

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Курмаев Эрнст Загидович

Екатеринбург — 2023

Оглавление

	Стр.
Введение	4
1 Литературный обзор	13
1.1 Метод регистрации рентгеновских спектров поглощения с высоким энергетическим разрешением	13
1.2 Исследование соединений молибдена методом $L_{2,3}$ XAS спектроскопии	19
1.3 Рентгеновская эмиссионная спектроскопия внутренних уровней как метод исследования локальных спиновых моментов атомов переходных 3d металлов	25
2 HERFD спектры поглощения, полученные на L_3-крае молибдена: эксперимент и компьютерное моделирование	33
2.1 Детали эксперимента и расчетов	33
2.1.1 Приготовление и аттестация образцов	33
2.1.2 Измерения рентгеновских спектров поглощения	34
2.1.3 <i>Ab initio</i> расчеты электронной структуры и спектров поглощения	36
2.2 Результаты и обсуждение	37
2.2.1 Полуколичественный анализ экспериментальных L_3 HERFD спектров поглощения молибдена	37
2.2.2 <i>Ab initio</i> расчеты электронной структуры и L_3 спектров поглощения молибдена с использованием пакета Wien2k	51
2.2.3 Расчеты L_3 спектров поглощения молибдена с использованием пакета FDMNES	57
2.3 Заключение к главе 2	61
3 Исследование локальных спиновых магнитных моментов с использованием $K\alpha_{1,2}$ рентгеновских эмиссионных спектров	63
3.1 Локальные спиновые магнитные моменты в сплавах Гейслера на основе железа	63
3.1.1 Детали эксперимента	63
3.1.2 Результаты и обсуждение	65

	Стр.
3.2 Исследование магнитных моментов атомов Co в нанопорошках TiO ₂ :Co	78
3.2.1 Измерения рентгеновских эмиссионных спектров	80
3.2.2 Результаты и обсуждение	80
3.3 Заключение к главе 3	81
Заключение	83
Список основных публикаций по теме диссертации	85
Словарь терминов	87
Список литературы	88
Приложение А TEXS – эмиссионный спектрометр для энергий рентгеновских фотонов 1,5-5 кэВ с одиннадцатью кристаллами-анализаторами, установленный на экспериментальной станции ID26 ESRF (г. Гренобль, Франция)	109
Приложение Б Рисунки, не вошедшие в приложение А	140
Приложение В Математический алгоритм настройки кристаллов-анализаторов относительно друг друга для спектрометра TEXS	145
Приложение Г Пояснения к параметрам расчетов, приведенных в пункте 2.1.3	149

Введение

Диапазон энергий рентгеновских лучей, находящийся в промежутке между мягким и жестким рентгеновским излучением (то есть в пределах 1,5-5 кэВ), принято называть промежуточным, или, в английской терминологии, “tender” диапазоном энергий. В нем лежат К-края поглощения легких элементов от Al до Ca. С помощью эмиссионных спектров валентных полос может быть изучена локальная электронная структура данных элементов, а с помощью эмиссионных спектров остовных уровней – их валентное состояние. Спектры поглощения, полученные на К-краях этих элементов, несут информацию об их зарядовом состоянии и локальном окружении. В данном диапазоне энергий также находятся L-края элементов 5-го ряда Периодической таблицы от Rb до I; спектры поглощения, полученные на этих краях, несут информацию о свободных 4d и 5s,p состояниях, принимающих активное участие в образовании химических связей с окружающими атомами. Элементы этого ряда находят широкое применение в катализе, устройствах накопления и преобразования энергии, и многих других отраслях науки и технологии. Наконец, в этом же диапазоне энергий находятся M₄- и M₅-края поглощения тяжелых элементов от Hf до Pu; эти элементы находят применение в науках об окружающей среде, катализе, химии и физике актинидов и др. Исследования в данном диапазоне энергий являются, таким образом, весьма востребованными со стороны всего научного сообщества. Однако до сих пор измерения спектров поглощения в данном диапазоне энергий проводились в режиме “на пропускание” либо в чатичном или полном выходе флюоресценции, то есть со стандартным спектральным разрешением, которое не позволяет выявлять множество важных особенностей на получаемых спектрах. Ни на одном из синхротронов в мире до 2018 г. не существовало стационарного спектрометра с общим доступом, способным измерять эмиссионные спектры в диапазоне энергий 1,5-5 кэВ. Это связано с тем, что такие спектрометры требуют условий работы в вакууме (поглощение рентгеновских лучей воздухом в данном диапазоне энергий весьма значительно), а кристаллы-анализаторы должны работать в широком диапазоне углов падения – от нормального до 30-35°, обладая хорошей разрешающей способностью на всех углах падения. Создание спектрометра, предназначенного для диапазона энергий 1,5-5 кэВ, способного измерять эмиссионные линии, спектры

поглощения в режиме с высоким энергетическим разрешением, и спектры резонансного неупругого рассеяния рентгеновских лучей является, таким образом, актуальной задачей современной спектроскопии. (Конструкция и функциональные особенности спектрометра TEXS (Tender emission X-ray spectrometer – рентгеновский эмиссионный спектрометр для промежуточного диапазона энергий), с помощью которого были получены спектры рентгеновского поглощения молибдена с высоким энергетическим разрешением, представленные в главе 2, описаны в приложении А.)

Соединения на основе молибдена находят применение во многих областях науки и технологии. Они используются, например, в качестве катализаторов [1], в устройствах для искусственного разложения воды [2], в качестве устройств хранения и преобразования энергии [3]. Рентгеновская спектроскопия поглощения является одним из наиболее информативных и универсальных методов, применяемых для исследования состояния окисления, симметрии локального окружения, межатомных расстояний и широко применяется к соединениям молибдена. В настоящее время доминируют исследования на К-крае поглощения, поскольку жесткое рентгеновское излучение не требует наличия вакуума; кроме того, на этом крае возможно проведение исследований раширенной тонкой структуры спектров поглощения для определения точных межатомных расстояний. Спектроскопия поглощения на $L_{2,3}$ -краях применяется реже, однако с ее помощью в силу диполь-разрешенных $2p \rightarrow 4d$ переходов можно исследовать свободные $4d$ состояния, принимающие участие в образовании химических связей с лигандами. До сих пор работы на этих краях ограничивались исследованием симметрии локального окружения атомов Мо, которое проявляется в разном по величине расщеплении белой линии в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении. Спектры поглощения были получены либо в полном или парциальном выходе флюоресценции, либо в полном выходе электронов. Применение метода рентгеновской спектроскопии поглощения с высоким энергетическим разрешением в выходе флюоресценции на L_3 -крае способно дать больше информации о локальном окружении и химическом состоянии атомов молибдена за счет лучшего экспериментального разрешения и отсутствия фона, вызванного возбуждением различных эмиссионных линий. Однако до сих пор данный метод регистрации спектров поглощения не применяли к этим краям молибдена. Кроме того, в литературе наблюдается явный недостаток расчетов L_3 спек-

тров поглощения и электронной структуры соединений на основе молибдена, не выявлено влияние потенциала остовой дырки и мультиплетных (многоэлектронных) эффектов на форму спектров поглощения.

Рентгеновская спектроскопия остовных уровней как метод исследования локальных спиновых моментов элементов 3d ряда является одним из самых востребованных и популярных на сегодняшний день. Это связано с технической простотой проведения подобных исследований (метод не требует ни применения магнитных полей, ни поляризованного излучения). Являясь локальным методом, работающим на расстояниях, не превышающих длины атомных 2p(3p) орбиталей, он нечувствителен к наличию магнитного порядка и подходит для исследования магнито-неупорядоченных систем. Как $K\alpha_{1,2}$ (2p→1s переходы), так и $K\beta_{1,3}$ спектры (3p→1s переходы) демонстрируют зависимость формы от спина 3d оболочки. В настоящее время, в силу исторических причин наибольшее применение для исследования спинового состояния и магнитных моментов нашла $K\beta_{1,3}$ линия. Она использовалась для исследования спиновых переходов под давлением [4], под действием света, температуры и допирования [5—8] а также для исследования эволюции магнитных моментов в новых сверхпроводниках [9]. $K\alpha_{1,2}$ спектроскопия не получила распространения среди исследователей вследствие проявления в этих спектрах явления переноса заряда с p орбиталей кислорода на 3d орбитали атомов железа в простых оксидах [10]. Однако до сих пор ни в одной работе $K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_{1,3}$ спектры не сравнивались с точки зрения чувствительности к данному эффекту; также $K\alpha_{1,2}$ спектры никогда не применялись для получения численных значений магнитных моментов. При этом интенсивность $K\alpha_1$ линии приблизительно на порядок выше интенсивности $K\beta_{1,3}$ линии, что делает первую линию весьма перспективной с точки зрения применения, например, к соединениям с низкой концентрацией исследуемого элемента, а также при работе на лабораторных спектрометрах. Процесс извлечения величины магнитного момента из формы спектров также намного более прост для $K\alpha_{1,2}$ спектров.

Целью данной диссертационной работы является изучение особенностей свободных d состояний молибдена методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии с высоким энергетическим разрешением на L₃-крае молибдена, определение чувствительности полученных спектров к степени окисления и ло-

кальному 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 Мо 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.
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 основной 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 p орбиталей кислорода на d орбитали железа в положительном потенциале остовой 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 элек-

тронной структуры и спектров поглощения, в особенности выявленное влияние потенциала остовой 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 $K\beta'$ сателлит, 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, работающему в геометрии “точка за точкой” 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 на лабораторном спектрометре в дисперсионной геометрии с применением кристаллов-анализаторов, изогнутых по методу Йоганна. 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 Wien2k (по методу линейаризованных присоединенных плоских волн) и FDMNES (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 L_3 -крае Mo, демонстрирует квадратичную зависимость от номинальной степени окисления атомов Mo 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 MoS_2 , MoO_2 и $CaMoO_4$ 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 $CaMoO_4$.
3. $K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_{1,3}$ 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 $K\alpha_1$ линии и формы $K\beta_{1,3}$ спектра, выявляет экспериментальные и методологические преимущества применения $K\alpha_{1,2}$ спектров.
5. 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. Локальные спиновые моменты атомов железа в сплавах Fe_2MeAl (где $\text{Me}=\text{V}\dots\text{Ni}$) не зависят от температуры, что говорит о схожести данных сплавов с соединениями с пространственно-локализованными носителями магнитного момента.
7. Восстановительный отжиг приводит к уменьшению магнитного момента атомов кобальта в соединении $\text{Ti}_{0,965}\text{Co}_{0,035}\text{O}_2$.

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 Р. 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 $Ti_{0,965}Co_{0,035}O_2$, 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. (Получение спектров рентгеновского поглощения молибдена с высоким энергетическим разрешением, описанных в главе 2, без данного спектрометра было бы невозможно.)

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.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и 4 приложений. Полный объем диссертации составляет 108 страниц, включая 35 рисунков и 5 таблиц. Список литературы содержит 169 наименований.

1 Литературный обзор

1.1 Метод регистрации рентгеновских спектров поглощения с высоким энергетическим разрешением

Традиционно коэффициент поглощения рентгеновских лучей веществом как функция энергии ($\mu(E)$) определяется в измерении на пропускание через интенсивности падающего и прошедшего пучков: $\mu(E) \propto \ln(I_0/I_1)$ (см. рисунок 1.1(а)). Образцы в этом случае представляют собой либо прессованные таблетки из тонкоизмельченного порошка исследуемого материала, либо тонкие фольги. Если образец по каким-то причинам нельзя измельчить в порошок или сделать из него фольгу, либо если экспериментальная станция не оборудована инструментами для измерений на пропускание, тогда $\mu(E)$ измеряется детектированием вторичного процесса, сопровождающего поглощение, – выхода рентгеновской флуоресценции из образца (см. рисунок 1.1(б)). Интенсивность вторичного процесса, измеренная как функция энергии падающего пучка, с хорошей точностью является пропорциональной $\mu(E)$: чем выше коэффициент поглощения рентгеновских фотонов на данном крае поглощения исследуемого элемента, тем большее число исследуемых атомов поглощают фотоны с образованием дырки в основном уровне, соответствующим краю поглощения, и тем большее число фотонов испускается (выход флуоресценции) при “захлапывании” этой дырки электроном с одного из вышележащих уровней.

Измерение рентгеновского поглощения в выходе флуоресценции является оптическим процессом второго порядка (уровня), который теоретически описывается уравнением Крамерса-Гейзенберга [11; 12]. Традиционные измерения спектров рентгеновского поглощения (XAS – X-ray absorption spectra) в этом режиме предполагают использование твердотельных детекторов (счетчиков фотонов – кремниевых, германиевых). Такой метод измерения XAS называется измерением в парциальном выходе флуоресценции, поскольку данные детекторы обладают определенным энергетическим разрешением (но не менее 150 эВ). Такое большое энергетическое окно не позволяет различить флуоресценцию от соседних элементов Периодической таблицы, а также отделить флуоресценцию от рассеянного образцом излучения. Эмиссионный спектро-

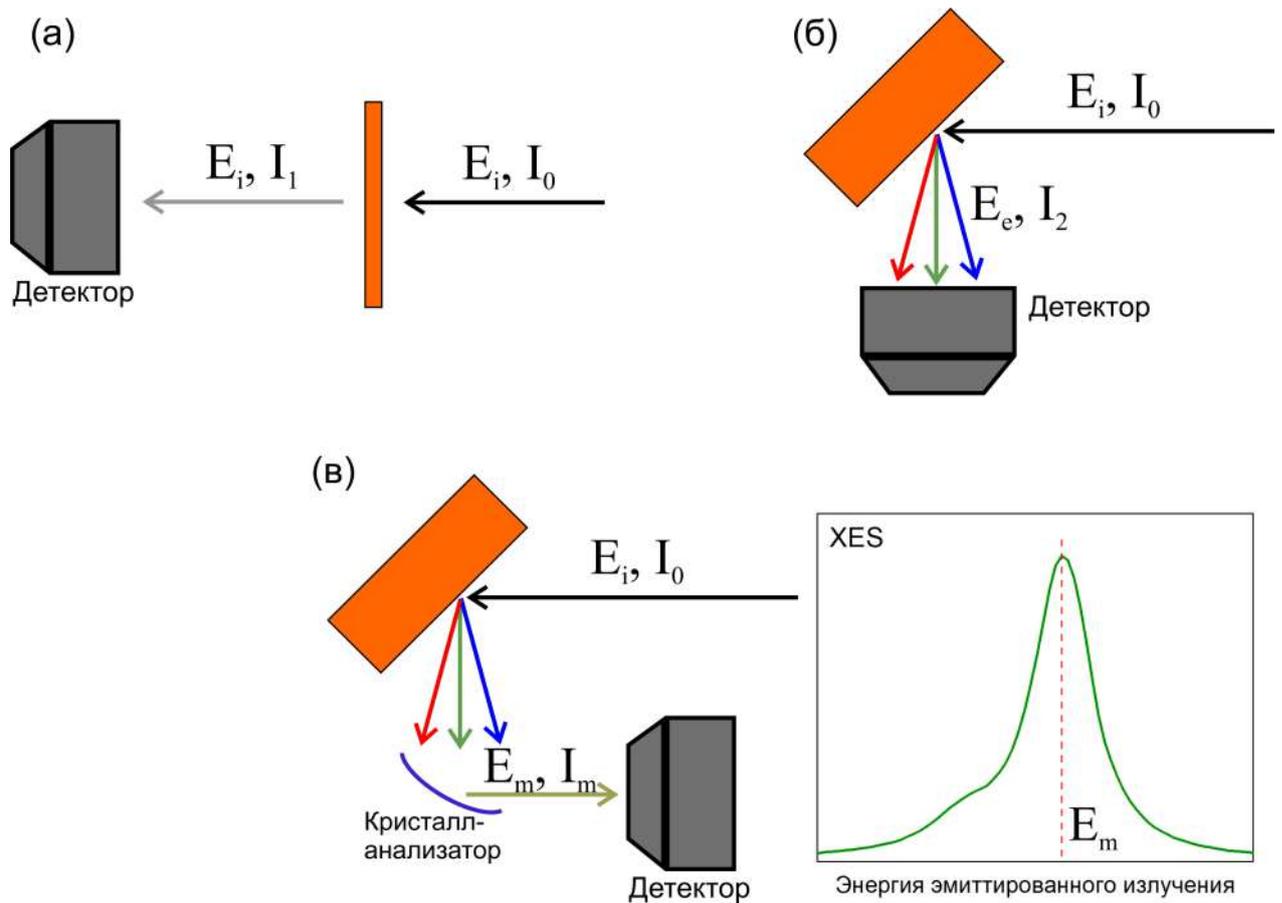


Рисунок 1.1 — Измерение поглощения в режиме на пропускание (а), в парциальном выходе флюоресценции (б), и в HERFD режиме с использованием эмиссионного спектрометра (в). Красной штриховой линией на рисунке (в) показана энергия, используемая для регистрации спектра поглощения.

