

Свяжин Артем Дмитриевич

**Рентгеновские абсорбционные и эмиссионные спектры и
локальная атомная и электронная структура сплавов и
соединений на основе железа, кобальта и молибдена**

Специальность 1.3.8.

Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в в лаборатории рентгеновской спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н.Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

Научный руководитель: д. ф.-м. н., профессор
Курмаев Эрнст Загидович

Официальные оппоненты: **Медведева Надежда Ивановна**,
д. ф.-м. н., г.н.с.,
лаборатория квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Виноградов Александр Степанович,
д. ф.-м. н., профессор,
кафедра электроники твердого тела Физического факультета ФГБОУ ВО Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург.

Ведущая организация: Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону.

Защита состоится «13» октября 2023 г. в 14.30 на заседании диссертационного совета 24.1.133.01 на базе ФГБУН Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН по адресу: 620108, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте www.imp.uran.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д-р физ.-мат. наук

Чарикова Татьяна Борисовна

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Соединения на основе молибдена находят применение во многих областях науки и технологии. Они используются в качестве катализаторов, в устройствах для искусственного разложения воды, в качестве устройств хранения и преобразования энергии. Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS¹) является одним из самых востребованных методов для получения информации о локальных электронных и структурных свойствах атомов. До настоящего времени XAS спектры на L_3 ($2p_{3/2}$) крае поглощения молибдена измерялись с обычным энергетическим разрешением, которое не позволит фиксировать малые изменения положения и формы спектров поглощения. Кроме того, в литературе наблюдается явный недостаток расчетов L_3 XAS спектров и электронной структуры соединений на основе молибдена. В настоящей диссертационной работе впервые исследовалась чувствительность L_3 XAS спектров молибдена, полученных с высоким энергетическим разрешением в так называемом HERFD² режиме, к состоянию окисления ионов молибдена, геометрии их локального окружения, а также к упорядочению атомов вокруг поглощающего центра. В работе также была установлена возможность теоретического описания данных спектров поглощения в одноэлектронном приближении. Полученные результаты позволяют в дальнейшем правильно интерпретировать изменения формы и энергетического положения L_3 HERFD-XAS спектров молибдена, а также получать расчетные спектры, находящиеся в количественном согласии с экспериментальными.

Рентгеновская спектроскопия основных уровней на сегодняшний день является одним из самых востребованных элемент-селективных методов исследования локальных спиновых моментов (ЛСМ) элементов 3d ряда. Как $K\alpha_{1,2}$ ($2p \rightarrow 1s$ переходы), так и $K\beta_{1,3}$ спектры ($3p \rightarrow 1s$ переходы) демонстрируют зависимость формы от спина 3d оболочки вследствие обменного взаимодействия электронов $2p(3p)$ оболочек с 3d электронами. В настоящее время $K\alpha_{1,2}$ спектры, в отличие от $K\beta_{1,3}$ спектров, фактически не применяются для исследований ЛСМ. Причиной подобного дисбаланса можно назвать обнаруженный с помощью $K\alpha_{1,2}$ спектров перенос заряда с 2p орбиталей кислорода на 3d орбитали металла в состоянии с остовой дыркой в оксидах железа и кобальта³. При

¹X-ray absorption spectroscopy.

²High-energy resolution fluorescence detected – метод измерения спектров поглощения с высоким энергетическим разрешением в выходе флуоресценции.

³Charge-transfer effect on the linewidth of Fe $K\alpha$ x-ray fluorescence spectra / J. Kawai, C. Suzuki, H. Adachi, T. Konishi, Y. Gohshi // Physical Review B. — 1994. — V. 50, N. 16. — P. 11347; Local spin

этом интенсивность $K\alpha_{1,2}$ спектров на порядок выше, чем у $K\beta_{1,3}$ спектров, что делает данные спектры перспективными для использования на лабораторных спектрометрах, которые лишены мощных источников возбуждающего излучения. В данной диссертационной работе исследуется относительная чувствительность спектров основных уровней атомов железа к эффекту переноса заряда в оксидах, и демонстрируется возможность получения точных (в пределах экспериментальной погрешности) величин ЛСМ атомов железа в металлических сплавах; также в диссертации приводится пример успешного применения $K\alpha_{1,2}$ спектров для исследования относительных изменений магнитного момента на атомах кобальта, внедренных в матрицу нанопорошков TiO_2 .

Актуальность представленных в диссертационной работе исследований подтверждается тем, что задача создания инструментальной базы и развитие новых методик исследований предусмотрена Федеральной научно-технической программой развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры на 2019-2030 и последующие годы.

Целью данной диссертационной работы является изучение особенностей свободных d состояний молибдена методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии с высоким энергетическим разрешением на L_3 -крае молибдена, определение чувствительности полученных спектров к степени окисления и локальному окружению атомов молибдена, а также установление возможности применения $K\alpha_{1,2}$ спектров к исследованию спиновых моментов атомов железа и кобальта в модельных соединениях, сплавах Гейслера на основе железа и нанопорошках $TiO_2:Co$.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Изучить чувствительность L_3 спектров поглощения молибдена, полученных с высоким энергетическим разрешением, к степени окисления атомов Mo в соединениях на его основе, симметрии их локального окружения, а также к упорядочению атомов вокруг поглощающего центра.
2. Установить применимость одноэлектронного приближения для описания L_3 спектров поглощения молибдена и изучить влияние потенциала дырки в основном уровне на получаемые спектры.

moment of LaCoO₃ probed by a core hole / C. Suzuki, J. Kawai, J.-y. Tanizawa, H. Adachi, S. Kawasaki, M. Takano, T. Mukoyama // Chemical Physics. — 1999. — V. 241, N. 1. — P. 17.

3. Оценить относительную чувствительность $K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_{1,3}$ спектров оксидов железа к переносу заряда с p орбиталей кислорода на d орбитали атомов железа в потенциале остовой дырки.
4. Установить возможность получения точных (в пределах экспериментальной погрешности) величин локальных спиновых моментов атомов железа из измерений ширины на половине высоты $K\alpha_1$ линии железа на примере сплавов Гейслера Fe_2MeAl ($Me=V...Ni$).
5. Изучить влияние восстановительного отжига на величину магнитного момента на атомах кобальта в соединении $Ti_{0,965}Co_{0,035}O_2$ с использованием $K\alpha_{1,2}$ спектров кобальта.

