным как сумма вкладов трех структурных состояний атомов N в образце, предложенных по результатам N 1s XPS анализа из табл. 2: атомной цепочки C–N–C Pyridinic N (цепочка  $(C-N-C)_{\text{Pyridinic N}}$  из рис. 4, *a*) с процентным соотношением  $C_1 = 0.39\%$ , атомной цепочки C–N–C Pyrrolic N (цепочка  $(C-N-C)_{\text{Pyrrolic N}}$  из рис. 4, *b*) с процентным соотношением  $C_2 = 0.43\%$  и атомной конфигурации O=N–2C четырехкоординированного или оксидирован-

**Таблица 3.** Значения отношения (Pyridinic N)/(Pyrrolic N) вместе с процентным содержанием основных структурных состояний азота в исследуемых образцах, полученные в результате фитинга экспериментальных N K-XANES-спектров образцов теоретическими вкладами, рассчитанными на основе установленных структурных состояний азота

Образец	Отношение (Pyridinic N)/(Pyrrolic N) и процентные соотношения основных структурных состояний N в образцах
PN-0	(Pyridinic N)/(Pyrrolic N) = 0.91 Pyridinic N = 0.39 Pyrrolic N = 0.43 четырёхкоординированный N (QN) Oxydized N = 0.18
PN-15	(Pyridinic N)/(Pyrrolic N) = 0.55 Pyridinic N = 0.29 Pyrrolic N = 0.53 четырёхкоординированный N (QN) Oxydized N = 0.18
PC-0	(Pyridinic N)/(Pyrrolic N) = 1.27 Pyridinic N = 0.39 Pyrrolic N = 0.30 четырёхкоординированный N (QN) Oxydized N = 0.31
PC-1	(Pyridinic N)/(Pyrrolic N) = 1.01 Pyridinic N = 0.35 Pyrrolic N = 0.35 четырёхкоординированный N (QN) Oxydized N = 0.27

ного N (конфигурация (O=N-2C)<sub>QuaternaryN</sub>), представленной на рис. 4, с с найденными в результате фитинга структурными параметрами

$$R_{N-O} = 1.18 \text{ \AA}, \quad R_{N-C} = 1.48 \text{ \AA},$$

$$R_{N-O} = 1.45 \text{ \AA}, \quad \alpha_{C-N-C} \sim 118^\circ \text{ и } C_3 = 0.18\%.$$

Отметим, что удовлетворительное согласие экспериментального и теоретического спектров N K-XANES в энергетическом диапазоне 403–410 eV (особенность E на рис. 4, d), которое воспроизводится при различных значениях расстояний  $R_{N-C}$  и углов  $\alpha_{C-N-C}$  (рис. 4, a–c), позволяет заключить, что электронная структура незанятых  $\sigma$ -орбиталей в изучаемых образцах формируется в основном связями C–N в простейших трехатомных цепочках C–N–C с длинами связей  $R_{N-C}$  и углами связей  $\alpha_{C-N-C}$ , характерными для пиридинового и пиррольного азота.

В табл. 3 представлены величины отношения (Pyridinic N/Pyrrolic N), полученные в результате фитинга экспериментальных N K-XANES изучаемых образцов, выполненного на основе модели ближнего окружения азота, состоящей из суперпозиции определенных выше трех вкладов:  $C_1^*(C-N-C)_{\text{Pyridinic N}} + C_2^*(C-N-C)_{\text{Pyrrolic N}} + C_3^*(O=N-2C)_{\text{QN}}$ .

## 4. Выводы

Результаты выполненных исследований позволяют сделать следующие основные выводы:

– последовательное применение анализа N 1s XPS, предлагающего возможные типы атомных связей азота в образце, и прямых расчетов N K-XANES на основе выявленных связей, является эффективным подходом, позволившим определить структуру ближнего окружения атомов азота, находящихся в различных структурных состояниях в исследуемом образце;

– спектральные особенности в области 395–402 eV в N K-XANES, которые относятся к вкладам незанятых  $\pi$ -орбиталей, очень чувствительны к условиям пиролиза исследуемых образцов (выбор исходного прекурсора, давление в камере) и в основном обусловлены вкладами трехатомных конфигураций C–N–C со структурными параметрами пиридинового и пиррольного азота, являющихся компонентами соответствующих колец. Спектральные особенности в энергетической области выше 403 eV в N K-XANES, которые приписываются вкладам незанятых  $\sigma$ -орбиталей, формируются как результат суммы вкладов двух типов трехатомных конфигураций C–N–C, соответствующих пиридинового и пиррольному азоту, и вклада четырехатомной конфигурации O=N-2C (четырёх-координированный N);