метр, установленный между образцом и детектором для анализа испущенного образцом излучения, устраняет данные проблемы. Эмиссионный спектрометр с энергетическим разрешением меньше ширины основного уровня, на котором измеряется поглощение, может отделить исследуемую эмиссионную линию от других линий и рассеянного излучения. Такой метод измерения XAS получил название “детектирование эмиттированного излучения с высоким энергетическим разрешением” (HERFD XAS – high energy resolution fluorescence detected XAS) [13; 14]. В этом режиме съемки спектров поглощения спектрометр настраивают на определенную энергию эмиссионного спектра (как правило, на максимум эмиссионной линии, см. рисунок 1.1(в)), варьируя интенсивности эмиттированного излучения на которой в зависимости от энергии падающего пучка и дает спектр поглощения. HERFD XAS – один из методов измерений в парциальном выходе флюоресценции, который должен рассматриваться в

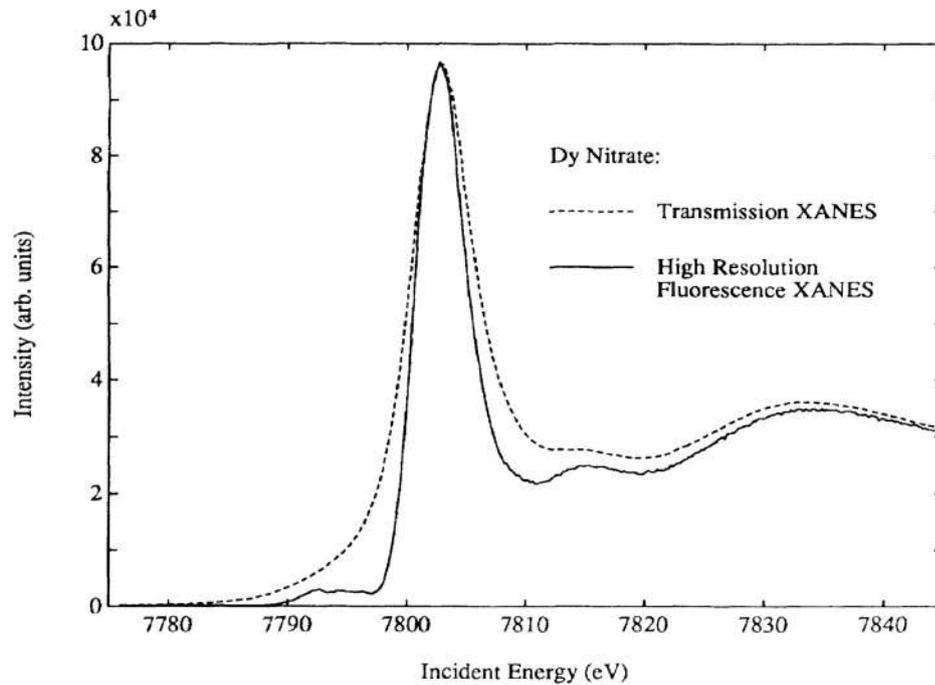


Рисунок 1.2 — Спектр поглощения на L_3 -крае Dy в нитрате диспрозия измеренный методом HERFD и методом на пропускание. Рисунок взят из работы [13].

рамках резонансного неупругого рассеяния рентгеновских лучей (RIXS) или резонансной рентгеновской эмиссии (RXES) [15].

Проблему соответствия между $\mu(E)$, измеренным традиционным способом и методом HERFD, обсуждали многие авторы [16—20]. На практике данное соответствие можно оценить, рассмотрев соответствующую RIXS плоскость: если максимумы всех спектральных особенностей расположены вдоль диагонали RIXS плоскости, построенной в координатах “энергия падающего излучения”—“перенос энергии” (см. ниже), то HERFD и обычные XAS измерения будут демонстрировать одинаковые спектральные особенности, хотя их интенсивности могут различаться.

Улучшение энергетического разрешения спектров, полученных HERFD методом, по сравнению с регистрацией спектров в обычных режимах впервые наблюдал Hämmäläinen и др. в 1991 г., исследуя L_3 -край поглощения диспрозия на максимуме интенсивности $L\alpha_1$ линии ($3d_{5/2} \rightarrow 2p_{3/2}$ переходы), см. рисунок 1.2 [13]. Улучшение энергетического разрешения в методе HERFD можно понять путем анализа уравнения Крамерса-Гейзенберга. Интенсивность рассеянных рентгеновских лучей является функцией двух энергий: энергии падающего излучения Ω и эмиттированной энергии ω , а также энергий основного, промежуточного и конечного состояний (E_g , E_n , и E_f соответственно):

$$F(\Omega, \omega) = \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle f|T_2|n\rangle \langle n|T_1|g\rangle}{E_g - E_n + \Omega - i\frac{\Gamma_n}{2}} \right|^2 \times \frac{\frac{\Gamma_f}{2\pi}}{(E_g - E_f + \Omega - \omega)^2 + \frac{\Gamma_f^2}{4}} \quad (1.1)$$

В данном уравнении g, n, f – вектора основного, промежуточного и конечного состояний соответственно, T – оператор перехода, Γ_n и Γ_f – уширение спектров в промежуточном и конечном состояниях вследствие конечной ширины основных уровней. Интерференционные эффекты приводят к изменению интенсивности пиков, но не энергии переходов. Для дальнейшего обсуждения эффекта ширины уровней в уравнении 1.1 можно проигнорировать интерференционные эффекты и упростить уравнение Крамерса-Гейзенберга:

$$F(\Omega, \omega) = \sum_f \sum_n \frac{\langle f|T_2|n\rangle^2 \langle n|T_1|g\rangle^2}{(E_g - E_n + \Omega)^2 + \frac{\Gamma_n^2}{4}} \times \frac{\frac{\Gamma_f}{2\pi}}{(E_g - E_f + \Omega - \omega)^2 + \frac{\Gamma_f^2}{4}} \quad (1.2)$$

Полезно определить перенос энергии $\Omega - \omega$ для того, чтобы привязать энергии всех промежуточных и конечных состояний к одной и той же референсной энергии, то есть к E_g . Как следует из уравнения 1.2, имеет место уширение спектров на величину Γ_n в направлении Ω и на величину Γ_f в направлении $\Omega - \omega$.

Для понимания того, как Γ_n и Γ_f приводят к размытию спектров, полезно изобразить $F(\Omega, \omega)$ для простой модельной системы энергетических уровней. Рисунок 1.3(а) изображает модельную диаграмму энергий с двумя резонансными промежуточными состояниями, при этом нижнее состояние распадается на 2 конечных состояния. Континуум состояний расположен над резонансными состояниями. Теперь эту энергетическую диаграмму надо изобразить в виде плоскости $F(\Omega, \omega)$. Уравнение 1.2 включает как энергию падающего излучения, так и перенос энергии $\Omega - \omega$, поэтому $F(\Omega, \omega)$ необходимо изображать как функцию этих экспериментальных энергий (рисунок 1.3(б)).

Когда RIXS плоскость, изображенная на рисунке 1.3(б), строится в осях “ Ω ”-“ $\Omega - \omega$ ”, Γ_n и Γ_f располагаются перпендикулярно друг другу. Большее уширение в промежуточном состоянии (как правило, $\Gamma_f < \Gamma_n$) растягивает спектр вдоль оси энергии падающего излучения Ω . Хотя данные уширения спектра отсутствуют в уравнении 1.2, опыт показывает, что спектр также размывается вдоль оси $\Omega - \omega$ на величину экспериментального разрешения спектрометра

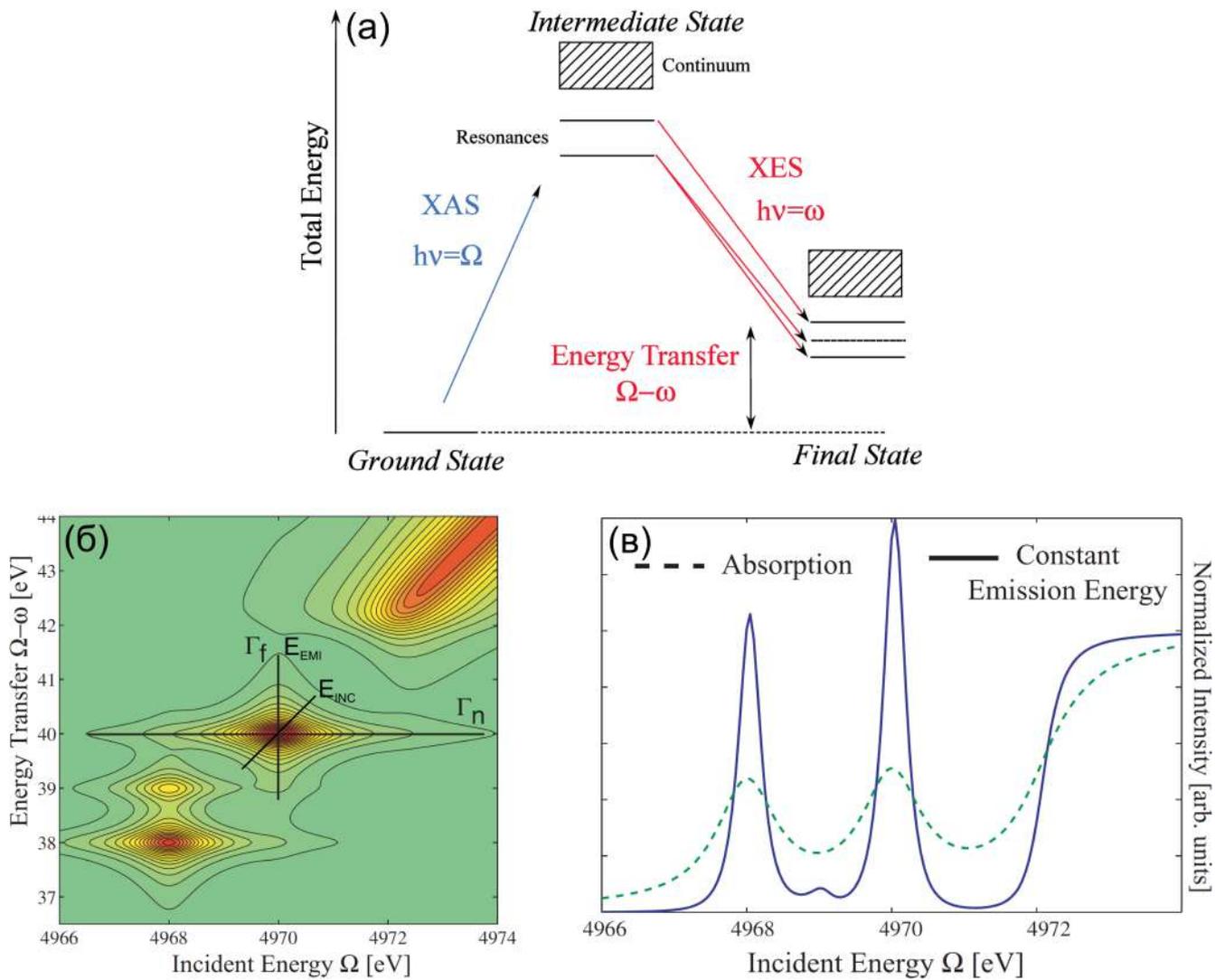


Рисунок 1.3 — (а): модельная энергетическая схема; (б): RIXS плоскость модельной схемы на рисунке (а); (в): диагональное сечение (HERFD спектр) RIXS плоскости на рисунке (б) в сравнении с обычным спектром поглощения. Рисунки взяты из работы [21].

E_{EMI} , а вдоль диагонали плоскости — на величину E_{INC} , связанную с разрешением монохроматора падающего на образец пучка [22]. E_{INC} , как правило, в 4-5 раз меньше Γ_n .

Измерения спектров поглощения по методу HERFD (измерения при постоянной эмиссионной энергии ω) соответствуют диагональному срезу RIXS плоскости. Из рисунка 1.3(б) становится ясным происхождение улучшенного спектрального разрешения в XAS спектрах, полученным этим методом: такое сканирование RIXS плоскости позволяет “обходить” Γ_f , Γ_n и E_{EMI} в направлении, соответствующему минимальному спектральному уширению. На рисунке 1.3(в) изображен HERFD-XAS спектр, соответствующий диагональному сечению RIXS плоскости на рисунке 1.3(б), и обычный XAS спектр. Из

рисунка видно, что применение метода HERFD к получению XAS спектров приводит к уменьшению ширины резонансных пиков, а также практически полностью удаляет фоновый сигнал.

1.2 Исследование соединений молибдена методом $L_{2,3}$ XAS спектроскопии

Соединения на основе молибдена находят применение во многих областях науки и технологии. Они используются в качестве катализаторов, например, при синтезе метанола из CO и CO₂ [1], при эпоксидировании алкенов [23], при гидродеоксигенации сульфооксидов в сульфиды [24], и при двухэлектронном восстановлении кислорода [25]. Соединения на основе молибдена используют для искусственного разложения воды [2; 26—28], в качестве устройств хранения и преобразования энергии [3; 29—32], а также в области транзисторной электроники [33—36]. Молибден также играет важную роль в науках об окружающей среде [37—40] и в биологии [41; 42]. XAS является одним из наиболее информативных и универсальных методов, применяемых для исследования состояния окисления, симметрии локального окружения, межатомных расстояний и широко применяется к соединениям молибдена.

В настоящее время, в литературе доминируют исследования на K-крае поглощения молибдена. Это связано с тем, что жесткое рентгеновское излучение (около 20 кэВ для K-края молибдена) не требует наличия вакуума и позволяет использовать любые окружения образца для *in situ* и *operando* исследований. Выход флюоресценции на K-крае также является наибольшим по сравнению с любым другим краем, что существенно упрощает исследования соединений с низкой концентрацией исследуемого элемента. XAS на $L_{2,3}$ -краях молибдена применяется реже, хотя измерения на этих краях имеют множество преимуществ, как было отмечено в работах [44; 45]. Поскольку ширина основных уровней на $L_{2,3}$ -краях в несколько раз меньше, чем ширина K уровня (1.69 eV на L_3 -крае против 4.5 eV на K-крае), энергетическое разрешение данных спектров выше, чем у XAS спектров на K-краях. Критически важным преимуществом XAS спектров, полученных на $L_{2,3}$ -краях, является то, что одноэлектронные правила отбора для p электронов способствуют исследованию незанятых орбиталей d симметрии, участвующих в образовании связей у элементов с открытой 4d оболочкой, посредством дипольных $2p \rightarrow 4d$ переходов. В частности, белые линии $L_{2,3}$ XAS спектров часто выявляют сложную расщепленную структуру в результате воздействия кристаллического поля лигандов на 4d орбитали (см. рисунок 1.4(a)). При этом тетраэдрически координиро-

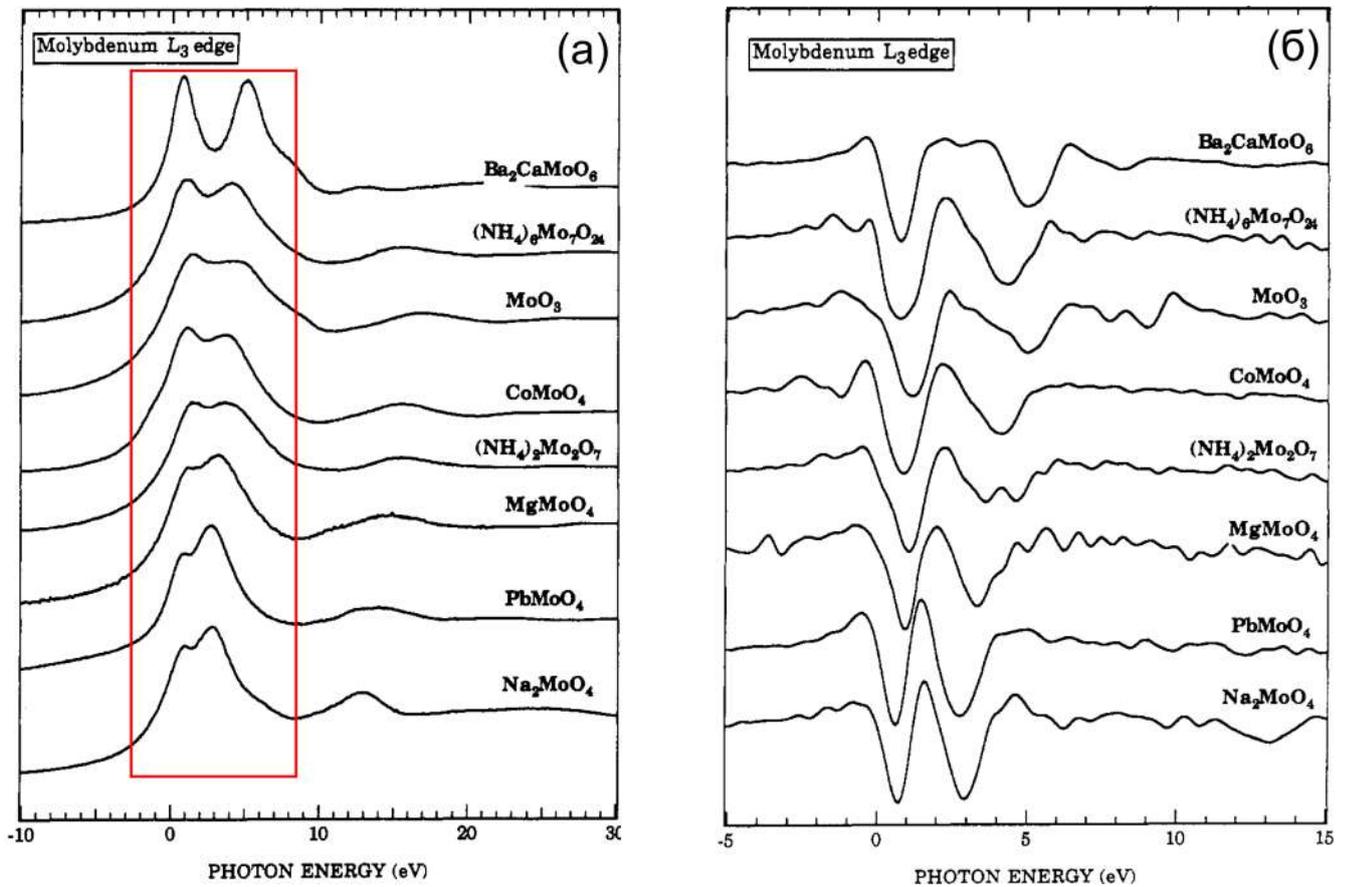


Рисунок 1.4 — Mo L_3 спектры поглощения некоторых эталонных соединений (а); красным прямоугольником выделена область белых линий на спектрах. Вторая производная спектров (б). Рисунки взяты из работы [43].