Научная новизна:

1. Впервые получены спектры поглощения на L_3 -крае молибдена в высоком энергетическом разрешении.
2. Впервые экспериментально наблюдалось расщепление кристаллическим полем лигандов незанятых 4d состояний молибдена. Установлена связь формы второго пика расщепленной белой линии в соединениях с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением атомов Мо с формой полиэдра лигандов. Впервые продемонстрировано, что интенсивности и форма спектральных особенностей, следующих за белой линией, предоставляют информацию о радиальном упорядочении атомов вокруг поглощающего центра; установлено, что изменения формы и положения этих особенностей относительно эталонного соединения могут служить индикатором замещения лигандов вокруг поглощающего атома.
3. Впервые рассчитаны плотности электронных состояний и соответствующие им спектры поглощения на L_3 крае молибдена, находящиеся в количественном согласии с экспериментальными спектрами, для соединений MoS_2 , MoO_2 , $CaMoO_4$, а также для металлического молибдена. Показано, что учет потенциала остовой дырки в *ab initio* расчетах является необходимым условием для получения хорошего согласия с экспериментом. Впервые продемонстрировано, что заселенность 4d орбиталей молибдена влияет на величину расщепления данных орбиталей в кристаллическом поле.

4. Впервые показано, что относительное влияние эффекта переноса заряда с р орбиталей кислорода на d орбитали железа в положительном потенциале остовной дырки на ширину $K\alpha_1$ линии и форму $K\beta_{1,3}$ спектра одинаково.
5. Впервые продемонстрировано, что с помощью $K\alpha_{1,2}$ рентгеновских эмиссионных спектров могут быть получены точные (в пределах $\pm 0,08 \mu_B$) величины локальных спиновых моментов на атомах железа в металлических сплавах. Продемонстрированы преимущества применения данных спектров по сравнению с $K\beta_{1,3}$ спектрами.
6. Впервые установлено, что магнитные моменты на атомах железа в сплавах Гейслера Fe_2MeAl (где $Me=V...Ni$) имеют локализованный характер.
7. С помощью $K\alpha_{1,2}$ рентгеновских эмиссионных спектров получено независимое подтверждение уменьшения магнитного момента на атомах кобальта в соединении $Ti_{0,965}Co_{0,035}O_2$ после восстановительного отжига.

Теоретическая и практическая значимость. Выявленные закономерности изменения спектров поглощения молибдена на L_3 -крае, снятых с высоким энергетическим разрешением, в зависимости от геометрии локального окружения, состояния окисления и радиального упорядочения атомов вокруг поглощающего атома предоставляют исследователям ориентиры для аттестации состояния атомов молибдена в изучаемых соединениях. Кроме того, проведенные исследования будут служить исходной точкой для понимания свойств L_3 спектров других элементов 4d ряда. Проведенные расчеты электронной структуры и спектров поглощения, в особенности выявленное влияние потенциала остовной дырки и мультиплетных эффектов на форму получаемых спектров, а также числа электронов на 4d орбиталях на величину расщепления кристаллическим полем, необходимы для понимания физических эффектов, оказывающих влияние на форму спектров. Их также можно использовать в качестве отправной точки для расчета спектров других 4d элементов.

Опробованный и подтвержденный в данной диссертации на сплавах Гейслера способ исследования локальных спиновых моментов 3d элементов с помощью $K\alpha_{1,2}$ спектров может найти широкое применение для решения ряда физических задач. Обладая приблизительно на порядок большей интенсивностью, чем $K\beta_{1,3}$ линия, и в 40-50 раз большей, чем $K\beta'$ спутник, применение $K\alpha_{1,2}$ спектров

будет особенно полезно при изучении соединений с низким содержанием исследуемого элемента, а также для исследователей, работающих на лабораторных спектрометрах с источниками рентгеновского излучения низкой интенсивности. Поскольку, как показало исследование, ширина $K\alpha_1$ линии более чувствительна к изменениям локального спинового момента, чем форма $K\beta_{1,3}$ спектра, использование $K\alpha_{1,2}$ спектров также является весьма перспективным при исследовании соединений с небольшим относительным изменением локальных моментов.

Установленный локализованный характер магнитных моментов на атомах железа в сплавах Гейслера Fe_2MeAl (где $Me=Ti...Ni$) позволит установить взаимодействия, ответственные за формирование магнитного порядка в данном семействе сплавов, а также получать в будущем материалы с заданными свойствами на их основе.

Методология и методы исследования. Спектры рентгеновского поглощения на L_3 -крае молибдена были получены на TEXS спектрометре, установленном на экспериментальной станции ID26 синхротрона ESRF (г. Гренобль, Франция); спектры были измерены при энергии, соответствующей максимуму $L\alpha_1$ линии, с применением кристаллов-анализаторов, изогнутых по методу Йоганссона. Тонко измельченные порошки исследуемых соединений были смешаны с порошками нитрида бора в пропорции 1:1 и спрессованы в таблетки диаметром 13 мм.

$K\alpha_{1,2}$ спектры сплавов Гейслера, эталонных соединений, модельных оксидов, и образцов соединения $Ti_{0,965}Co_{0,035}O_2$, были измерены при комнатной температуре на лабораторном спектрометре в дисперсионной геометрии с применением кристаллов-анализаторов, изогнутых по методу Йоганна. $K\alpha_{1,2}$ спектры сплавов Гейслера при 10 К были измерены на экспериментальной станции ID20 синхротрона ESRF. Образцы представляли собой либо шлифованные металлические поверхности, либо порошки, нанесенные на медную подложку.

Расчеты электронной структуры и L_3 спектров поглощения соединений на основе молибдена были проведены в рамках теории функционала плотности в пакетах Wien2k⁴ (по методу линейаризованных присоединенных плоских волн) и

⁴WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids / P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. Madsen, L. D. Marks // Journal of Chemical Physics. — 2020. — V. 152, N. 7. — P. 074101.

FDMNES⁵ (методом функций Грина). При расчетах в пакете Wien2k для учета обменно-корреляционных эффектов использовался PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) функционал.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Сдвиг края поглощения спектров, измеренных с высоким энергетическим разрешением на L₃-крае Мо, демонстрирует квадратичную зависимость от номинальной степени окисления атомов Мо в исследованных соединениях. С помощью данных спектров можно оценить симметричность полиэдра лигандов, радиальное упорядочение атомов вокруг поглощающего центра, а также разделить (в отдельных случаях) вклады от углов и длины связей в асимметричность полиэдра лигандов.
2. Спектры поглощения, рассчитанные в одноэлектронном приближении, находятся в количественном согласии с экспериментом. *Ab initio* расчеты электронной структуры и спектров поглощения для соединений MoS₂, MoO₂ и CaMoO₄ выявляют существенное влияние остовой дырки и, в меньшей степени, многоэлектронных эффектов на получаемые в эксперименте спектры поглощения. Заселенность 4d оболочки атомов молибдена влияет на величину расщепления белой линии молибдена в кристаллическом поле лигандов в соединении CaMoO₄.
3. Kα_{1,2} и Kβ_{1,3} спектры одинаково чувствительны к переносу заряда с р орбиталей кислорода на d орбитали железа в положительном потенциале остовой дырки в оксидах железа.
4. Сравнительный анализ способов определения величин локальных спиновых моментов, основанных на анализе ширины Kα₁ линии и формы Kβ_{1,3} спектра, выявляет экспериментальные и методологические преимущества применения Kα_{1,2} спектров.
5. С помощью Kα_{1,2} спектров можно получить точные (в пределах ±0,08 μ_B) значения локальных спиновых моментов атомов железа в металлических сплавах.
6. Локальные спиновые моменты атомов железа в сплавах Fe₂MeAl (где Me=V...Ni) не зависят от температуры, что говорит о схожести данных сплавов с соединениями с пространственно-локализованными носителями магнитного момента.