– установленное энергетическое разделение первых двух краевых пиков в N K-XANES пиридинового и пиррольного азота обеспечило устойчивость и однозначность фитинга экспериментальных спектров, что позволило определить длины и углы связей в трехатомных C–N–C и в четырехатомных O=N-2C конфигурациях, а также определить процентные соотношения этих структурных состояний азота в образцах. Последние показали уменьшение доли пиридинового и увеличение пиррольного азота в образцах с увеличением давления в камере.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ и Комитета по науке РА в рамках совместного научного проекта РФФИ 20-52-05011 Арм\_a и SCS 20RF-166 соответственно.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность Центру коллективного использования „Современная микроскопия“ ЮФУ (А.А. Цатуряну и И.А. Панкову) за помощь в измерении и интерпретации ТЕМ-спектров образцов. А.Т. Козаков и А.В. Никольский выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 № FENW-2023-0014) за финансовую поддержку исследований.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J.S. Miller, M. Drillon. *Magnetism: Molecules to Materials* (2005). V. 1.
- [2] V.V. Korolev, T.N. Lomova, A.G. Ramazanova. *Radioelectron. Nanosystems. Inform. Technologies* **11**, 199 (2019).
- [3] P. Esquinazi, A. Setzer, R. Höhne, C. Semmelhack, Y. Kopelevich, D. Spemann, T. Butz, B. Kohlstrunk, M. Lösche. *Phys. Rev. B* **66**, 024429 (2002).
- [4] S. Talapatra, P.G. Ganesan, T. Kim, R. Vajtai, M. Huang, M. Shima, G. Ramanath, D. Srivastava, S.C. Deevi, P.M. Ajayan. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 097201 (2005).
- [5] X. Yang, H. Xia, X. Qin, W. Li, Y. Dai, X. Liu, M. Zhao, Y. Xia, S. Yan, B. Wang. *Carbon N.Y.* **47**, 1399 (2009).
- [6] A.L. Friedman, H. Chun, Y.J. Jung, D. Heiman, E.R. Glaser, L. Menon. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, 115461 (2010).
- [7] Y. Liu, N. Tang, X. Wan, Q. Feng, M. Li, Q. Xu, F. Liu, Y. Du. *Sci. Rep.* **3**, 1 (2013).
- [8] D. Gao, Y. Liu, M. Song, S. Shi, M. Si, D. Xue. *J. Mater. Chem. C* **3**, 12230 (2015).
- [9] X. Zhou, F. Li, Y. Xing, W. Feng. *J. Mater. Chem. C* **7**, 3360 (2019).
- [10] L. Du, B. Gao, S. Xu, Q. Xu. *Nature Commun.* **14**, 1 (2023).
- [11] A.A. Ovchinnikov, V.N. Spector. *Synth Met.* **27**, 615 (1988).
- [12] A. Manukyan, H. Gyulasaryan, A. Kocharian, P. Oyala, R. Chumakov, M. Avramenko, C. Sanchez, O.O. Bernal, L. Bugaev, E. Sharoyan. *J. Phys. Chem. C* **126**, 493 (2022).
- [13] A.M. Lebedev, K.A. Menshikov, V.G. Nazin, V.G. Stankevich, M.B. Tsetlin, R.G. Chumakov. *J. Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron Neutron Techniques* **15**, 1039 (2021).
- [14] Y. Joly. *Phys. Rev. B* **63**, 125120 (2001).
- [15] T.M. Willey, M. Bagge-Hansen, J.R.I. Lee, R. Call, L. Landt, T. Van Buuren, C. Colesniuc, C. Monton, I. Valmianski, I.K. Schuller. *J. Chem. Phys.* **139**, (2013).
- [16] <https://cars.uchicago.edu/ifeffit/>.
- [17] С.Н. Несов, П.М. Корусенко, В.В. Болотов, С.Н. Поворожнюк, Д.А. Смирнов. *ФТТ* **59**, 2006 (2017).
- [18] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, *ACS Catal.* **2**, 781 (2012).
- [19] J. Li, X. Li, P. Zhao, D.Y. Lei, W. Li, J. Bai, Z. Ren, X. Xu. *Carbon (N.Y.)* **84**, 460 (2015).
- [20] Q. Miao, L. Wang, Z. Liu, B. Wei, F. Xu, W. Fei. *Sci. Rep.* **6**, 1 (2016).
- [21] X. Li, H. Wang, J.T. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov, H. Dai. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15939 (2009).
- [22] C. Weidenthaler, A.H. Lu, W. Schmidt, F. Schüth. *Micropor. Mesopor. Mater.* **88**, 238 (2006).
- [23] K. Artyushkova, S. Levendosky, P. Atanassov, J. Fulghum. *Top Catal.* **46**, 263 (2007).
- [24] L.F. Chen, X.D. Zhang, H.W. Liang, M. Kong, Q.F. Guan, P. Chen, Z.Y. Wu, S.H. Yu. *ACS Nano* **6**, 7092 (2012).
- [25] R. Ohta, K.H. Lee, N. Saito, Y. Inoue, H. Sugimura, O. Takai. *Thin Solid Films* **434**, 296 (2003).
- [26] K.G. Latham, M.I. Simone, W.M. Dose, J.A. Allen, S.W. Donne. *Carbon (N.Y.)* **114**, 566 (2017).
- [27] V.V. Srabionyan, G.B. Sukharina, T.I. Kurzina, V.A. Durymanov, A.M. Ermakova, L.A. Avakyan, E.M.C. Alayon, M. Nachttegaal, J.A. Van Bokhoven, L.A. Bugaev. *J. Phys. Chem. C* **125**, 25867 (2021).
- [28] V.V. Srabionyan, L.A. Avakyan, V.A. Durymanov, D.S. Rubanik, I.A. Viklenko, A.V. Skunova, L.A. Bugaev. *J. Phys. Chem. Solids* **179**, 111412 (2023).
- [29] J.A. van Bokhoven, C. Lamberti. *X-ray absorption and X-ray emission spectroscopy: theory and applications.* <https://www.wiley.com/en-ie/X+Ray+Absorption+and+X+Ray+Emission+Spectroscopy3A+Theory+and+Applications-p-9781118844236> (accessed May 7, 2023).
- [30] M. Nagasaka, H. Yuzawa, N. Kosugi. *Z. Physikalische Chem.* **232**, 705 (2018).

*Редактор К.В. Емцев*