ванные атомы Mo имеют характерную величину расщепления около 2 эВ, а октаэдрически координированные - более 3 эВ. Точное положение максимумов пиков поглощения в этом случае определяется методом второй производной спектра (1.4(б)). Чувствительность $L_{2,3}$ XAS спектров к симметрии локального окружения успешно применялась во многих работах для определения координационного числа атомов молибдена и фазового состава образцов [29; 38; 43; 44; 46—61]. Характерным примером является, например, работа Варе и др. [43], в которой исследовали эффект гидрирования на симметрию локального окружения в катализаторе MoO_3MgO . Из величины расщепления белой линии авторы установили, что в присутствии атомов воды молибден имеет тетраэдрическое окружение кислородом, тогда как в дегидрированном образце окружение октаэдрическое (см. рисунок 1.5(а)). Подобным методом Kashiwabara и др. [38] установили симметрию локального окружения атомов Mo, адсорбированных на поверхности различных соединений (рисунок 1.5(б)).

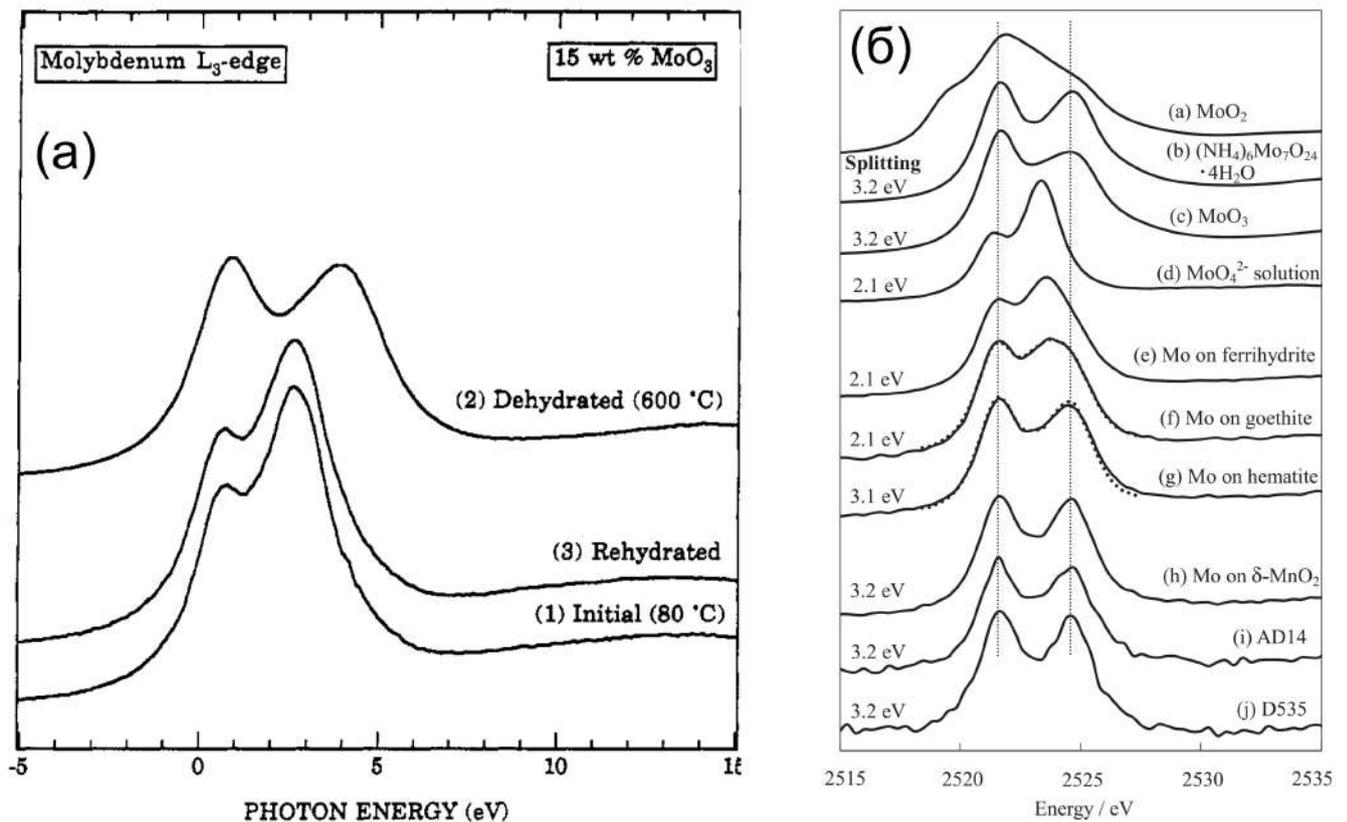


Рисунок 1.5 — L_3 спектры поглощения молибдена, взятые из работ [43] (а) и [38] (б).

В работе Thomas и др. были изучены RIXS-плоскости нескольких эталонных соединений молибдена [62]. Пример полученной авторами RIXS-плоскости Na_2MoO_4 представлен на рисунке 1.6. Однако в работе не были представлены сечения плоскостей, соответствующие HERFD спектрам поглощения молибдена.

Поскольку EXAFS исследования на этих краях невозможны в силу близости $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ уровней, спектроскопия на $L_{2,3}$ -краях не может полностью заменить спектроскопические исследования на K-крае. Хорошие примеры взаимодополняющих исследований на K- и L-краях можно найти в работах [37; 38; 40; 63—65].

Если структура исследуемого соединения известна, то интерпретация полученных экспериментальных спектров может быть произведена на основе теоретических расчетов. В настоящий момент в литературе наблюдается явный недостаток смоделированных $L_{2,3}$ спектров молибдена. De Groot и др. и George и др. представили спектры нескольких референсных соединений молибдена, рассчитанные с применением мультиплетного подхода [45; 66]. Поскольку в подобных расчетах твердое тело моделируется одним атомом, в данном приближении возможен расчет только незанятых состояний локальных 4d орбиталей

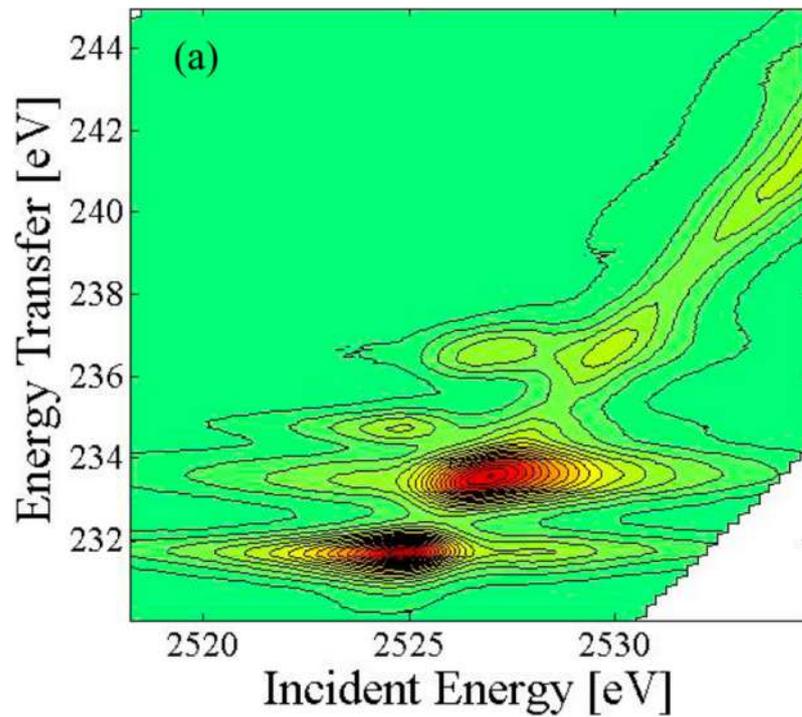


Рисунок 1.6 — RIXS плоскость соединения Na_2MoO_4 , построенная в координатах “Энергия падающего излучения”-“Перенос энергии” (из работы [62]).

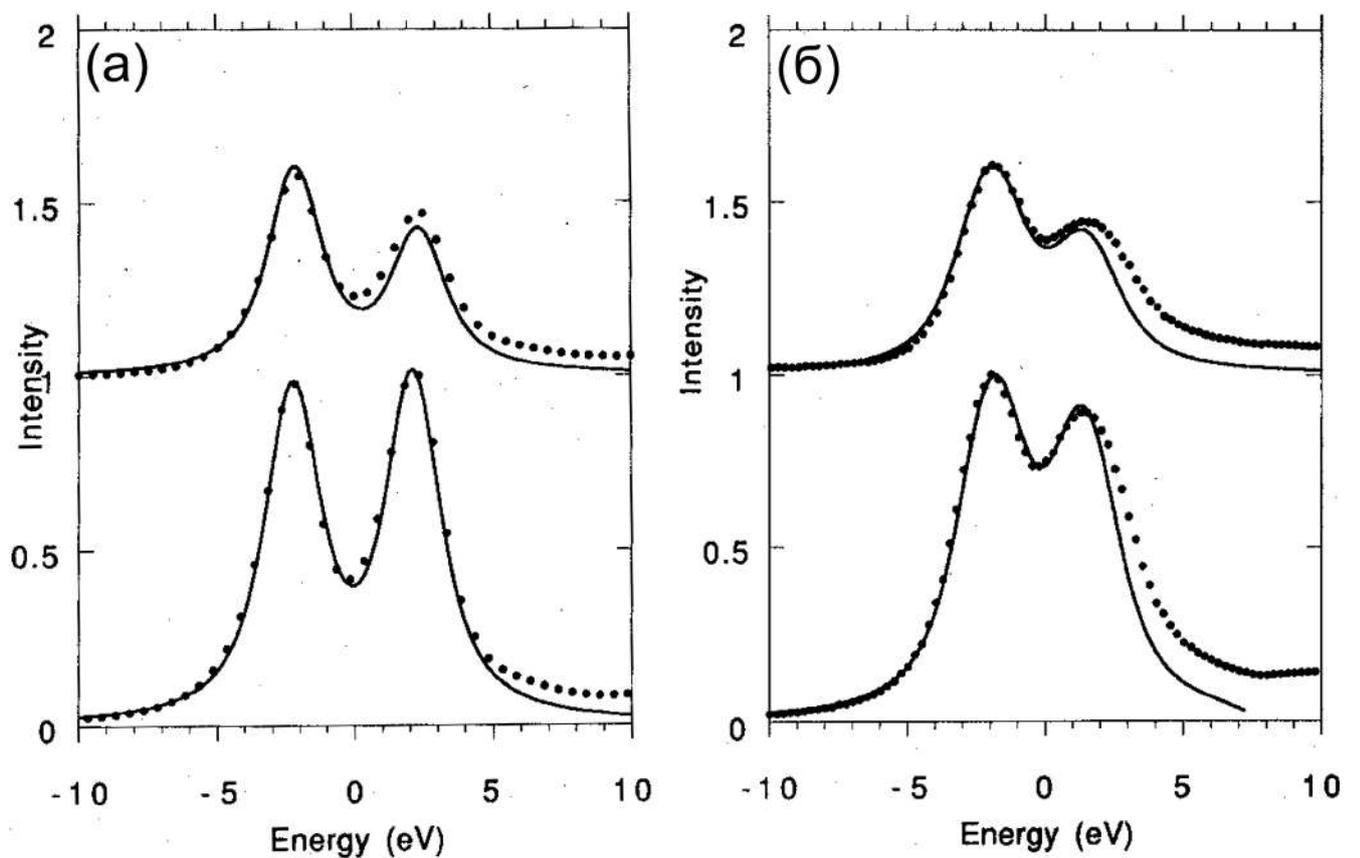


Рисунок 1.7 — Расчетные (сплошная линия) и экспериментальные L_2 (верхние спектры) и L_3 спектры молибдена в молекулах MoF_6 (а), а также Nb в массивном образце CsNbF_6 (б) (из работы [66]).

(то есть формы белых линий; все спектральные особенности, соответствующие переходам в делокализованные состояния, остаются за пределами данного приближения). В работе [66] были рассчитаны $L_{2,3}$ спектры молибдена в молекулах MoF_6 и спектры ниобия в соединении CsNbF_6 (рисунок 1.7), а в работе [45] – L_3 спектры молибдена в Na_2MoO_4 и Na_2MoS_4 . De Groot также рассчитал зависимость положения края поглощения Mo от степени окисления иона; полученная параболическая зависимость не нашла, однако, подтверждения в работе [67] (см. рисунок 1.8). Следует отметить, что в последней работе спектры молибдена были получены в парциальном выходе флуоресценции.

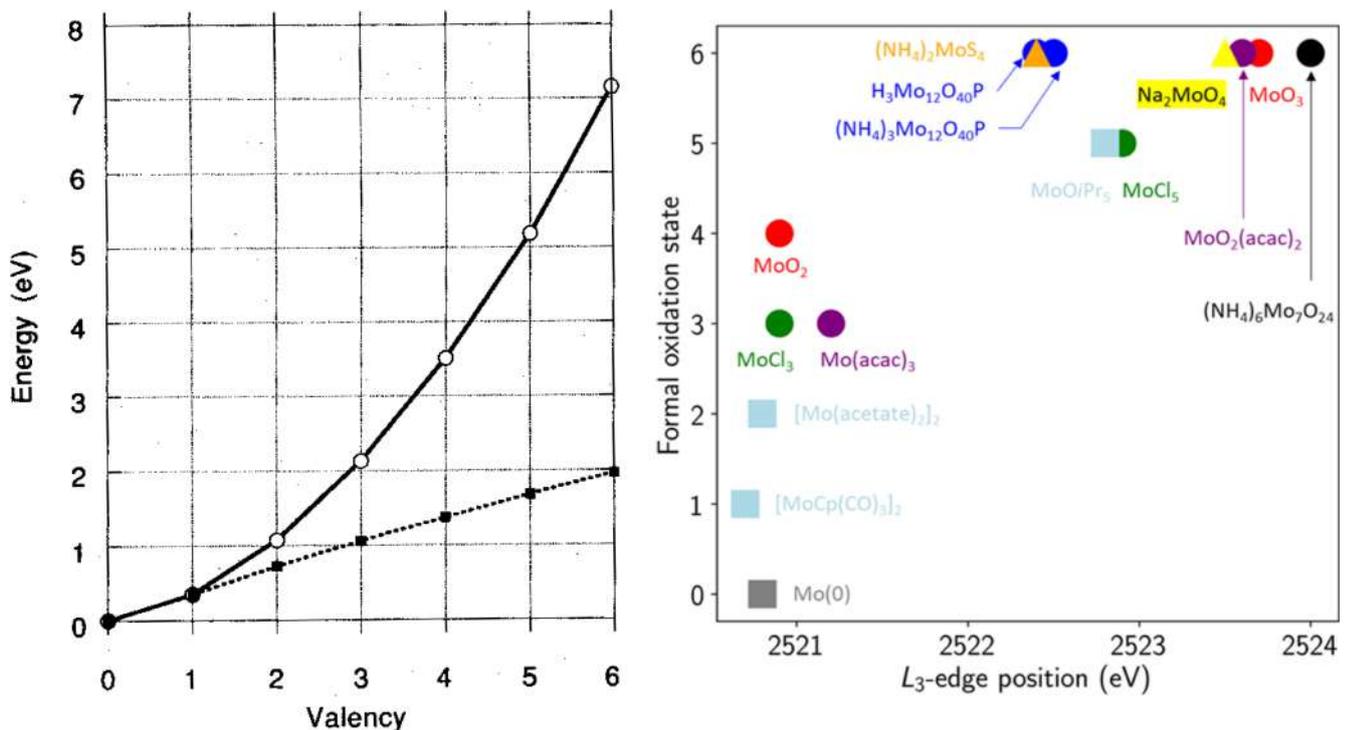


Рисунок 1.8 — Расчетная зависимость сдвига края поглощения иона Mo от степени окисления (рисунок слева, [66]) и экспериментально полученные сдвиги линий (справа, работа [67]).