⁵Bunau, O. Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations / O. Bunau, Y. Joly // Journal of Physics Condensed Matter. — 2009. — V. 21, N. 34. — P. 345501.

7. Восстановительный отжиг приводит к уменьшению магнитного момента атомов кобальта в соединении $Ti_{0,965}Co_{0,035}O_2$.

Достоверность полученных результатов обеспечивается физической и технической корректностью алгоритмов, используемых при настройке спектрометров, надежной аттестацией образцов, хорошей воспроизводимостью и внутренней непротиворечивостью результатов работы, согласием с экспериментальными результатами, полученными в предыдущих исследованиях, а также корректностью выбранных приближений при проведении теоретических расчетов.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на: научной сессии ИФМ УрО РАН 2015, г. Екатеринбург, 2015; Международной конференции “ESRF User Meeting 2016”, г. Гренобль, 2016; Международной конференции XAFS-2018 “17 international conference on X-ray absorption fine structure”, г. Краков, 2018; Международной конференции “EBS workshop on X-ray Emission Spectroscopy”, г. Гренобль, 2019.

Соответствие паспорту специальности. Содержание диссертации соответствует пункту 2 “Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные, и квантовые системы” и пункту 6 “Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами” паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Личный вклад. Автор диссертации лично поставил цели и задачи исследования спектров рентгеновского поглощения с высоким энергетическим разрешением на L_3 -крае молибдена и $K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_{1,3}$ рентгеновских эмиссионных спектров железа в эталонных соединениях и сплавах Гейслера. L_3 спектры поглощения были измерены совместно с сотрудниками экспериментальной станции ID26 ESRF. Автор диссертации самостоятельно провел качественный анализ экспериментальных спектров поглощения и теоретические расчеты спектров и плотностей электронных состояний, представленных в работе. Соответствующая статья была написана автором диссертации самостоятельно, и впоследствии была отредактирована P. Glatzel. $K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_{1,3}$ спектры железа в эталонных соединениях и сплавах Гейслера были измерены и проинтерпретированы автором самостоятельно, также самостоятельно была написана посвященная данным

спектрам статья. Автор диссертации самостоятельно измерил $K\alpha_{1,2}$ спектры кобальта в соединениях CoO и $\text{Ti}_{0,965}\text{Co}_{0,035}\text{O}_2$, принимал участие в обсуждении результатов работы и написал соответствующий раздел статьи. Автор активно участвовал во всех этапах ввода 11-кристального рентгеновского эмиссионного спектрометра TEXS в эксплуатацию, в характеристике эксплуатационных свойств спектрометра, в подготовке материала и написании посвященной спектрометру статьи.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 работ, из которых 4 работы опубликованы в рецензируемых журналах, входящих в Перечень ВАК, и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируются цель и задачи работы, а также положения, выносимые на защиту, излагается научная новизна и практическая значимость представляемой работы, обосновывается достоверность полученных результатов, и описывается личный вклад автора диссертации.

В **первой главе** приведен обзор основных экспериментальных методов получения XAS спектров, а также дается детальное описание метода получения спектров с высоким энергетическим разрешением HERFD, использованного в настоящей работе для получения XAS спектров на L_3 -крае молибдена. Далее приводится обзор работ, посвященных исследованиям XAS спектров на L_3 -крае молибдена. В заключение главы представлены основы метода рентгеновских эмиссионных спектров основных уровней для определения локальных спиновых моментов 3d элементов и обзор наиболее значимых работ в этой области.

Во **второй главе** приводятся L_3 HERFD-XAS спектры молибдена, полученные для эталонных соединений, выявляются возможности полуквантового анализа данных спектров для определения степени окисления ионов молибдена, оценки симметричности полиэдра лигандов и радиального упорядочения атомов вокруг поглощающего центра. Также в этой главе представлены результаты численного моделирования полученных экспериментальных спектров для избранных соединений молибдена.

Экспериментальные спектры поглощения приведены на рисунке 1 в порядке возрастания сдвига края поглощения относительно металлического

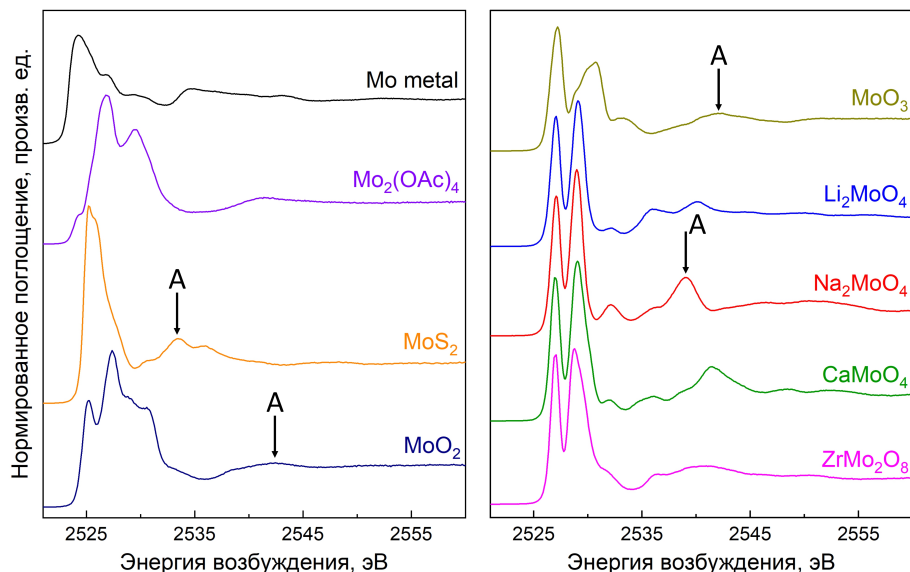


Рисунок 1 — Экспериментальные L_3 HERFD-XAS спектры молибдена в эталонных соединениях в порядке возрастания сдвига края поглощения относительно металлического молибдена, сверху вниз, слева направо.