В работе [58] были измерены образцы на основе FeMo-протеина, а также несколько модельных соединений. Расчеты полученных спектров производили в приближении TDDFT (time-dependent density functional theory – теория функционала плотности, зависящей от времени) с использованием кода ORCA [68]. Как следует из рисунка 1.9, в данном случае соответствие между экспериментальными и теоретическими спектрами можно назвать лишь качественным. Наконец, в работах [69] и [62] белые линии спектров катализаторов и эталонных соединений на основе Mo были рассчитаны с помощью FEFF кода [70], где также наблюдалось лишь качественное согласие с экспериментом.

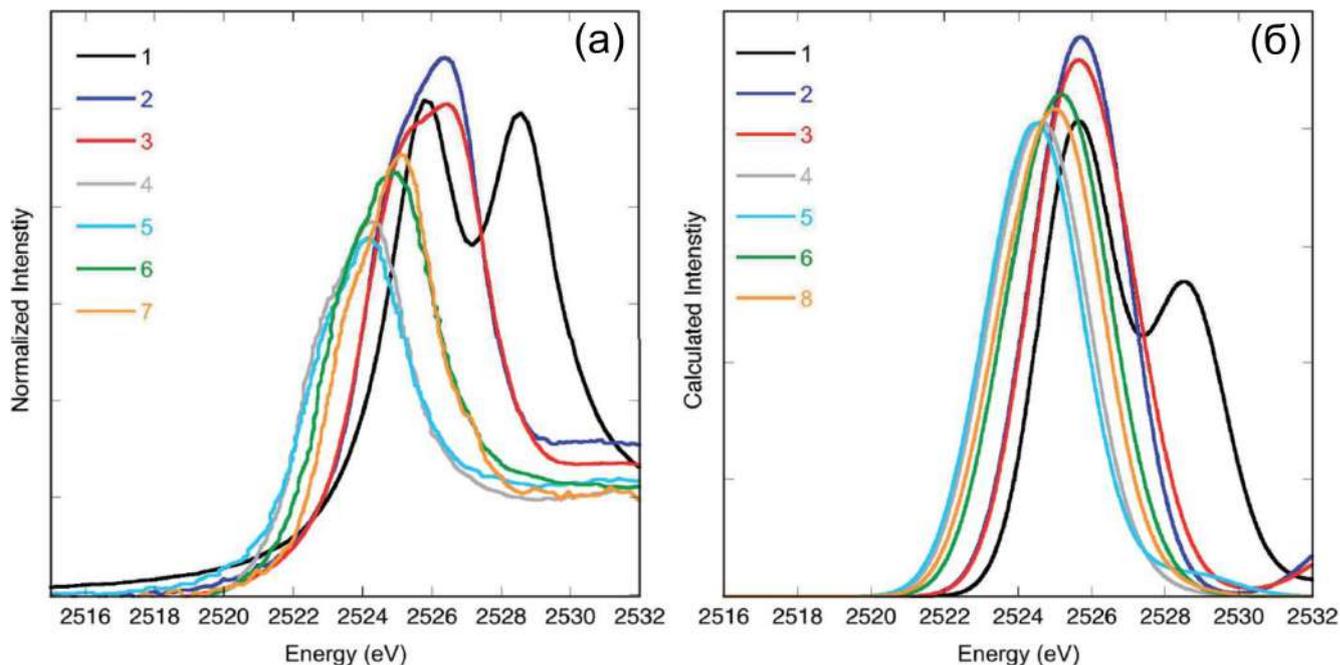


Рисунок 1.9 — Экспериментальные (а) и теоретические, рассчитанные в подходе TDDFT (б) L_3 спектры поглощения FeMo-протеина, а также нескольких модельных соединений ([58]).

При расчете спектров поглощения на L-краях 4d переходных элементов с использованием кодов на основе одноэлектронного приближения одним из самых обсуждаемых вопросов является величина мультиплетных эффектов на этих краях [58; 71; 72]. Для молекулярных комплексов рутения эти эффекты были признаны несущественными, поэтому хорошие результаты были получены в пакетах, работающих в одноэлектронном приближении [72; 73]. На сегодняшний день подобные работы для соединений молибдена отсутствуют. Ответ на этот вопрос является важным, поскольку в случае малых мультиплетных эффектов спектры поглощения молибдена на $L_{2,3}$ -краях могут быть аппроксимированы парциальной плотностью свободных состояний молибдена, что значительно упростило бы их теоретическое моделирование. Также важным вопросом является влияние потенциала остовой дырки на форму рассчитываемых спектров. Как было показано в работе [71], в рутенатах эффект остовой дырки в значительной степени зависит от соединения. Для соединений молибдена подобных работ тоже нет.

1.3 Рентгеновская эмиссионная спектроскопия внутренних уровней как метод исследования локальных спиновых моментов атомов переходных 3d металлов

Современная экспериментальная физика предлагает несколько методов исследования локальных спиновых моментов (ЛСМ) 3d переходных металлов. Среди них одним из наиболее широко применяемых является стс-XES (core-to-core X-ray emission spectroscopy – рентгеновская эмиссионная спектроскопия остовных уровней). Являясь локальным методом, исследующим электронные состояния на расстояниях, не превышающих длины атомных орбиталей, стс-XES нечувствительна к магнитному упорядочению и может быть применена к соединениям с любым магнитным порядком, включая парамагнетики и спиновые стекла.

Нерезонансная стс-XES является двухшаговым процессом. Сначала атом из основного состояния $1s^23d^n$ возбуждается в промежуточное состояние $1s^13d^n$ с образованием дырки в остовном уровне. Далее эта дырка заполняется электроном с одного из двух находящихся выше по энергии остовных уровней с испусканием рентгеновского фотона, что, в соответствии с одноэлектронными правилами отбора, приводит к образованию одного из двух конечных состояний – $1s^22p^53d^n$ или $1s^23p^53d^n$. Первое конечное состояние соответствует образованию $K\alpha_{1,2}$ спектра, второе – $K\beta_{1,3}$ спектра (см. рисунок 1.10). Пропорциональность параметров $K\alpha_{1,2}$ линии и $K\beta_{1,3}$ главной линии спиновому моменту 3d оболочки возбуждаемого атома теоретически была установлена в конце 50х – начале 60х годов прошлого века, например, в работах Tsutsumi [74; 75], Израилевой [76] и Нефедова [77]. Мультиплетное расщепление, являющееся результатом обменного взаимодействия между электронами 2p, 3p оболочек и электронами 3d оболочки, согласно Tsutsumi [75], дается выражением

$$\Delta E = J(2S + 1).$$

Данное уравнение справедливо, если $S \neq 0$. В этом уравнении J – энергия обменного взаимодействия электронов вышеуказанных оболочек, S – полный спин 3d оболочки S_{3d} . Для $K\beta$ спектров это выражение относится к расстоянию между линией $K\beta_{1,3}$ и расположенного ниже по энергии сателлита $K\beta'$

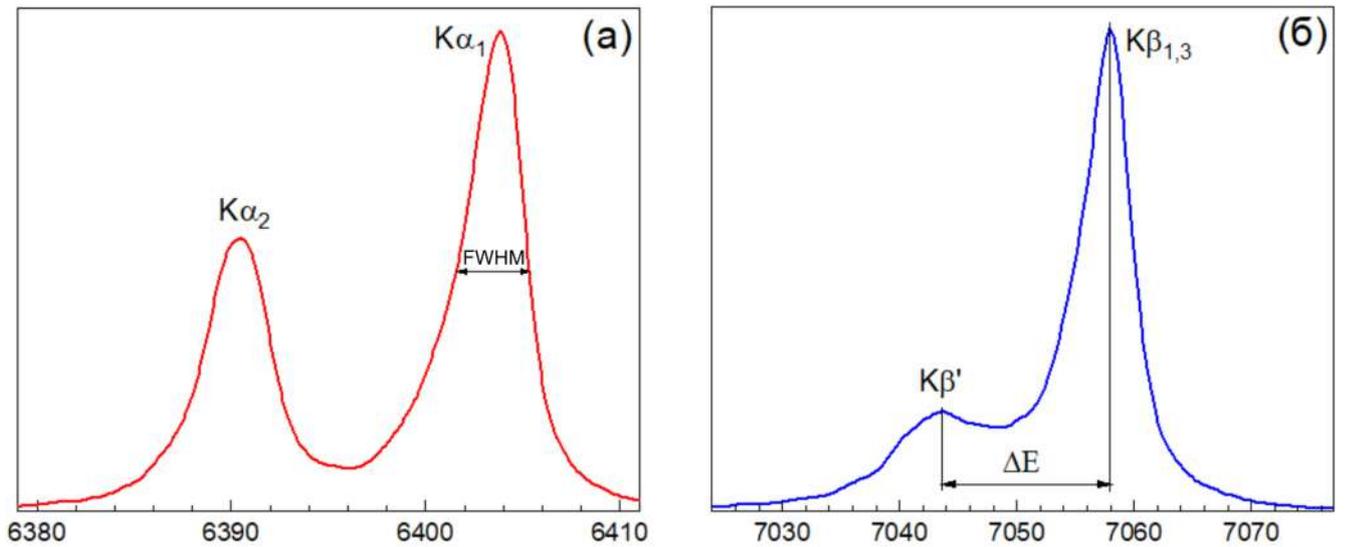


Рисунок 1.10 — Типичные $K\alpha_{1,2}$ (а) и $K\beta_{1,3}$ (б) спектры соединений железа. На рисунке (б) показана величина обменного расщепления ΔE .

(рисунок 1.10(б)). Главная линия соответствует конечному состоянию с параллельным расположением спинов $3p$ и $3d$ оболочек, а сателлит — конечному состоянию с антипараллельными спинами. В случае $K\alpha_{1,2}$ линии приведенное уравнение описывает разницу по энергии между термами, возникающими при проекции полного углового момента \mathbf{J} $2p_{3/2}$ уровня ($K\alpha_1$ линия) и $2p_{1/2}$ уровня ($K\alpha_2$) на направление \mathbf{J}_{3d} в модели jj -связи [76; 77], что объясняет рост ширины на половине высоты (full width at half-maximum – FWHM) $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ линий при увеличении S_{3d} , рисунок 1.10(а).

С конца 90х годов прошлого века $K\beta_{1,3}$ линия стала активно применяться для исследования спиновых состояний в $3d$ элементах: эта линия использовалась для изучения спиновых переходов под давлением [4; 78—81], зависимости спиновых моментов от состава соединения [5; 8; 9; 82—84], для наблюдения спиновых переходов под действием температуры [85] и света [7]. $K\beta_{1,3}$ линия также использовалась для выявления анизотропии локальной спиновой плотности в монокристаллах соединений марганца [86].

Для определения численных значений локальных спиновых моментов (ЛСМ) из формы $K\beta_{1,3}$ линии было предложено несколько способов. Некоторые авторы предлагали аппроксимацию спектров пиками для определения энергии расщепления $K\beta_{1,3}$ - $K\beta'$. Для этого предлагалось использовать три функции Фойгта [87; 88], четыре лоренциана [89], или даже большее количество компонентов [90]. Несмотря на то что обменное взаимодействие является главным, определяющим форму спектра, оно не является единственным. Как показали

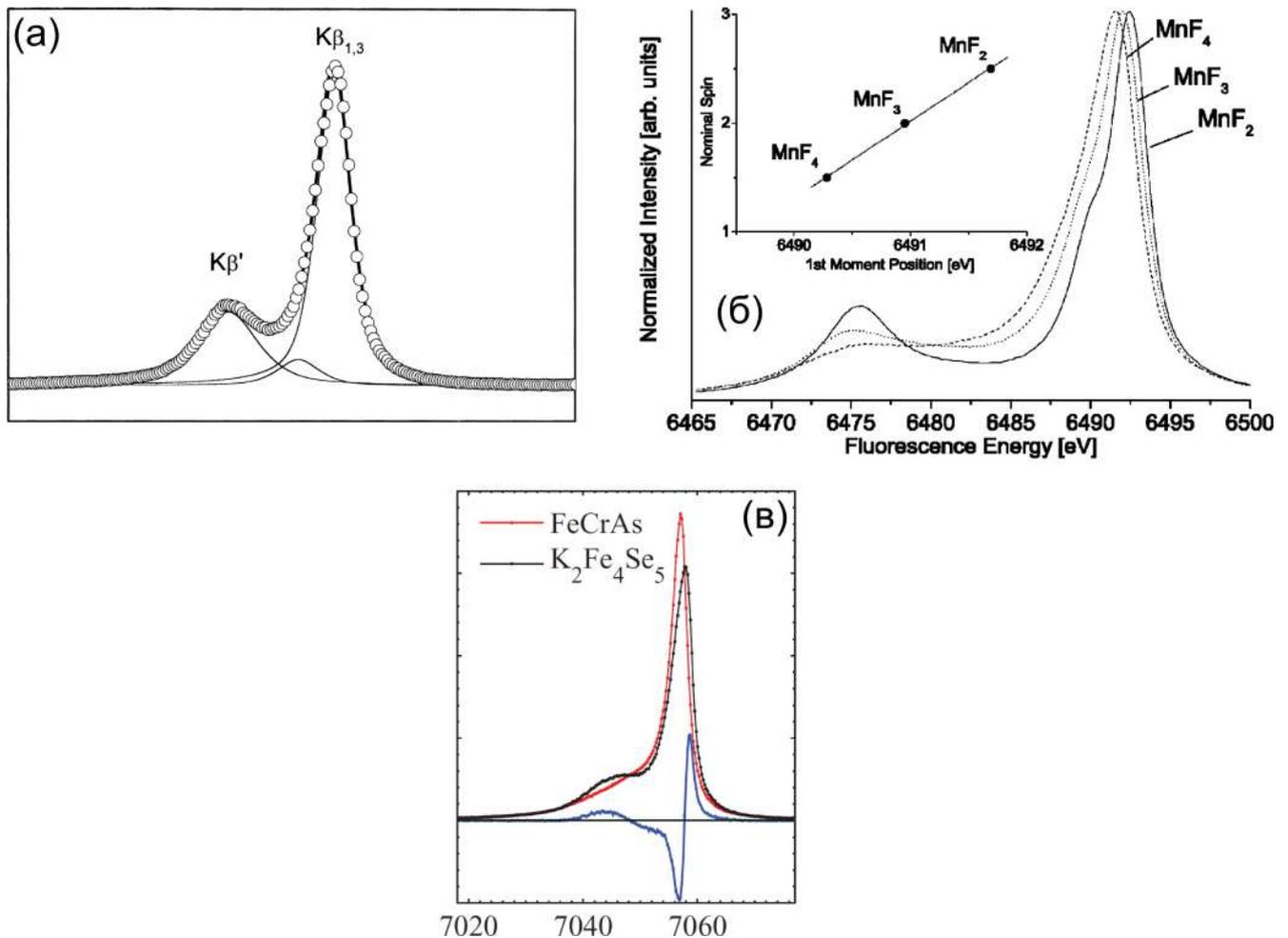


Рисунок 1.11 — Способы определения спинового момента 3d оболочки с помощью $K\beta$ спектров: аппроксимация спектра тремя функциями Фойгта (а), через положение максимума $K\beta_{1,3}$ пика (б), методом IAD (в). Рисунки взяты из работ [87], [5] и [9] соответственно.

мультиплетные расчеты, обменное расщепление не может быть определено путем нахождения разницы по энергии между $K\beta_{1,3}$ и $K\beta'$ пиками. В настоящее время существует два альтернативных подхода для численного определения изменений спектров. Первый состоит в определении положения максимума $K\beta_{1,3}$ пика [91], которое линейно зависит от спина 3d оболочки [5]. Второй заключается в вычислении интегральных абсолютных разностей (IAD – integral absolute difference) спектров; это относительный способ определения локальных спиновых моментов, впервые предложенный для $K\beta_{1,3}$ Vanko и др. [6], созданный на основе спин-поляризованных расчетов Wang и др. [92] Изменения в спиновом состоянии между спектрами получается вычислением (т.е. интегрированием) абсолютной величины разности между данным спектром и референсным спектром с известным S_{3d} во всем спектральном диапазоне; спектры при этом

нормируются на одинаковую площадь. Примеры всех описанных способов приведены на рисунке 1.11.