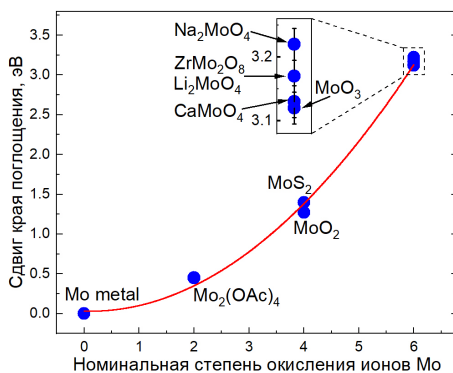


Рисунок 2 — Зависимость относительного расположения края поглощения от номинальной степени окисления ионов Мо в исследованных соединениях. Красная линия показывает параболическую аппроксимацию для экспериментальных точек.

молибдена. Графически зависимость сдвига края поглощения от номинальной степени окисления представлена на рисунке 2. Установлено, что полученная

экспериментальная зависимость лучше всего описывается параболой. Ранее квадратичная зависимость сдвига края поглощения от степени окисления ионов Мо была получена теоретически⁶, однако до сих пор не находила экспериментального подтверждения вследствие высокого уровня фонового сигнала, который практически отсутствует в методе HERFD. На вставке на рисунке 2 показаны соединения с номинальной степенью окисления 6+; в этих соединениях атомы Мо находятся в окружении либо 4, либо 6 атомов кислорода. Поскольку в пределах экспериментальной погрешности сдвиг края поглощения в этих соединениях одинаков, делается вывод, что сдвиг края поглощения не зависит от симметрии локального окружения.

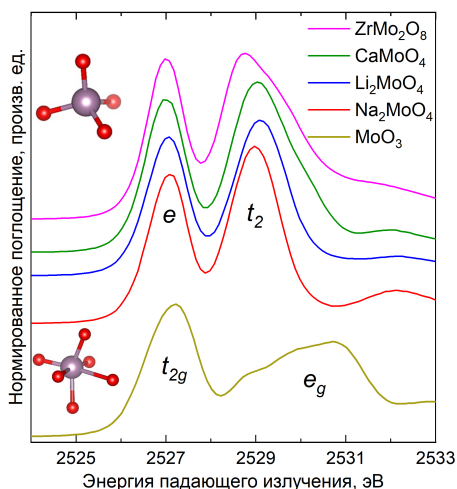


Рисунок 3 — Белые линии L_3 HERFD спектров поглощения соединений с ионами Mo^{6+} в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении атомов кислорода.

Главной особенностью L_3 спектров поглощения молибдена является белая линия (часть спектра поглощения с максимальной амплитудой последнего), которая часто расщеплена на 2 пика в результате действия кристаллического поля лигандов на 4d орбитали атомов Мо. В соединениях на основе Na, Li, Ca и Zr атомы Мо находятся в окружении 4 атомов кислорода, при этом параметры кислородных тетраэдров различны в каждом из соединений (см. таблицу 1). На рисунке 3 представлены белые линии данных соединений. Из рисунка видно,

⁶Differences between L_3 and L_2 x-ray absorption spectra of transition metal compounds / F. M. De Groot, Z. W. Hu, M. F. Lopez, G. Kaindl, F. Guillot, M. Tronc // The Journal of Chemical Physics. — 1994. — V. 101, N. 8. — P. 6570—6576.

Таблица 1 — Параметры пиков в соединениях с расщепленными белыми линиями; Г – ширина, ИА – индекс асимметрии пика.

Соединение	О-Мо-О min и max углы, град.	Мо-О длины связей, Å	$t_2 (t_{2g})$		$e (e_g)$	
			Г, эВ	ИА	Г, эВ	ИА
ZrMo ₂ O ₈	106.8, 112.3	1.676, 1.733, 1.808, 1.813	2.00	1.95	1.02	1.08
CaMoO ₄	106.8, 115	4×1.775	1.72	1.44	1.09	1.0
Li ₂ MoO ₄	107.2, 111.7	1.76, 1.763, 1.765, 1.77	1.43	1.06	1.10	-1.04
Na ₂ MoO ₄	4×109.47	4×1.771	1.36	1.00	1.08	-1.04
MoO ₃	76.3, 103.8	1.671, 1.734, 2×1.948, 2.251, 2.332	1.38	-1.24	3.25	-2.41

что при понижении симметрии кислородного тетраэдра значительно меняется ширина и степень асимметрии пика, соответствующего возбуждению электронов в свободные состояния t_2 симметрии, тогда как форма e пика остается практически неизменной. Данное различие в поведении пиков обусловлено большим перекрытием t_2 орбиталей с $2p$ орбиталями кислорода. В соединении MoO₃ атомы Мо находятся в искаженном октаэдрическом окружении, и в данном случае орбитали e_g симметрии имеют большее перекрытие с p орбиталями кислорода, что обуславливает большую ширину и сложную форму e_g пика белой линии. Из приведенных наблюдений можно сделать вывод, что форма второго пика белой линии позволяет оценивать симметричность полиэдра лигандов.

Ранее было сделано предположение, что интенсивность пика А, отмеченного стрелками для отдельных спектров на рисунке 1, отражает разброс длин связей Мо-лиганд: чем он больше, тем ниже интенсивность пика⁷. В нашей работе этому предположению не было найдено подтверждения. Как показали расчеты, проведенные в пакете FDMNES, форма и интенсивность данного пика являются результатом рассеяния возбужденного электрона от множества координационных сфер. При этом, согласно результатам расчетов, чем лучше упорядочены атомы по координационным сферам вокруг поглощающего центра в радиусе ≈ 10 Å, тем выше интенсивность данного пика.

Хотя интенсивность пика А напрямую не связана с разбросом длин связей Мо-лиганд, в соединениях, в которых эти связи равны друг другу (например,

⁷New structural insights into the iron-molybdenum cofactor from Azotobacter vinelandii nitrogenase through sulfur K and molybdenum L x-ray absorption edge studie / B. Hedman, P. Frank, S. F. Gheller, A. L. Roe, W. E. Newton, K. O. Hodgson // Journal of the American Chemical Society. — 1988. — V. 110, N. 12. — P. 3798.

в соединениях на основе Ca и Na, см. таблицу 1), атомы вокруг центрального атома Mo хорошо упорядочены по координационным сферам, что приводит к высокой интенсивности пика А. Таким образом, в соединениях с асимметричным вторым пиком белой линии качественный анализ интенсивности пика А позволяет оценивать вклад от длин связей в асимметрию полиэдра лигандов.

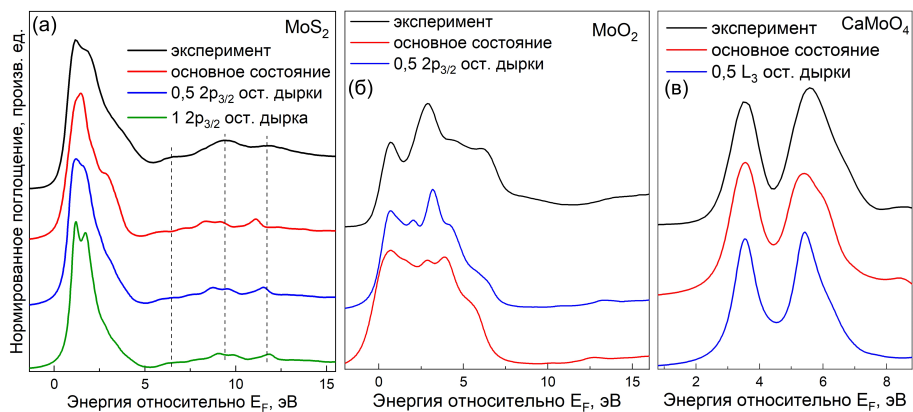


Рисунок 4 — Экспериментальные и рассчитанные L_3 спектры поглощения отдельных соединений.

Результаты *ab initio* расчетов спектров поглощения в пакете Wien2k приведены на рисунке 4. Как показали расчеты, наилучшее согласие между экспериментом и теорией достигается при включении в расчет половины дырки в $2p_{3/2}$ уровне для всех рассчитанных соединений. Включение в расчет половины остовой дырки улучшает форму белой линии спектра, а также расстояние между белой линией и спектральными особенностями, следующими за ней, как показано на рисунке 4(а). Схожие результаты были получены для соединений MoO_2 и $CaMoO_4$ (рисунки 4(б) и (в)). Можно сделать вывод, что L_3 спектры поглощения молибдена хорошо описываются в одноэлектронном приближении, а присутствие нескомпенсированного потенциала остовой дырки в расчетах является необходимым условием для получения количественного согласия с экспериментом.

Из рисунка 4 следует, что правая (высокоэнергетическая) часть рассчитанных белых линий имеет заниженную интенсивность по сравнению с экспериментальными спектрами. Это проявление многоэлектронных эффектов, которые не учитываются в одноэлектронном приближении. Как показали расчеты (см. сноску 6), многоэлектронные эффекты на $L_{2,3}$ краях молибдена проявляются

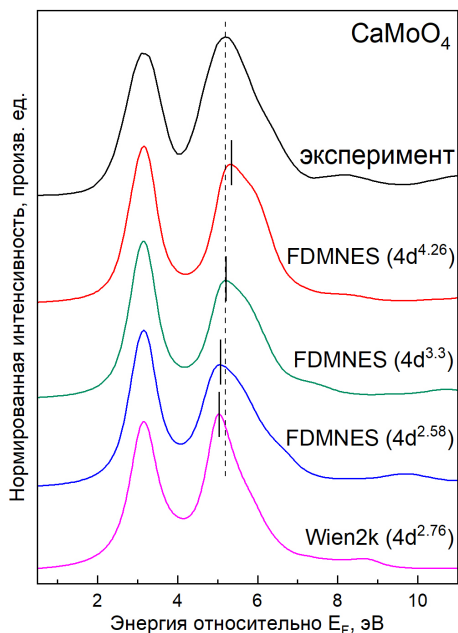


Рисунок 5 — Экспериментальная и рассчитанные белые линии L_3 HERFD спектров соединения CaMoO_4 , соответствующие различным заселенностям 4d орбиталей (показаны в скобках над каждым спектром).

в переносе спектрального веса (интенсивности) с e на t_2 пики в тетраэдрическом окружении, либо с t_{2g} на e_g пики в октаэдрическом окружении, то есть всегда с левой части белой линии на ее правую часть. Также можно отметить заниженную в расчетах ширину белых линий. Тем не менее можно утверждать, что спектры, полученные в одноэлектронном приближении, позволяют правильно интерпретировать все особенности экспериментальных спектров, если пренебречь различием в интенсивностях и ширине получаемых белых линий.

Можно заметить, что величина расщепления белой линии CaMoO_4 , полученной в расчете, меньше экспериментально наблюдаемой (рисунок 4(в)). Данное рассогласование не может быть объяснено многоэлектронными эффектами. Расчеты в пакете FDMNES (рисунок 5) показывают, что величина расщепления белой линии зависит от заселенности 4d оболочки молибдена. Таким образом, можно сделать вывод, что вероятной причиной меньшего по сравнению с экспериментальным расщеплением белой линии в расчетах является недооценка заселенности 4d орбиталей пакетом Wien2k.

В третьей главе приведены результаты исследования относительной чувствительности $K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_{1,3}$ спектров к эффекту переноса заряда с 2p орбиталей кислорода на 3d орбитали железа в оксидах, продемонстрирована возможность получения с помощью $K\alpha_1$ линии точных величин локальных спиновых моментов (ЛСМ) в металлических сплавах железа, делается вывод о характере ЛСМ железа с точки зрения их локализованности, и приводятся результаты исследования ЛСМ атомов кобальта в нанопорошках $TiO_2:Co$ до и после восстановительной термообработки в вакууме.

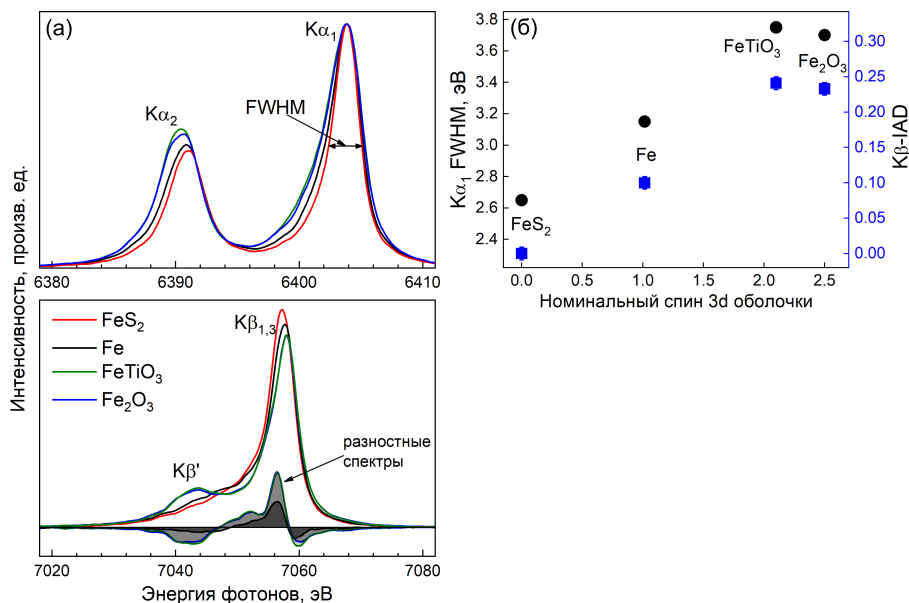


Рисунок 6 — Рентгеновские эмиссионные спектры исследованных соединений. (а) Вверху: $K\alpha_{1,2}$ спектры. Внизу: $K\beta_{1,3}$ спектры; все разностные спектры были получены относительно FeS_2 . (б) Полученные значения FWHM и IAD как функции номинального спина 3d оболочки.