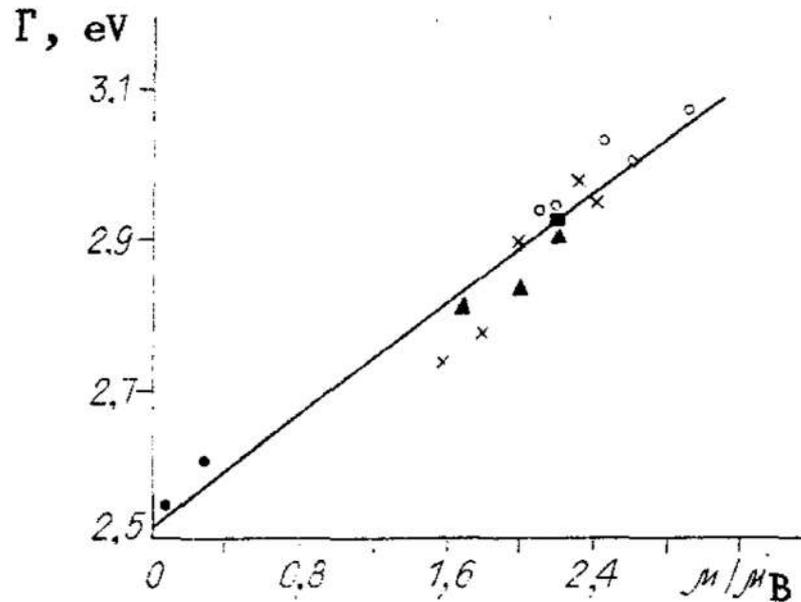


Рисунок 1.12 — Зависимость ширины $K\alpha_1$ линии железа от магнитного момента в различных сплавах на основе железа (из работы [93].)

Если форма $K\beta$ линии определяется в основном $3p-3d$ обменным взаимодействием, то на форму $K\alpha$ линии основное влияние оказывает спин-орбитальное взаимодействие, которое приводит к расщеплению спектра на два пика — $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$. Обменное $2p-3d$ взаимодействие приводит к уширению обеих линий, при этом на форму $K\alpha_2$ линии дополнительное влияние оказывают переходы Костера-Кронига [10]. Экспериментально связь между различными параметрами $K\alpha_1$ линии и ЛСМ была исследована, например, в работе Немнонова и Колобовой [94], в которой была установлена положительная корреляция между индексом асимметрии $K\alpha_1$ линии и S_{3d} ; в работе Баринского и др. [93] была построена зависимость $FWHM-K\alpha_1(\mu_{Fe})$ для большой группы металлических сплавов на основе железа (рисунок 1.12). Следует отметить, что хотя полученная зависимость в соответствии с теорией и близка к линейной, более половины точек на графике не ложатся на прямую в пределах заявленной автором экспериментальной погрешности, причем отклонение отдельных точек от прямой весьма велико. По мнению автора диссертации, это может быть связано с неверным определением величины *локального спинового* момента на атомах железа в исследованных сплавах; например, для металлического железа авторы работы используют величину $2,2 \mu_B$, хотя известно, что данная величина является *полным* моментом на примитивную ячейку, спиновый же момент $3d$

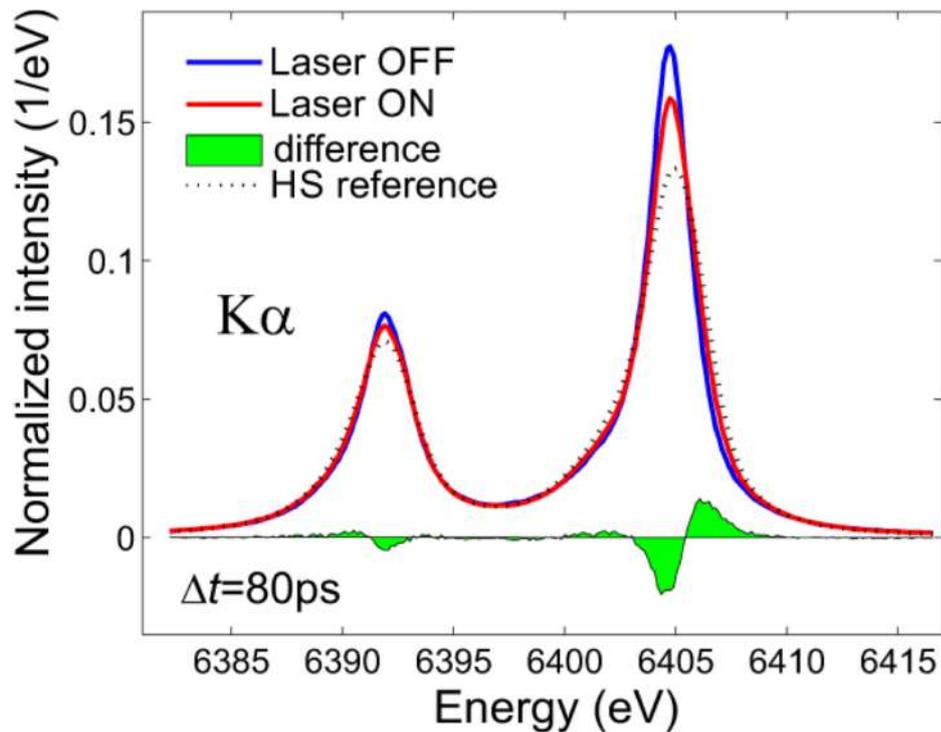


Рисунок 1.13 — Применение $K\alpha_{1,2}$ спектров для мониторинга перехода из низко- в высокоспиновое состояние под действием лазерного импульса (рисунок взят из работы [97]).

электронов лежит, по данным различных исследований, в пределах от 1,98 до 2,08 μ_B [95; 96]. Тем не менее, авторами работы [93] был сделан вывод о возможности определения ЛСМ с помощью $K\alpha_1$ линии с точностью в пределах 0,2 μ_B .

После опубликования исследования Баринского и др. в 1990 г. известны лишь две работы, в которых $K\alpha$ линию применяли для оценки спинового состояния 3d элементов, а именно, для качественного подтверждения перехода из низкоспинового в высокоспиновое состояние в нескольких спин-кроссовер соединениях на основе железа [97; 99] (рисунок 1.13). Очевидно, что $K\alpha$ линия не нашла такого же широкого применения среди спектроскопистов, как $K\beta_{1,3}$ линия. Можно указать две причины подобного дисбаланса. Во-первых, изменения формы $K\beta_{1,3}$ линий вследствие изменения спинового момента 3d оболочки легче оцениваются визуально, чем изменения ширины $K\alpha_1$ линии. Во-вторых, линейная зависимость ширины $K\alpha_1$ линии от спина 3d оболочки S_{3d} была в значительной степени “дискредитирована” в работах Kawai, Suzuki и др. на сильнокоррелированных оксидах железа и кобальта [10; 98] (см. рисунок 1.14). Понять отсутствие линейной зависимости для оксидов данных элементов можно на основе классификации оксидов, введенной Zaanen и др. [100]. При создании основной дырки, электростатическое поле на атоме изменяется, вызывая

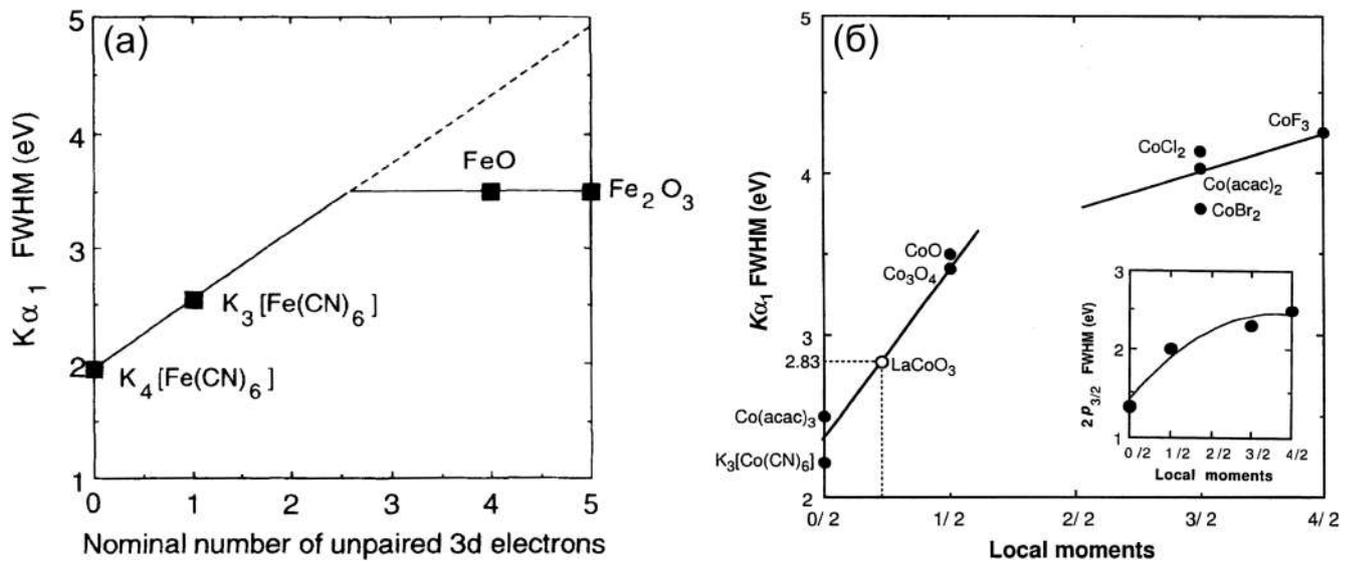


Рисунок 1.14 — Зависимость ширины на половине высоты (FWHM) $K\alpha_1$ линии в соединениях железа (а) и кобальта (б). Рисунки взяты из работ [10] и [98] соответственно.

сдвиг 3d орбиталей в сторону более низких энергий относительно уровня Ферми (рисунки 1.15(а) и (б)). Величина этого сдвига зависит, в первую очередь, от экранирующих свойств 3d электронов: в ковалентных соединениях соответствующие сдвиги существенно меньше, чем в ионных соединениях [10]. По отношению к влиянию этого сдвига на заселенность 3d оболочки, все ионные соединения 3d металлов могут быть отнесены к одной из двух подгрупп [100; 101]. Ионные соединения элементов с $Z \geq 25$ преимущественно относятся к подгруппе изоляторов с переносом заряда. В них 3d орбитали переходного металла пересекают 2p орбитали лиганда при образовании основной дырки, что приводит к переносу заряда с 2p орбиталей лиганда на 3d орбитали металла (рисунки 1.15(в) и (г)). В этом случае эффективное число 3d электронов отличается от числа электронов в основном состоянии (без основной дырки), что приводит к $1s^1 3d^{n+\delta}$ промежуточному состоянию. Этот эффект и является причиной наблюдаемого поведения FWHM $K\alpha_1$ в оксидах на основе железа и кобальта. Линейная зависимость FWHM $K\alpha_1$ от S_{3d} не подвергается сомнению: отсутствие линейной зависимости между FWHM и S_{3d} порождается разницей между номинальным числом 3d электронов и их эффективным числом в возбужденном состоянии. Эта картина была отчасти подтверждена в исследованиях соединений на основе железа, проведенных при захвате электрона с 1s уровня ядром, при котором электростатическое поле атома не изменяется: в таком эксперименте положе-

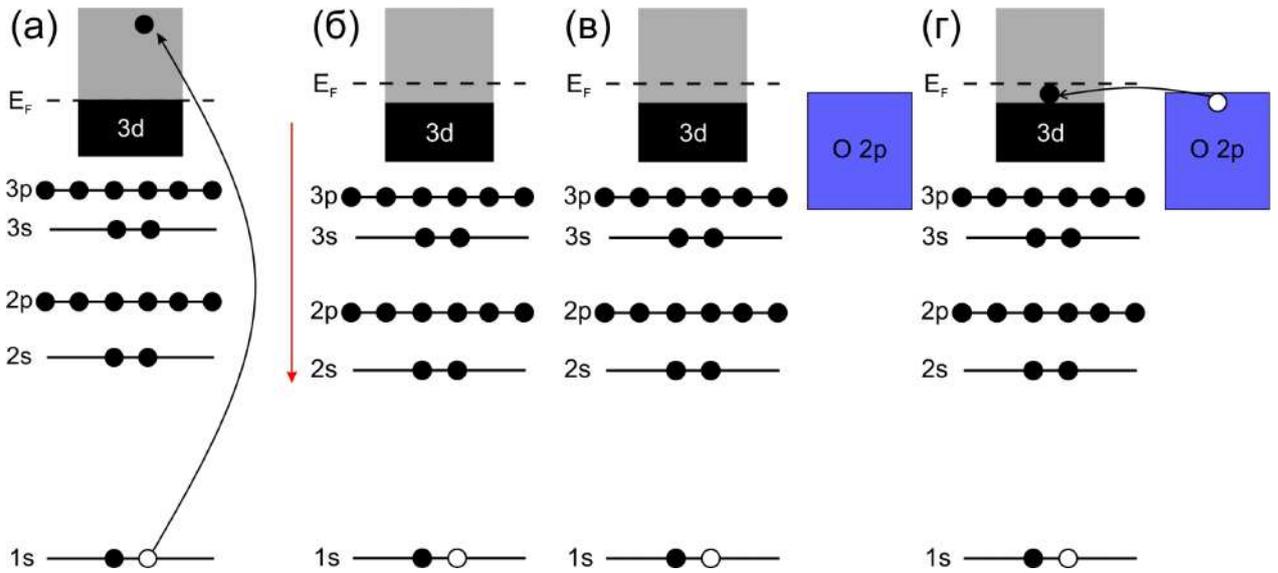


Рисунок 1.15 — Явление переноса заряда с 2p орбиталей кислорода на 3d орбитали железа в состоянии с остовой дыркой в изоляторах с переносом заряда.

Пояснения к рисункам приведены в тексте.

ние максимума $K\beta_{1,3}$ линии было пропорционально номинальному спину 3d оболочки [5].

С другой стороны, ионные соединения элементов с $Z \leq 25$ являются изоляторами Мотта-Хаббарда [101]. Для таких соединений незанятые d зоны расположены намного выше 2p зон лигандов по сравнению с изоляторами с переносом заряда. Следовательно, при образовании остовой дырки p электроны лиганда не переносятся на 3d орбитали металла. Эффективное число 3d электронов в промежуточном состоянии не отличается от числа электронов в основном состоянии для изоляторов подобного типа, и для легких переходных металлов эффект переноса заряда играет много меньшую роль, чем для элементов конца 3d ряда [102].

Главное отличие $K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_{1,3}$ спектров заключается в том, электроны какой внутренней оболочки испытывают обменное взаимодействие с 3d электронами; потенциал остовой дырки и его влияние на эффективное число 3d электронов в обоих случаях очевидно одинаков. Это означает, нет никаких оснований ожидать, что эффект переноса заряда в состоянии с остовой дыркой будет по-разному влиять на форму этих спектров. Однако до сих пор в литературе отсутствуют работы, посвященные сравнению чувствительности $K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_{1,3}$ спектров к эффекту переноса заряда в состоянии с остовой дыркой для оксидов железа. Если бы удалось показать, что оба спектра одинаково чувствительны к данному эффекту, это означало бы, что $K\alpha_{1,2}$ спектры можно

использовать для решения тех же задач применительно к ионным соединениям элементов с $Z \geq 25$, что и $K\beta_{1,3}$ спектры. Кроме того, из представленного обзора опубликованных работ ясно, что до сих пор экспериментально не была подтверждена возможность получения точных (в пределах экспериментальной погрешности) величин локальных спиновых моментов атомов железа даже для соединений, в которых перенос заряда можно ожидать малым (например, в металлических сплавах железа, в которых потенциал остовой дырки хорошо экранируется подвижными $3d$ и $4s,p$ электронами). Последняя задача представляет особый интерес, поскольку применение $K\alpha_{1,2}$ линии для определения ЛСМ обладает рядом преимуществ, а именно, интенсивность данной линии на порядок выше, чем интенсивность $K\beta_{1,3}$ главной линии, что делает возможным исследование ЛСМ в образцах с низкой концентрацией исследуемого элемента даже на лабораторных спектрометрах. Кроме того, за счет высокой интенсивности применение $K\alpha_{1,2}$ линии позволило бы получать величины ЛСМ с более высокой точностью за разумное время вследствие возможности набора статистически более достоверного числа импульсов по сравнению с $K\beta_{1,3}$ спектрами.

2 HERFD спектры поглощения, полученные на L₃-крае молибдена: эксперимент и компьютерное моделирование

2.1 Детали эксперимента и расчетов

2.1.1 Приготовление и аттестация образцов

Образцы MoO₃, Li₂MoO₄, Na₂MoO₄ и CaMoO₄ были коммерческими реактивами высокого качества, отожженными на воздухе: Li₂MoO₄, Na₂MoO₄ и CaMoO₄ при 400 °С, MoO₃ – при 600 °С. Высокотемпературная тригональная форма ZrMo₂O₈ была синтезирована посредством твердотельных реакций из соответствующих высококачественных оксидов. 2H-молибденит MoS₂ был рудным концентратом с единственным кристаллическим включением в виде кварца. Образцы MoO₂ и Mo₂(OAc)₄ были коммерческими реактивами высокого качества, заказанными в компании Sigma Aldrich. Образец металлического молибдена был высококачественной фольгой, также заказанной в Sigma Aldrich. Фазовый состав образцов контролировался методом XRD на дифрактометре ARL X'TRA путем сравнения полученных дифрактограмм с дифрактограммами базы данных ICSD (inorganic crystal structures database). Структурные параметры соединений приведены в таблице 3. Синтез и аттестация образцов были выполнены Налбандяном В.Б. (Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону).

Измельченные порошки исследуемых соединений были смешаны с порошком нитридом бора в объемной пропорции 1:1 и спрессованы в круглые таблетки диаметром 13 мм. Не было принято никаких особых мер для избегания эффекта самопоглощения, который проявляется в виде измененных относительных интенсивностей спектральных особенностей при условии, что размер исследуемых частиц больше или равен одной длине поглощения (глубина, на которой интенсивность излучения убывает в e раз). Измерения в таких условиях называются “приближением массивного образца”. Поэтому относительные интенсивности наблюдаемых спектральных особенностей могут отличаться от интенсивностей спектров, полученных в режиме “на пропускание” или в полном выходе электронов, либо на наночастицах или от монослоев. Стоит отметить, что во многих

экспериментах, проводимых, например, *in situ* или *operando*, исследователи работают именно в приближении массивного образца.

2.1.2 Измерения рентгеновских спектров поглощения

Спектры L_3 -края поглощения молибдена были измерены в HERFD режиме. Измерения были проведены на экспериментальной станции ID26 ESRF (г. Гренобль, Франция). Энергию падающего на образец излучения варьировали парой охлаждаемых жидким азотом кристаллов кремния с отражающим семейством плоскостей (111). Для калибровки энергии излучения была использована фольга металлического молибдена. Пятно падающего пучка на образце имело размеры $0,1 \times 0,7$ мм, полный поток падающего излучения составил 10^{13} фотонов в секунду. Спектры были измерены на образцах, помещенных в вакуум внутри TEXS спектрометра, конструкция и функциональные характеристики которого детально описаны в приложении А. Для данного эксперимента были отобраны пять Si(111) кристаллов-анализаторов с наилучшим спектральным разрешением. Число фотонов, регистрируемых за 1 секунду на максимуме спектра поглощения, варьировалось от $175,5 \times 10^3$ для молибденовой фольги до $24,7 \times 10^3$ для $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$. Спектры были нормированы на интенсивность падающего пучка, которая детектировалась фотодиодом после рассеянии пучка от пленки Kapton. Затем спектры были нормированы на одинаковую площадь под каждой кривой в диапазоне 40 эВ от края поглощения сопоставления друг с другом. Все соединения были проверены на радиационную устойчивость посредством сравнения пяти записанных последовательно спектров по 10 секунд каждый в области края поглощения с одной точки образца; ни одно из соединений не продемонстрировало чувствительность к падающему пучку.

HERFD-XAS спектры были измерены детектированием интенсивности на максимуме $L\alpha_1$ эмиссионной линии ($3d_{5/2} \rightarrow 2p_{3/2}$ переход). Взаимосвязь спектров поглощения полученных в HERFD режиме и в обычном режиме на пропускание обсуждалась на стр. 15. Напомним, что спектры поглощения, полученные в HERFD режиме, являются хорошим приближением к коэффициенту линейного поглощения $\mu(E)$, если все спектральные особенности располагаются вдоль диагоналей RIXS-плоскости, построенной по осям

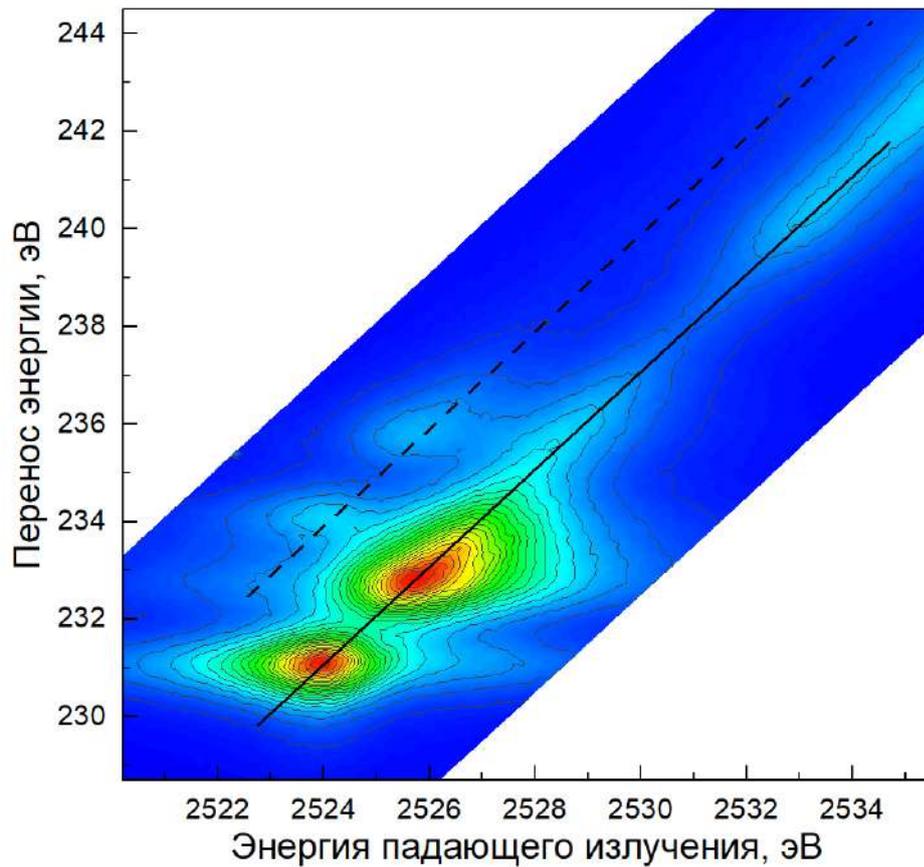


Рисунок 2.1 — $2p_{3/2}3d$ RIXS-плоскость $ZrMo_2O_8$. Сплошной и пунктирной линиями показаны резонансы, соответствующие $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ конечным состояниям соответственно.

“энергия падающего излучения”-“перенос энергии”. На рисунке 2.1 показана $L\alpha$ RIXS-плоскость соединения $ZrMo_2O_8$, которая является характерной для соединений, исследованных в данной работе. Все спектральные особенности располагаются вдоль двух диагональных линий, соответствующих конечным состояниям $2p_{3/2}^6 3d_{5/2}^5$ (сплошная линия) и $2p_{3/2}^6 3d_{3/2}^3$ (пунктирная линия), расщепленным спин-орбитальным взаимодействием. Поскольку на плоскости не наблюдается недиагональных резонансов, можно сделать вывод, что представленные L_3 HERFD спектры молибдена являются хорошим приближением к $\mu(E)$.

Физика улучшенного спектрального разрешения по сравнению с обычными техниками измерения спектров рентгеновского поглощения, характерная для HERFD подхода, была изложена на страницах 15-18. Полное экспериментальное уширение спектральных линий в данном исследовании было рассчитано с использованием алгоритма, предложенного в работе [22], и, предполагая разрешение $Si(111)$ монохроматора равным 0,35 эВ при энергии монохро-

матизированного излучения 2,5 кэВ, а разрешение кристаллов-анализаторов спектрометра равным 1 эВ, составило 1,06 эВ; ширины L_3 и M_5 уровней были взяты из работы [103].

Центры тяжести первого и второго пиков белых линий MoO_3 , Li_2MoO_4 , Na_2MoO_4 , $CaMoO_4$ и $ZrMo_2O_8$ были найдены посредством аппроксимации пиков функциями Гаусса.

2.1.3 *Ab initio* расчеты электронной структуры и спектров поглощения

Для расчетов электронной структуры и спектров рентгеновского поглощения соединений 2H- MoS_2 , MoO_2 и $CaMoO_4$ в основном и возбужденном (с дыркой в $2p_{3/2}$ уровне) состоянии был использован программный пакет Wien2k [104]. Выбор данного пакета обусловлен тем, что он является полнопотенциальным, и в его основе лежит метод присоединенных линеаризованных плоских волн + локальные орбитали – один из наиболее аккуратных подходов для расчета зонной структуры, поэтому пакет Wien2k является одним из самых популярных *ab initio* пакетов для расчетов спектров поглощения. Кроме того, учет потенциала дырки в основном уровне при расчете спектров поглощения в этом пакете был признан корректным в целом ряде работ (см., например, [105—107]). Приближение обобщенного градиента потенциала (GGA) в параметризации PBE [108] было использовано для учета обменно-корреляционной энергии. В расчетах использовались найденные экспериментально параметры решеток исследуемых соединений. Параметр RK_{max} был принят равным 7 во всех расчетах. При расчетах сверхъячеек расстояние между двумя возбужденными атомами составляло не менее 9,7 Å во избежание взаимодействия между возбужденными центрами (см., например, [109]). Электрон, удаленный с $2p_{3/2}$ уровня для моделирования потенциала основной дырки, перемещался в валентную зону для сохранения зарядовой нейтральности сверхъячейки. Окончательные размеры k-сеток, использованные для каждого соединения, приведены в таблице 1. Рассчитанные плотности электронных состояний были размыты гауссианом с шириной на половине высоты 0,1 эВ;

Таблица 1 — Размер k-сеток и сверхъячеек для рассчитанных соединений.

Соединение	Размер k-сетки		Размер сверхъячейки
	Элементарная ячейка	Сверхъячейка	
MoS ₂	12×12×4	3×3×4	4×4×1
MoO ₂	10×10×10	4×4×4	2×2×2
CaMoO ₄	8×8×4	4×4×4	2×2×1

размытие лоренцианом шириной 0,75 эВ было применено к каждому рассчитанному спектру поглощения.

В данной работе также был протестирован программный код FDMNES [110], работающий в прямом пространстве и предназначенный для моделирования XAS спектров как периодических твердых тел, так и молекул. Данный код так же, как и Wien2k, является одним из самых востребованных среди спектроскопистов. Спектры металлического молибдена, дисульфида молибдена и молибдата кальция были смоделированы с использованием данного кода. Ключевые параметры расчетов, варьируемые для достижения наилучшего совпадения моделируемых спектров с экспериментом, приведены в таблице 2; пояснение значений параметров расчетов как для FDMNES, так и для Wien2k, приведены в приложении Г.

2.2 Результаты и обсуждение

2.2.1 Полуколичественный анализ экспериментальных L₃ HERFD спектров поглощения молибдена

Структурные параметры, относящиеся к локальному окружению молибдена в исследуемых соединениях, представлены в таблице 3. Экспериментальные HERFD-XAS спектры приведены на рисунке 2.2.

Энергетическое положение первой точки перегиба спектров (по которой определяется так называемый край поглощения рентгеновских лучей) демонстрирует монотонную нелинейную зависимость от номинальной степени окисления ионов молибдена (рисунок 2.3). Нелинейные сдвиги 3d_{5/2} уровня мо-

Таблица 2 — Ключевые параметры расчетов в пакете FDMNES, варьируемые для достижения наилучшего согласия с экспериментом.

Соединение	Radius, Å	Atom	SCF	Green	Excited	E_cut, эВ	Gamma_hole, эВ	Gamma_max, эВ
Mo металл	9	по умолчанию	-	+	-	1,0	1,0	4,0
MoS ₂	8	по умолчанию	+	-	+	1,0	0,5	0,6
CaMoO ₄	10	4d ² 5s ² 5p ²	-	+	-	0,5	0,5	0,6

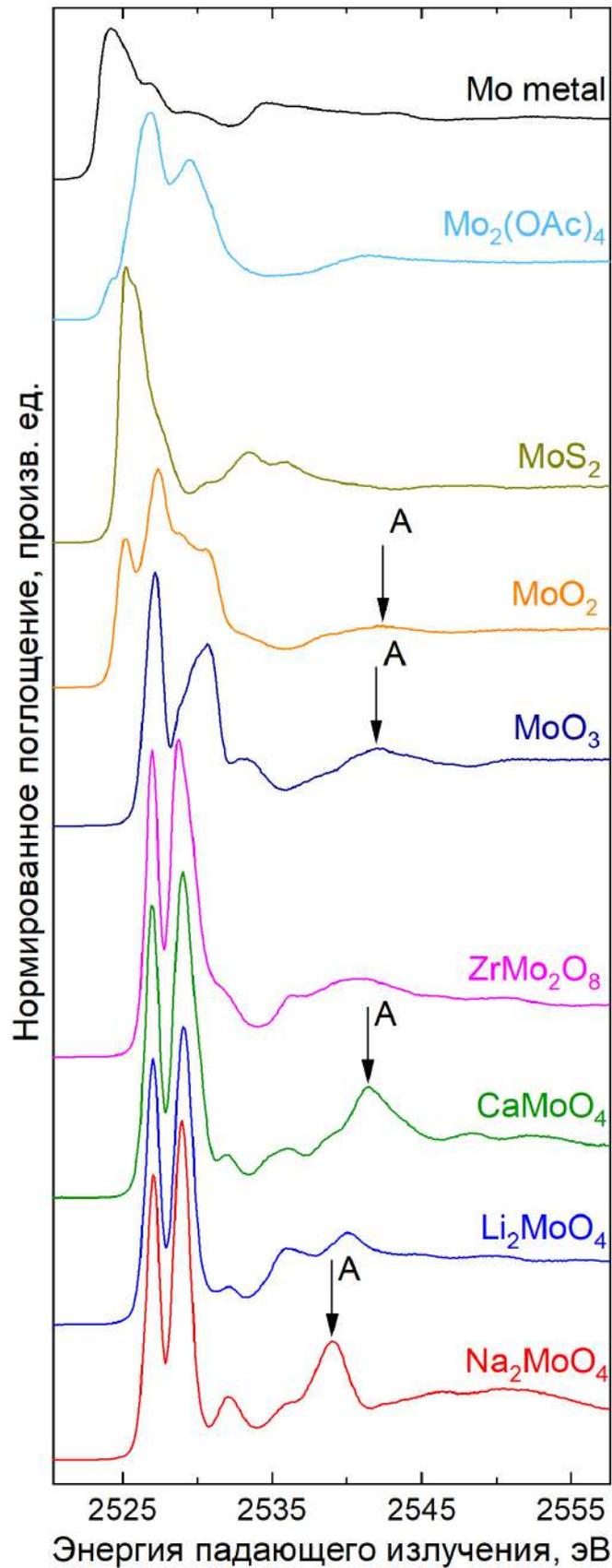


Рисунок 2.2 — Экспериментальные L₃ HERFD-XAS спектры исследованных соединений в порядке возрастания формальной степени окисления атомов молибдена, сверху вниз. Остальные детали рисунка представлены в тексте.

Таблица 3 — Параметры локального окружения и степени окисления атомов Mo в исследованных соединениях.

Соединение	Точечная группа симметрии вокруг атома Mo	Окружение	Длины связей, Å	Номинальная степень окисления атома Mo (конфигурация валентных электронов)
Mo металл	O_h	8 Mo	$8 \times 2,726$	0 ($4d^5 5s^1$)
$Mo_2(OAc)_4$	C_1	4 O 1 Mo	2,107, 2,109, 2,121, 2,137 2,093	2+ ($4d^4$)
2H-MoS ₂	D_{3h}	6 S	$6 \times 2,417$	4+ ($4d^2$)
MoO ₂	C_1	6 O 1 Mo	1,968, 1,970, 1,984, 1,990, 2,075, 2,077 2,512	4+ ($4d^2$)
MoO ₃	C_s	6 O	1,671, 1,734, $2 \times 1,948$, 2,251, 2,332	6+ ($4d^0$)
Li ₂ MoO ₄	C_1	4 O	1,76, 1,763, 1,765, 1,77	6+ ($4d^0$)
Na ₂ MoO ₄	T_d	4 O	$4 \times 1,771$	6+ ($4d^0$)
CaMoO ₄	S_4	4 O	$4 \times 1,775$	6+ ($4d^0$)
ZrMo ₂ O ₈	C_1	4 O	1,676, 1,733, 1,808, 1,813	6+ ($4d^0$)

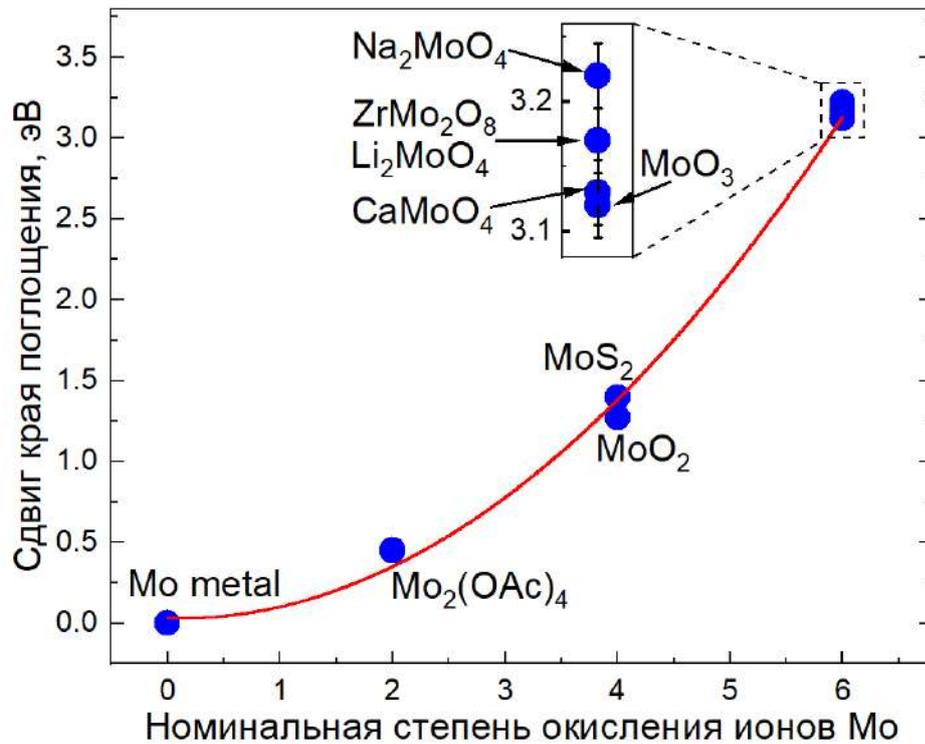


Рисунок 2.3 — Зависимость относительного расположения края поглощения от номинальной степени окисления ионов Мо в исследованных соединениях. Красная линия показывает параболическую аппроксимацию для экспериментальных точек. На главном рисунке, высота полной экспериментальной погрешности меньше, чем размер символа.