Для определения относительной чувствительности ширины $K\alpha_1$ линии и $K\beta_{1,3}$ к эффекту переноса заряда с 2p орбиталей кислорода на 3d орбитали железа были выбраны соединения α - Fe_2O_3 и $FeTiO_3$. В качестве образца низкоспинового железа 2+ ($\mu_{Fe} = 0$) был выбран дисульфид железа FeS_2 . Также для дополнительной точки на графике было выбрано металлическое железо. Результаты для $K\beta_{1,3}$

спектров были получены по методу IAD⁸, для $K\alpha_1$ линии – путем измерения FWHM⁹. Теория предполагает, что изменения ширины $K\alpha_1$ линии и формы $K\beta_{1,3}$ спектров (вычисленных по методу IAD) прямо пропорциональны изменениям спинового момента 3d оболочки. Полученные спектры представлены на рисунке 6(а), результаты, полученные с помощью FWHM- $K\alpha_1$ и IAD- $K\beta_{1,3}$ подходов, – на рисунке 6(б). Полученные результаты говорят о том, что и изменения формы $K\beta_{1,3}$ спектров, и изменения ширины $K\alpha_1$ линии, пропорциональные изменению спинового момента 3d оболочки, одинаковы для соединений с переносом заряда. Это означает, что $K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_{1,3}$ спектры одинаково чувствительны к эффекту переноса заряда, и что $K\alpha_{1,2}$ спектры можно использовать для решения тех же задач, для решения которых в настоящее время применяются $K\beta_{1,3}$ спектры.

В процессе работы со спектрами были выявлены следующие экспериментальные и методологические преимущества применения $K\alpha_{1,2}$ спектров:

1. Существенная экономия экспериментального времени (для набора статистически достоверного числа импульсов в случае $K\alpha_{1,2}$ спектров требовались часы, для $K\beta_{1,3}$ спектров – дни).
2. Большая (на 50%) чувствительность ширины $K\alpha_1$ линии к изменению ЛСМ 3d оболочки по сравнению с формой $K\beta_{1,3}$ спектров.
3. Меньшая экспериментальная погрешность определения ЛСМ.
4. Методологическая простота извлечения величины ЛСМ по сравнению с $K\beta_{1,3}$ спектрами.

Для изучения возможности получения точных величин спиновых моментов железа в металлических соединениях с использованием $K\alpha_1$ линии были выбраны сплавы Гейслера (СГ) Fe_2MeAl ($Me=V...Ni$) по следующим причинам:

1. Межатомные связи в данных соединениях имеют металлический характер, поэтому разумно ожидать, что подвижные делокализованные 3d и 4s,p электроны будут эффективно экранировать положительный потенциал остальной дырки, и эффективное число электронов 3d оболочки не будет (существенно) отличаться от номинального.

⁸Integral absolute differences – интегральные абсолютные разности, см. [Probing the 3d Spin Momentum with X-ray Emission Spectroscopy: The Case of Molecular-Spin Transitions / G. Vanko, T. Neisius, G. Molnar, F. Renz, S. Karpati, A. Shukla, F. M. F. de Groot // The Journal of Physical Chemistry B. — 2006. — V. 110, N. 24. — P. 11647].

⁹Full width at half-maximum – ширина на половине высоты.

2. Все соединения в данном ряду имеют одинаковую кристаллическую структуру $L2_1$, что позволяет избежать (возможного) влияния различия структурных свойств на величину ЛСМ атомов железа.
3. Магнитные моменты на атомах железа в данном семействе СГ широко исследованы при помощи различных методов, что позволит установить корректность FWHM- $K\alpha_1$ подхода сравнением с ранее полученными величинами.
4. Количество образцов достаточно для того, чтобы сделать статистически надежный вывод о применимости FWHM- $K\alpha_1$ подхода.

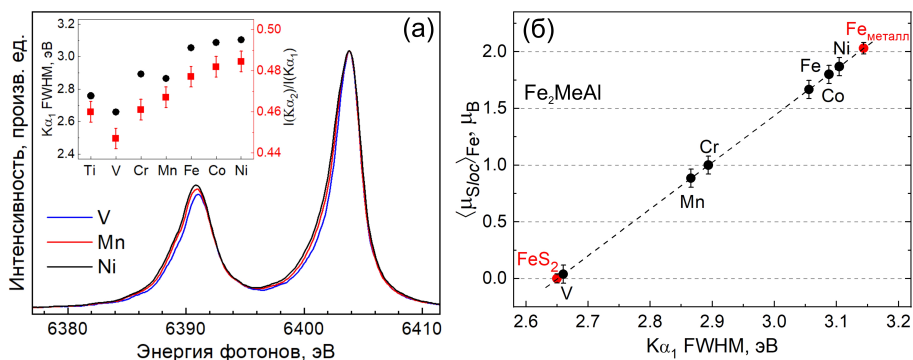


Рисунок 7 — (а) $K\alpha_{1,2}$ спектры железа в избранных сплавах Гейслера Fe_2MeAl . (б) Локальные моменты атомов Fe, полученные из $K\alpha_1$ FWHM, в сплавах Гейслера Fe_2MeAl .

В качестве эталонных соединений, связывающих изменения ширины $K\alpha_1$ линии с изменением магнитного момента, были взяты FeS_2 ($\mu_{Fe}=0$) и металлическое железо ($\mu_{Fe}=2,03 \mu_B$). $K\alpha_{1,2}$ спектры некоторых сплавов приведены на рисунке 7(а). FWHM всех $K\alpha_1$ линий были измерены и переведены в значения ЛСМ μ_{Sloc} атомов Fe (рисунок 7(б)). Поскольку данным методом определяется средневзвешенная по всем позициям железа в решетке величина ЛСМ, ось ординат на рисунке 7(б) маркирована как $\langle \mu_{Sloc} \rangle_{Fe}$. Численные значения результирующих ЛСМ приведены в таблице 2 вместе с другой информацией о магнитных свойствах исследуемых СГ.

Для корректного сравнения полученных величин ЛСМ железа с величинами, полученными другими методами, необходимо, чтобы измерения проводились при одной и той же температуре. Величины $\langle \mu \rangle_{Fe}$, измеренные при комнатной

Таблица 2 — Магнитные характеристики сплавов Гейслера Fe₂MeAl: расчетные μ_{calc} и экспериментальные μ_{exp} величины магнитных моментов насыщения, средние значения локальных спиновых моментов атомов Fe, полученные в предыдущих работах $\langle\mu\rangle_{Fe}$ и в данной работе $\langle\mu_{Sloc}\rangle_{Fe}$.