либдена при возрастании степени окисления ранее наблюдали в эксперименте по фотоэмиссии электронов [111]. Наблюдаемые величины сдвигов края поглощения сиозмеримы со сдвигами, наблюдаемыми на $L_{2,3}$ -краях хрома [112] (хром является элементом, изоэлектронным молибдену). de Groot и др. рассчитал похожую параболическую зависимость для степеней окисления молибдена от 0 до 6+ [66]. В данных расчетах межатомные связи рассматривались как чисто ионные, поэтому полученные сдвиги края поглощения имели гораздо большие значения, чем экспериментально наблюдаемые. Можно было бы ожидать существенного отклонения от полученной теоретически параболической зависимости в эксперименте при высоких степенях окисления молибдена из-за возрастающей ковалентной составляющей в связях Мо-лиганд [113]. Однако достаточно аккуратное описание параболой как экспериментально, так и теоретически полученных сдвигов свидетельствует в пользу того, что ковалентная составляющая в связях Мо-лиганд существенно не меняется с изменением степени окисления. Из вставки на рисунке 2.3, показывающей соединения с Мо с номинальной степенью окисления 6+, видно, что положение края поглоще-

ния в этих соединениях в пределах экспериментальной погрешности не зависит ни от числа лигандов, ни от отклонений кислородного тетраэдра от идеальной формы. Согласно результатам данного исследования, при окружении атомов Mo атомами кислорода экспериментально наблюдаемые сдвиги края поглощения можно приписать, таким образом, изменениям степени окисления атомов молибдена, а не изменениям локальной симметрии.

Характерными особенностями XAS спектров молибдена в данных соединениях являются сильная белая линия, соответствующая $2p_{3/2}^6 4d^n \rightarrow 2p_{3/2}^5 4d^{(n+1)}$ переходу, и пик A, отмеченный стрелками для некоторых соединений на рисунке 2.2. Белая линия часто расщеплена на 2 пика в результате действия кристаллического поля на 4d орбитали молибдена. Для атомов Mo, окруженных 6-ю атомами лиганда, эти пики представляют t_{2g} и e_g уровни, а в случае тетраэдрического окружения - t_2 и e . (В нижеследующем обсуждении используются эти же обозначения для искаженных октаэдрических и тетраэдрических локальных окружений для сохранения простоты изложения материала.) Как было показано в работе Ваге и др., ионы Mo в тетраэдрическом окружении демонстрируют характерное расщепление в 1,8-2,1 эВ, а для ионов с 6 лигандами в первой координационной сфере расщепление лежит в диапазоне 3-4,5 эВ [43]. Для численного определения величины расщепления белой линии в L_3 спектрах поглощения молибдена обычно применяется анализ второй производной спектра поглощения [44]. Данный анализ позволяет легко отличить один тип окружения от другого.

Спектры всех соединений, исследованных в данной работе, за исключением металлического молибдена, MoO_2 и $2H-MoS_2$, демонстрируют расщепление белых линий. Более высокое спектральное разрешение в HERFD измерениях позволяет изучать детали распределения по энергии незанятых 4d-состояний, включая непосредственное наблюдение расщепленных уровней и особенностей спектра поглощения, следующих непосредственно за белыми линиями. В этом контексте особый интерес представляет группа соединений, в которую входят Li_2MoO_4 , Na_2MoO_4 , $CaMoO_4$ и $ZrMo_2O_8$: ионы Mo в каждом из них находятся в тетраэдрическом окружении, а форма тетраэдров варьируется от правильной до сильно деформированной. Анализ белых линий в этих соединениях с известной структурой выявит возможности качественного анализа L_3 HERFD спектров и поможет проиллюстрировать несколько важных идей.

Таблица 4 — Параметры пиков в соединениях с расщепленными белыми линиями.

Соединение	O-Mo-O мин. и макс. углы, град.	Длины связей Mo-O, Å	t_2 (t_{2g})		e (e_g)		ΔE_p , эВ (± 0.01)	ΔE_c , эВ (± 0.01)
			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	1,7	2,12
CaMoO ₄	106,8, 115	4×1,775	1,72	1,44	1,09	1,0	2,0	2,25
Li ₂ MoO ₄	107,2, 111,7	1,76, 1,763, 1,765, 1,77	1,43	1,06	1,10	-1,04	2,0	2,11
Na ₂ MoO ₄	4×109,47	4×1,771	1,36	1,00	1,08	-1,04	1,9	1,98
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	3,5	3,1

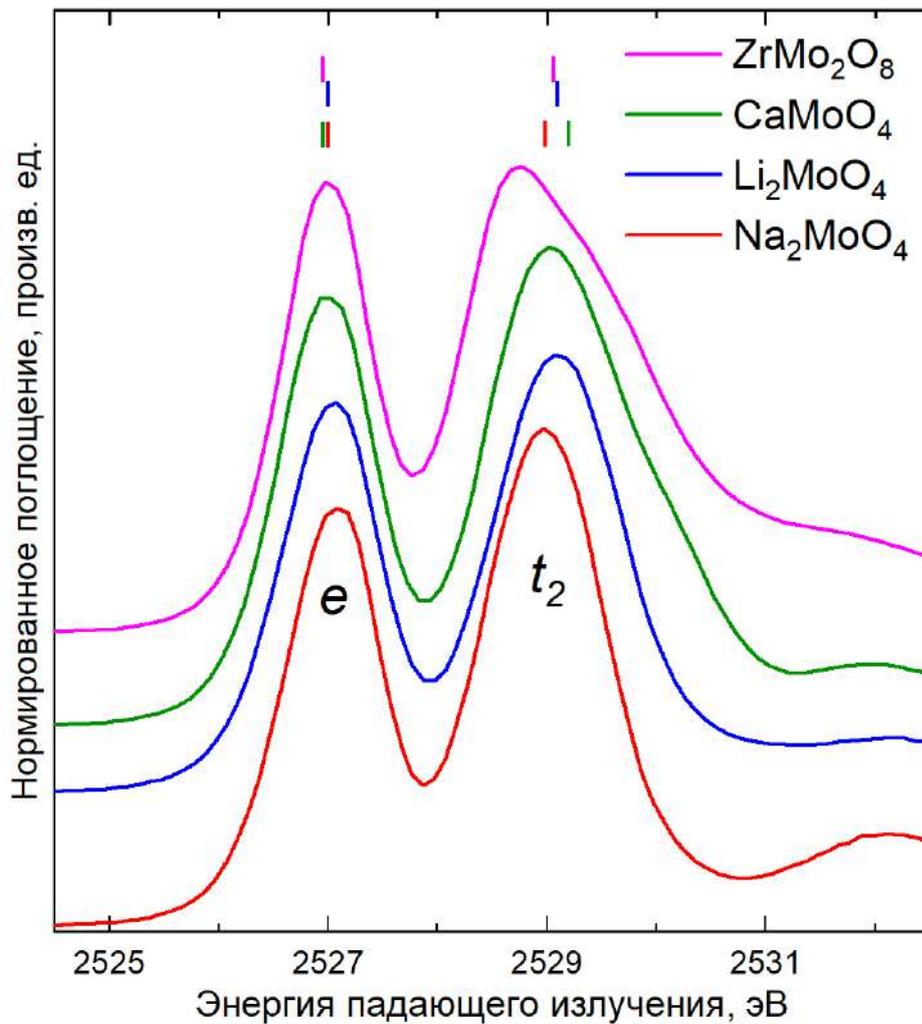


Рисунок 2.4 — Белые линии L_3 HERFD спектров поглощения соединений с ионами Mo^{6+} в тетраэдрическом окружении. Вертикальными штрихами отмечены позиции центров тяжести пиков.

Белые линии L_3 спектров данных соединений приведены на рисунке 2.4, наиболее важные параметры пиков представлены в таблице 4 вместе с параметрами локальных окружений атомов молибдена. Пики, соответствующие незанятым состояниям e симметрии демонстрируют незначительные изменения как по ширине на половине высоты (обозначенной как Γ в таблице 4), так и по индексу асимметрии (ИА), определяемой как отношение полуширин на половине высоты с высоко- и низкоэнергетической сторон пика [114]. Напротив, пики t_2 выявляют существенные изменения формы при снижении симметрии кислородного тетраэдра в соединениях CaMoO_4 и ZrMo_2O_8 . На языке молекулярной симметрии, асимметрия t_2 пика в данных соединениях может быть понята как расщепление трехкратно вырожденного уровня, вызванное понижением симметрии от тетраэдрической. Орбитали как e , так и t_2 симметрии взаимодействуют с p орбиталями лиганда, однако пространственное перекрытие больше

для t_2 орбиталей, поскольку орбитали данной симметрии направлены в сторону лигандов в этом типе локального окружения. Как следствие, они более чувствительны к изменениям симметрии кислородного тетраэдра. Тетраэдр правильной формы в соединении Na_2MoO_4 проявляет себя идеально симметричным t_2 пиком; в молибдате лития небольшой разброс величин длин связей Мо-О и углов О-Мо-О приводит к росту ширины и асимметрии пика. Дальнейшее деформирование кислородного тетраэдра в CaMoO_4 и ZrMo_2O_8 обуславливают резкий рост Г и ИА t_2 пика в этих соединениях (см. таблицу 4).

Атомы Мо в MoO_3 находятся в искаженном октаэдрическом окружении, следовательно, первый пик белой линии соответствует свободным состояниям t_{2g} симметрии, а пик, располагающийся выше по энергии – состояниям e_g симметрии. В данном случае e_g орбитали направлены в сторону лигандов, поэтому данный пик демонстрирует большую ширину, чем t_{2g} пик. Из-за большего пространственного перекрытия d орбиталей молибдена и p орбиталей кислорода расщепление белой линии больше, чем в случае тетраэдрического окружения. Значительный разброс как по длинам связей Мо-О, так и по углам О-Мо-О, приводит к сложной форме e_g пика (рисунок 2.2). Принимая во внимание результаты анализа спектров соединений с тетраэдрическим окружением атомов Мо, можно сделать вывод, что в общем случае форма второго пика белой линии как в T_d , так и в O_h окружениях наиболее чувствительна к взаимодействию с лигандами и, таким образом, может быть использована для качественной оценки “правильности” полиэдра лигандов. Аккуратный анализ изменений второго пика, например, в исследованиях *operando*, может пролить свет на механизм химических реакций или функционирования устройств, созданных на основе соединений молибдена.

Если пики белой линии спектроскопически различимы, разница их энергий может быть описана численно 1) через разницу энергий максимумов пиков ΔE_p , либо 2) через разницу энергий их центров тяжести ΔE_c (см. таблицу 4). Первый подход может быть рекомендован для быстрой оценки симметрии локального окружения (как говорилось выше, T_d и O_h окружения демонстрируют существенно разные величины расщепления). Вторая процедура позволяет получить разницу средних энергий орбиталей, составляющих пики. В теории кристаллического поля взаимодействие между металлическим центром и лигандами сводится к простому электростатическому взаимодействию, и величина расщепления кристаллическим полем пропорциональна расстоянию

металл-лиганд. Таблица 4 однозначно демонстрирует, что ни ΔE_p ни ΔE_c не коррелируют со средними Mo-O расстояниями в соединениях с тетраэдрическим окружением. Это особенно очевидно в случае соединений CaMoO_4 и Na_2MoO_4 , которые имеют сравнимые длины связей молибдена с ближайшими соседями, но совершенно различные ΔE_p и ΔE_c . Asakura и др. теоретически показали, что изменения углов связей могут привести к сдвигу центров тяжести линий даже если длины связей остаются неизменными [115]. В теории поля лигандов, которая делает акцент на конструировании молекулярных орбиталей из орбиталей металла и лигандов, энергия электрона на конечных орбиталях является суммой пяти компонентов, имеющих различные знаки [116]. Это означает, что энергию расщепления белой линии в кристаллическом поле нельзя использовать для оценки длин связей Mo-O.

Ранее было предположено, что интенсивность особенности А, которая является общей для спектров всех исследованных в настоящей работе соединений (рисунок 2.2 и 2.5(а)), коррелирует с разбросом длин связей молибден-лиганд [117]. В данной работе этому предположению не было найдено подтверждения. Данные, представленные на рисунке 2.2 и в таблице 3 однозначно демонстрируют, что, несмотря на большой разброс в длинах связей Mo-O, пик А является более интенсивным в спектре MoO_3 , чем в спектре MoO_2 . Анализ области спектра, следующей за белой линией для соединения CaMoO_4 показывает, что все спектральные особенности в этой области являются результатом рассеяния электронов от множества координационных сфер, а не только от ближайших соседей возбужденного атома. Рассчитанные спектры поглощения для радиусов атомных кластеров (РК), при которых происходят наиболее важные изменения формы спектров, представлены на рисунке 2.5(б). Особенность А появляется уже при $\text{РК}=3 \text{ \AA}$, форма этой особенности постепенно изменяется с изменением РК, выходя на насыщение при $\text{РК}\approx 10 \text{ \AA}$. Пик С появляется при $\text{РК}=4.15 \text{ \AA}$, а особенности В и D – при еще больших РК. В то время как интенсивности пиков А, В, С эволюционируют постепенно, интенсивность пика D изменяется скачкообразно при изменении РК с 6,8 до 7,2 \AA . Можно сделать вывод, что интенсивности и форма спектральных особенностей, следующих за белой линией, отражают радиальное упорядочение атомов вокруг поглощающего центра, что объясняет различие в форме пика А в MoO_3 и MoO_2 . В соединении MoO_3 атомы, за исключением лигандов, формируют пары, в которых атомы равноудалены от центрального атома Mo, тогда как в

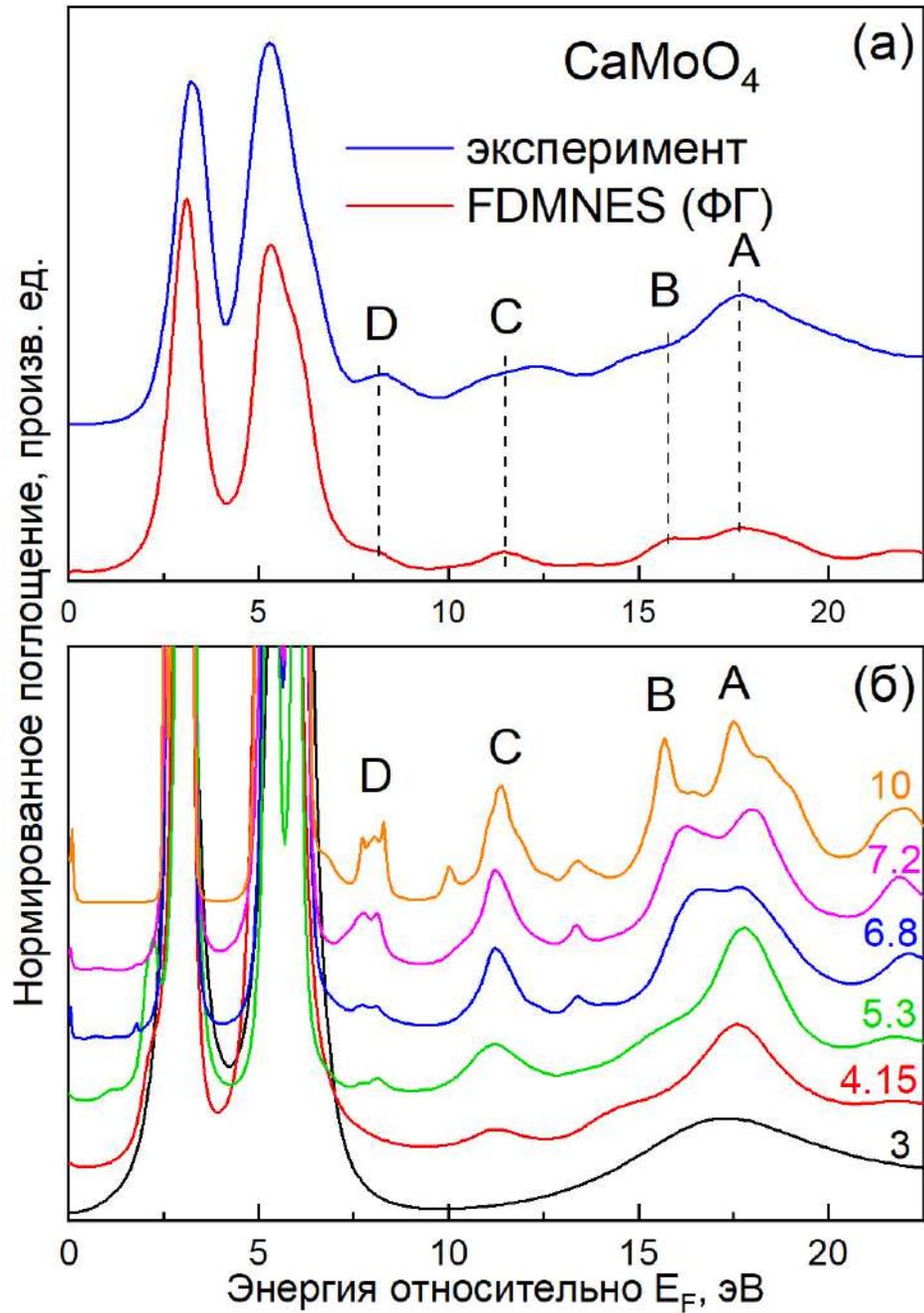


Рисунок 2.5 — (а) Экспериментальный L_3 HERFD и рассчитанный в пакете FDMNES (функции Грина) спектр поглощения CaMoO_4 . (б) Рассчитанные без учета экспериментального размытия спектры поглощения CaMoO_4 для кластеров различных радиусов, величины которых (в Å) представлены над каждой кривой.