Me	$\mu_{calc}, \mu_B/f.u.$	$\mu_{exp}, \mu_B/f.u.$	$\langle\mu\rangle_{Fe}, \mu_B$	$\langle\mu_{Sloc}\rangle_{Fe}, \mu_B (0.08)$
V	0,0	0,12	0,06	0,04
Cr	1,0	1,78	0,95-1	1,0
Mn	2,05	1,3-1,8	0,82	0,88
Fe	6-6,7	5,3-5,6	1,66 (0,12) 1,73 (0,1)	1,67
Co	5,7	4,81	1,95	1,80
Ni	4,25	4,35	1,8-1,95	1,87

температуре, доступны для сплавов с Me=(Fe,Co); для сплавов с Me=(V,Mn) измерения проводили при низких (4 К и 20 К, соответственно) температурах; для сплавов с Me=(Cr,Ni) данные по измерениям ЛСМ атомов железа отсутствуют, однако есть величины, полученные с помощью *ab initio* расчетов. Для измерений ЛСМ при низких температурах были выбраны сплавы с Me=(Cr,Mn,Ni). По результатам эксперимента не было выявлено изменений FWHM $K\alpha_1$ линии, что говорит об отсутствии температурной зависимости ЛСМ атомов железа в исследованных сплавах, то есть величины ЛСМ, полученные при комнатной температуре, можно сравнивать с величинами, полученными при других температурах. Как следует из таблицы 2, величины ЛСМ атомов Fe в пределах экспериментальной погрешности находятся в согласии с величинами, полученными другими методами; исходя из этого можно сделать вывод, что с помощью $K\alpha_1$ линии можно получать точные (в пределах экспериментальной погрешности) величины спиновых моментов атомов железа в металлических сплавах.

Другой вывод, который можно сделать по результатам исследования СГ, связан с характером магнитных моментов на атомах железа. Согласно теории, предложенной Т. Морию для единого описания свойств магнетиков с локализованными магнитными моментами и зонных магнетиков, главным отличием между ними является сильная зависимость магнитных моментов от температуры в последних, тогда как в пределе полностью локализованных моментов зависимость от температуры отсутствует¹⁰. Для соединения Fe₂CoAl одинаковые

¹⁰Moriya, T. Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism. V. 56 / T. Moriya. — Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985. — (Springer Series in Solid-State Sciences).

значения магнитного момента на формульную единицу были получены из кривых намагниченности при 4.2 К для образца, исследованного в данной работе, и при комнатной температуре¹¹. Независимость магнитного момента от температуры для соединений Fe_2MeAl с $\text{Me}=(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni})$ была продемонстрирована выше с использованием FWHM- $K\alpha_1$ подхода. Измеренный магнитометрическим методом при температуре жидкого гелия магнитный момент на атоме железа в Fe_2VAl также совпадает с моментом, полученным при комнатной температуре с помощью FWHM $K\alpha_1$. Поскольку в исследованном семействе сплавов Гейслера магнитные моменты на атомах железа не зависят от температуры, можно утверждать, что они имеют локализованный характер в соответствии с критериями, предложенными Т. Могіа.

Нанокристаллические частицы $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0,045$), были получены гидротермальным методом и имели структуру анатаза. Размер частиц составлял 60-80 нм в длину и 20-25 нм в ширину. Фотоэмиссионные спектры и спектры поглощения, полученные на $L_{2,3}$ -крае кобальта и чувствительные к поверхностным состояниям, показали наличие кобальта в состоянии 2+ в тетраэдрическом окружении кислорода до и после отжига. Чувствительные к объемным свойствам образцов спектры поглощения, полученные на К-крае кобальта, показали формирование металлического кобальта¹². Методом трансмиссионной электронной спектроскопии было установлено увеличение концентрации кобальта на поверхности наночастиц до и после отжига. Магнитометрические измерения показали, что до отжига в образцах с $0,015 \leq x \leq 0,045$ наблюдается парамагнитное состояние с магнитным моментом на атомах Со равным $3 \mu_B$. После отжига измерения показали формирование ферромагнитного порядка. Рассчитанный на 1 атом Со магнитный момент в предположении, что все атомы кобальта вовлечены в формирование спонтанного магнитного момента, уменьшается с 1,7 до $1 \mu_B$ с ростом содержания кобальта с 0,015 до 0,045.

Для подтверждения того, что уменьшение величины магнитного момента насыщения в образцах $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ после отжига наночастиц связано с уменьшением магнитного момента именно на атомах кобальта, было решено провести

¹¹Mössbauer and magnetic studies of $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{Al}$ / K. Szymanski, M. Biernacka, L. Dobrzynski, K. Perzynska, K. Recko, D. Satula, J. Waliszewski, P. Zaleski // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2000. — V. 210, N. 1—3. — P. 150.

¹²X-ray Diffraction and X-ray Spectroscopy Studies of Cobalt-Doped Anatase $\text{TiO}_2:\text{Co}$ Nanopowders / V. V. Mesilov, V. R. Galakhov, A. F. Gubkin, E. A. Sherstobitova, G. S. Zakharova, M. A. Uimin, A. Y. Yermakov, K. O. Kvashnina, D. A. Smirnov // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2017. — V. 121, N. 43. — P. 24235.

независимое исследование элемент-селективным методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии внутренних уровней.

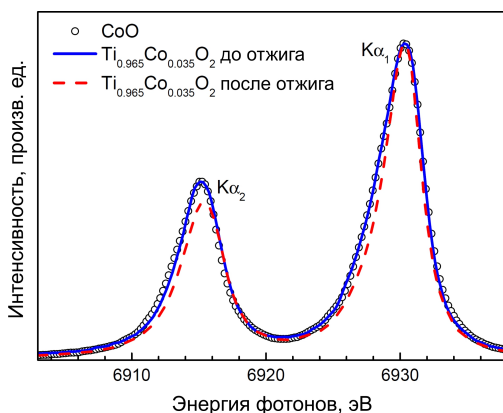


Рисунок 8 — Co Kα_{1,2} спектры нанопорошков состава Ti_{0,965}Co_{0,035}O₂ в исходном состоянии и после отжига при 1000 К в течение 30 мин. Для сравнения показан спектр CoO.

Спектры кобальта в образцах состава Ti_{0,965}Co_{0,035}O₂ до и после восстановительного отжига представлены на рисунке 8. Спектр неотожженного образца совпадает со спектром CoO массивного образца. Данный результат находится в согласии с присутствием ионов Co²⁺ с локальным спиновым моментом S=3/2 в матрице TiO₂. В отожженном образце наблюдается существенное уменьшение ширины Kα₁ и Kα₂ линий, что предполагает соответствующее уменьшение среднего магнитного момента на атомах Co. Данный результат подтверждает снижение магнитного момента на атомах кобальта после отжига нанопорошков, полученное из магнитометрических измерений.

В приложениях А-Б приводятся описание спектрометра TEXS, его конструктивные и функциональные особенности. Автор данной диссертационной работы принимал непосредственное участие во всех этапах настройки и ввода в эксплуатацию спектрометра TEXS (на данном спектрометре были получены L₃ HERFD-XAS спектры молибдена, представленные в главе 2 данной диссертации). В приложении В приводится математический алгоритм настройки

кристаллов-анализаторов спектрометра TEXS, разработанный автором диссертации. В **приложении Г** поясняются параметры расчетов, использованные в п. **2.1.3** диссертационной работы.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Получены HERFD-XANES спектры на L_3 -крае молибдена в эталонных соединениях. Путем анализа RIXS-плоскостей показано, что данные спектры соответствуют истинному коэффициенту поглощения $\mu(E)$. Установлено, что сдвиг края поглощения как функция номинальной степени окисления имеет параболический характер и не зависит от симметрии локального окружения. Показано, что качественный анализ данных спектров позволяет оценить симметричность полиэдра лигандов и радиальное упорядочение атомов вокруг поглощающего центра, а также позволяет разделить, в определенных случаях, вклады от углов и длин связей в асимметричность полиэдра лигандов.
2. Показано, что L_3 XANES спектры молибдена в различных соединениях, рассчитанные в одноэлектронном приближении, хорошо согласуются с экспериментальными, хотя ширины линий и величины расщепления 4d орбиталей могут недооцениваться в расчетах. Установлено, что мультиплетные (многоэлектронные) эффекты проявляются в заниженной интенсивности высокоэнергетической части рассчитанной белой линии, однако их влияние на результирующую форму спектров не так существенно, как влияние потенциала остовой дырки, которую необходимо включать в расчетах для получения хорошего согласия с экспериментом. Показано, что заселенность 4d оболочки существенно влияет на величину расщепления белой линии кристаллическим полем.
3. Продемонстрировано, что $K\alpha_1$ и $K\beta_{1,3}$ спектры оксидов железа одинаково чувствительны к переносу заряда с p орбиталей кислорода на d орбитали железа в положительном потенциале остовой дырки.
4. Установлено, что применение $K\alpha_{1,2}$ спектров для исследования спиновых моментов 3d элементов обладает рядом экспериментальных и методологических преимуществ по сравнению с $K\beta_{1,3}$ спектрами.
5. Показано, что с помощью $K\alpha_{1,2}$ спектров можно получить точные (в пределах $\pm 0,08 \mu_B$) значения локальных спиновых моментов атомов железа в металлических сплавах.

6. Установлено, что спиновые моменты атомов железа в сплавах Гейслера Fe_2MeAl (где $\text{Me}=\text{V}\dots\text{Ni}$) не зависят от температуры, что говорит об их локализованном характере.
7. С помощью $K\alpha_{1,2}$ спектров установлено, что магнитный момент атомов Co в соединении $\text{Ti}_{0,965}\text{Co}_{0,035}\text{O}_2$ уменьшается после восстановительного отжига при 1000 °C.

Публикации автора по теме диссертации

A1. Local moments and electronic correlations in Fe-based Heusler alloys: $K\alpha$ x-ray emission spectra measurements [Текст] / A. Svyazhin, E. Kurmaev, E. Shreder, S. Shamin, C. J. Sahle // Journal of Alloys and Compounds. — 2016. — V. 679. — P. 268—276.

A2. Surface Magnetism of Cobalt-Doped Anatase TiO_2 Nanopowders [Текст] / A. Y. Yermakov, G. S. Zakharova, M. A. Uimin, M. V. Kuznetsov, L. S. Molochnikov, S. F. Konev, A. S. Konev, A. S. Minin, V. V. Mesilov, V. R. Galakhov, A. S. Volegov, A. V. Korolyov, A. F. Gubkin, A. M. Murzakayev, A. D. Svyazhin, K. V. Melanin // The Journal of Physical Chemistry C. — 2016. — V. 120, № 50. — P. 28857—28866.

A3. TEXS: in-vacuum tender X-ray emission spectrometer with 11 Johansson crystal analyzers [Текст] / M. Rovezzi, A. Harris, B. Detlefs, T. Bohdan, A. Svyazhin, A. Santambrogio, D. Degler, R. Baran, B. Reynier, P. Noguera Crespo, C. Heyman, H. P. Van Der Kleij, P. Van Vaerenbergh, P. Marion, H. Vitoux, C. Lapras, R. Verbeni, M. M. Kocsis, A. Manceau, P. Glatzel // Journal of synchrotron radiation. — 2020. — V. 27, № 3. — P. 813—826.

A4. Chemical Information in the L_3 X-ray Absorption Spectra of Molybdenum Compounds by High-Energy-Resolution Detection and Density Functional Theory [Текст] / A. Svyazhin, V. Nalbandyan, M. Rovezzi, A. Chumakova, B. Detlefs, A. A. Guda, A. Santambrogio, A. Manceau, P. Glatzel // Inorganic Chemistry. — 2022. — V. 61, № 2. — P. 869—881.

A5. TEXS: high-efficiency in-vacuum tender x-ray emission spectrometer based on 11 cylindrically bent Johansson crystal analyzers [Текст] / Rovezzi M., Detlefs B., Bohdan T., Svyazhin A., Kocsis M. M., Manceau A., Glatzel P. // 17 international conference on x-ray absorption fine structure XAFS2018, Krakow, Poland. Bulletin of the polish synchrotron radiation society. — 2018. — V. 17, № 1-2. — P. 15.

A6. TEXTS: in-vacuum tender X-ray emission spectrometer based on eleven Johansson crystal analysers [Текст] / M. Rovezzi, B. Detlefs, T. Bohdan, A. Sviashin, D. Degler, C. Lapras, R. Verbeni, M. Kocsis, A. Manceau, P. Glatzel // EBS workshop on X-ray Emission Spectroscopy, ESRF, Grenoble, France. — 2019. — E-booklet: <https://www.esrf.fr/xes-workshop>

A7. Local coordination of molybdenum in crystalline compounds from high-energy resolution L₃-XANES: experiment and theory [Текст] / A. Svyazhin, V. Nalbandyan, R. Baran, A. Chumakova, B. Detlefs, A. Guda, M. Rovezzi, A. Santambrogio, A. Manceau, P. Glatzel // EBS workshop on X-ray Emission Spectroscopy, ESRF, Grenoble, France. — 2019. — E-booklet: <https://www.esrf.fr/xes-workshop>

Отпечатано на ризографе ИФМ УрО РАН тир. 100 экз. зак. № 57

Объем 1 печ. л. Формат 60×84 1/16

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18