MoO₂ большинство атомов находятся на разном расстоянии от Mo. (Распределение атомов вокруг центрального атома Mo в простых оксидах, а также CaMoO₄ и Na₂MoO₄ представлено графически на рисунке 2.6.) В этом случае длины как одиночных, так и множественных путей рассеяния возбужденного с 2p_{3/2} уровня электрона, из которых складывается пик А в MoO₂, распределены в определенном диапазоне практически непрерывно. Помимо этого, типы рассеивателей (атомов), которые определяют фазовый сдвиг рассеянной волны, меняются более хаотично в MoO₂ по сравнению с MoO₃ (рисунок 2.6). Эти два эффекта приводят к уширению пика А в MoO₂. Ситуация в соединении ZrMo₂O₈ схожа с MoO₂, поэтому формы пиков А в этих соединениях аналогичны.

Пример простых оксидов молибдена доказывает, что больший разброс в длинах связей с ближайшими соседями не обязательно приводит к худшему радиальному упорядочению атомов. Следовательно, прямая корреляция между длинами связей Mo-лиганд и параметрами пика А отсутствует. Тем не менее, оказывается, что в соединениях с равными длинами связей Mo-O, исследованными в данной работе, атомы за пределами первой координационной сферы идеально упорядочены по следующим координационным сферам, которые, в свою очередь, имеют радиусы, отчетливо отличающиеся друг от друга. Как следствие, пики А в соединениях CaMoO₄ и Na₂MoO₄ демонстрируют большую интенсивность и меньшую ширину по сравнению с простыми оксидами. Поэтому в спектре с асимметричным вторым пиком белой линии качественный анализ формы пика А может помочь определить вклад в асимметрию полиэдра лигандов углов связей. Эту мысль можно продемонстрировать на примере молибдата кальция, в котором неравные друг другу углы связей O-Mo-O обуславливают асимметричность t_2 пика, в то время как равные длины связей Mo-O обеспечивают резкий и интенсивный пик А.

Положение пика А в различных соединениях не коррелирует со средней длиной связей Mo-O (ср., например, CaMoO₄ и Na₂MoO₄, рисунок 2.2 и таблица 3). Следовательно, этот пик не является аналогом первого континуумного резонанса в XANES спектрах на К-крае поглощения. При замещении лигандов атомами других элементов *в конкретном соединении* положение этой спектральной особенности может зависеть от средней длины связи Mo-лиганд [117]. Процесс замещения атомов лиганда может сопровождаться изменениями интенсивности и ширины данного пика вследствие изменений в радиальном упорядочении атомов вокруг поглощающего центра. Следовательно, изменение

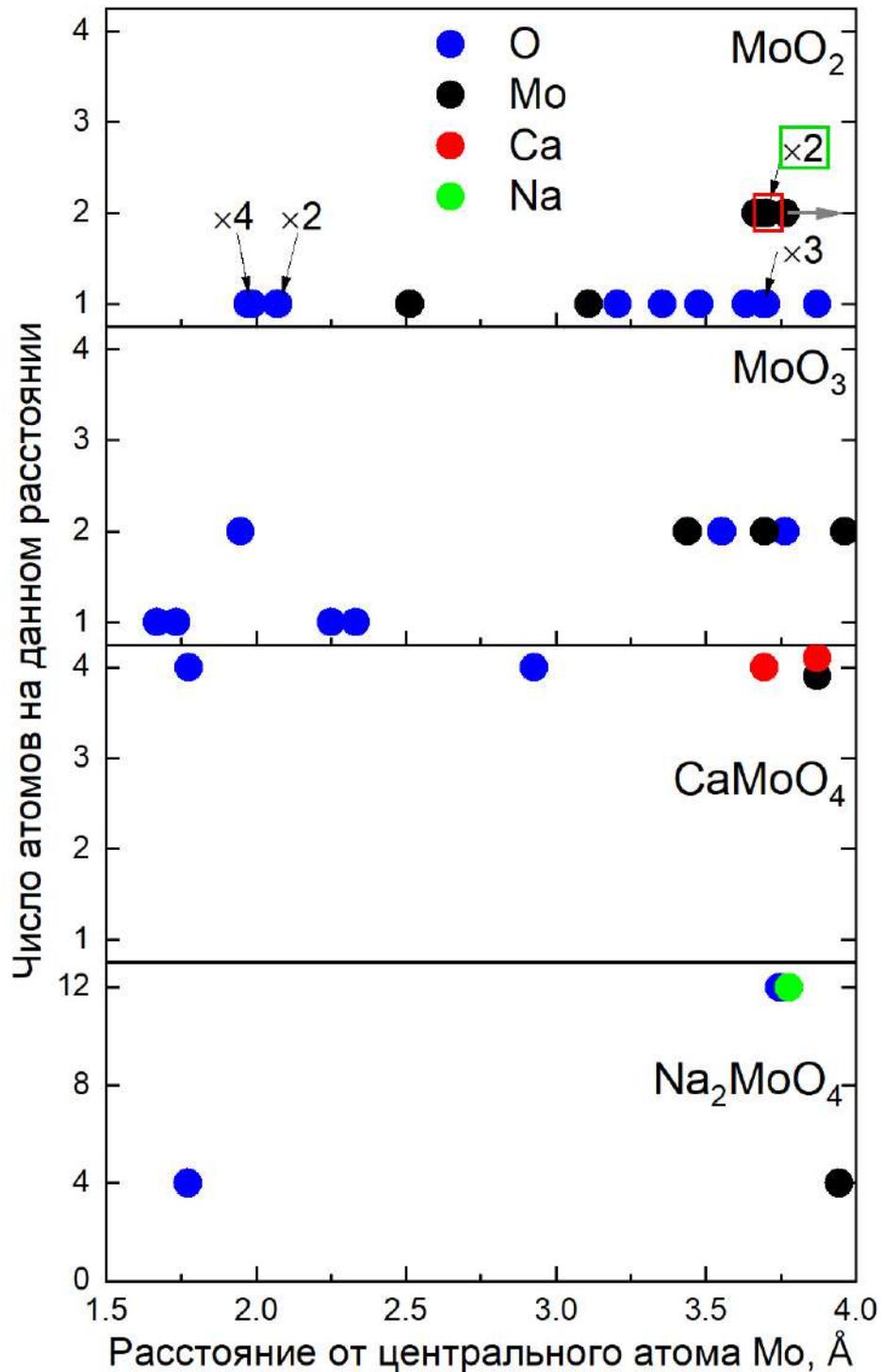


Рисунок 2.6 — Радиальное распределение атомов в пределах 4 Å от поглощающего центра. Метка $\times 2$ (зеленый прямоугольник на верхнем рисунке, например) говорит о том, что под стрелкой находится 2 группы атомов (красный прямоугольник), расположенных на незначительно отличающихся расстояниях от центрального атома Mo, и каждая группа включает 2 атома (серая стрелка, указывающая на ось y).

положения, интенсивности и формы пика А относительно эталонного соединения может служить маркером замещения лигандов, например, в химических реакциях.

Полуколичественный анализ L_3 HERFD-XAS спектров молибдена может быть резюмирован следующим образом:

1. Энергетическое положение края поглощения демонстрирует параболическую зависимость от номинальной степени окисления. Для группы соединений с номинальной степенью окисления $6+$ положение края поглощения не зависит ни от числа лигандов, ни от искажений кислородного полиэдра.
2. Белая линия часто выявляет две различимые группы возбуждений, расщепленные кристаллическим полем лигандов.
3. Величина расщепления белой линии служит индикатором типа локального окружения (тетраэдрического либо октаэдрического) [43].
4. Ширина и асимметрия второго пика белой линии связана с симметрией полиэдра лигандов.
5. Расщепление белой линии, оцененное количественно с помощью максимумов интенсивностей пиков или их центров тяжести, не коррелирует со средней длиной связи с ближайшими соседями.
6. Спектральные особенности, следующие за белой линией, чувствительны к радиальному упорядочению атомов и нечувствительны к углам связей O-Mo-O.
7. Пик А может быть использован для детектирования изменений в длинах связей при замещении лигандов в конкретном соединении.

Здесь следует отметить, что присутствие нескольких кристаллографически и/или химически неэквивалентных позиций атомов Мо может существенно усложнить анализ и даже сделать представленные выводы неправильными. Однако присутствие неэквивалентных позиций будет отчетливо видно на HERFD спектрах.

2.2.2 *Ab initio* расчеты электронной структуры и L_3 спектров поглощения молибдена с использованием пакета Wien2k

Интерпретация особенностей экспериментальных спектров может быть проведена на основе теоретических расчетов. В идеальном случае кристаллическая структура исследуемого соединения известна. Пакеты, работающие в обратном пространстве, зачастую являются предпочтительными при расчетах периодических твердых тел, поверхностей и монослоев. L_3 спектры поглощения 2H-MoS₂, рассчитанные с использованием пакета Wien2k в основном состоянии, а также под влиянием потенциала половины и целой дырки в $2p_{3/2}$ основном уровне, представлены на рисунке 2.7. Спектр, рассчитанный для основного состояния, уже воспроизводит главные особенности экспериментального спектра, а именно сложную структуру пика белой линии спектра и “плечо” на ее высокоэнергетической стороне. Присутствие основной дырки приводит к коллапсу “плеча” и расщеплению белой линии. Наилучшее согласие с экспериментальным спектром по параметру формы белой линии достигается при удалении половины электрона с $2p_{3/2}$ уровня, то есть в положительном потенциале половины основной дырки; при этом расстояние между белой линией и спектральными особенностями, следующими за ней, становится также более соответствующим эксперименту. Эти особенности под действием основной дырки не меняют ни положения относительно друг друга, ни формы в силу делокализованного характера этих конечных состояний.

Для интерпретации наблюдаемых изменений формы белой линии при образовании дырки в основном уровне была рассчитана плотность электронных состояний (ПЭС) d-симметрии атома Mo с разрешением по орбиталям (рисунок 2.8). Оси y и z локальной системы координат были направлены, соответственно, вдоль кристаллографических осей b и c 2H-MoS₂ как при расчете элементарной, так и сверхъячейки. Матричные элементы $2p \rightarrow 5s$ переходов приблизительно в 25 раз меньше, чем для $2p \rightarrow 4d$ переходов, и плотность s состояний много меньше плотности d состояний в области белой линии; исходя из этого, анализ строится на обсуждении только плотностей d состояний молибдена. В основном состоянии d_{z^2} орбиталь и двукратно вырожденная $d_{x^2-y^2}+d_{xy}$ орбиталь энергетически отделены от двукратно вырожденной $d_{xz}+d_{yz}$ орбитали на величину расщепления кристаллическим полем в $\sim 1,2$ эВ (измеренной меж-

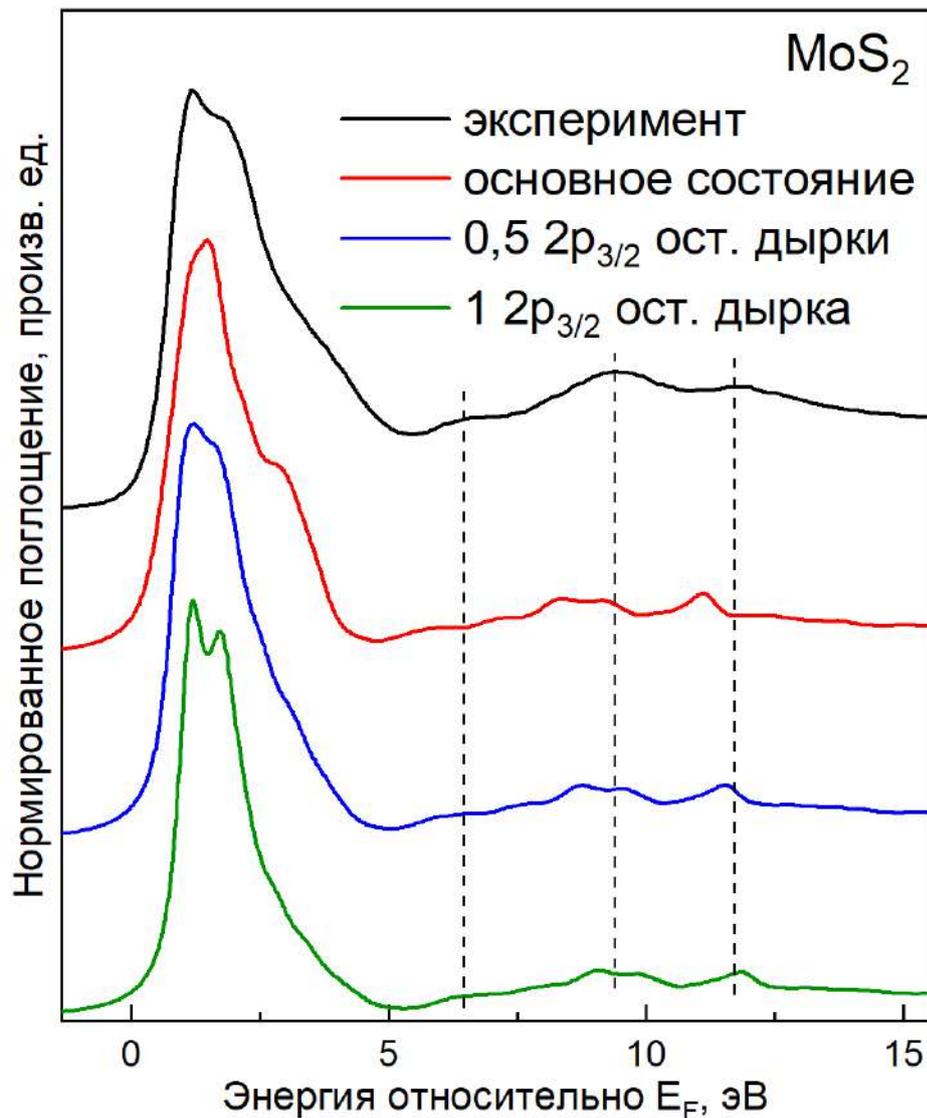


Рисунок 2.7 — Экспериментальный и рассчитанные L_3 спектры поглощения $2H-MoS_2$.

ду центрами тяжести соответствующих плотностей состояний, рисунок 2.8(а)). Поскольку ион S^{2-} является слабым лигандом с точки зрения величины создаваемой им кристаллического поля, наблюдаемое расщепление меньше, чем в оксидах молибдена с тетраэдрическим окружением. Расщепление не выявляется в виде двух пиков из-за значительной ширины $d_{xz}+d_{yz}$ зоны. Положительный потенциал остовой дырки приводит к существенному перераспределению незанятых d состояний в направлении более низких энергий, что обуславливает изменение формы белой линии. Другим следствием неэкранированного положительного потенциала является уменьшение плотности $d_{xz}+d_{yz}$ состояний в диапазоне 3-4,5 эВ выше уровня Ферми (рисунки 2.8(б) и (в)), которая формирует “плечо” на высокоэнергетической стороне белой линии в расчетном спектре.

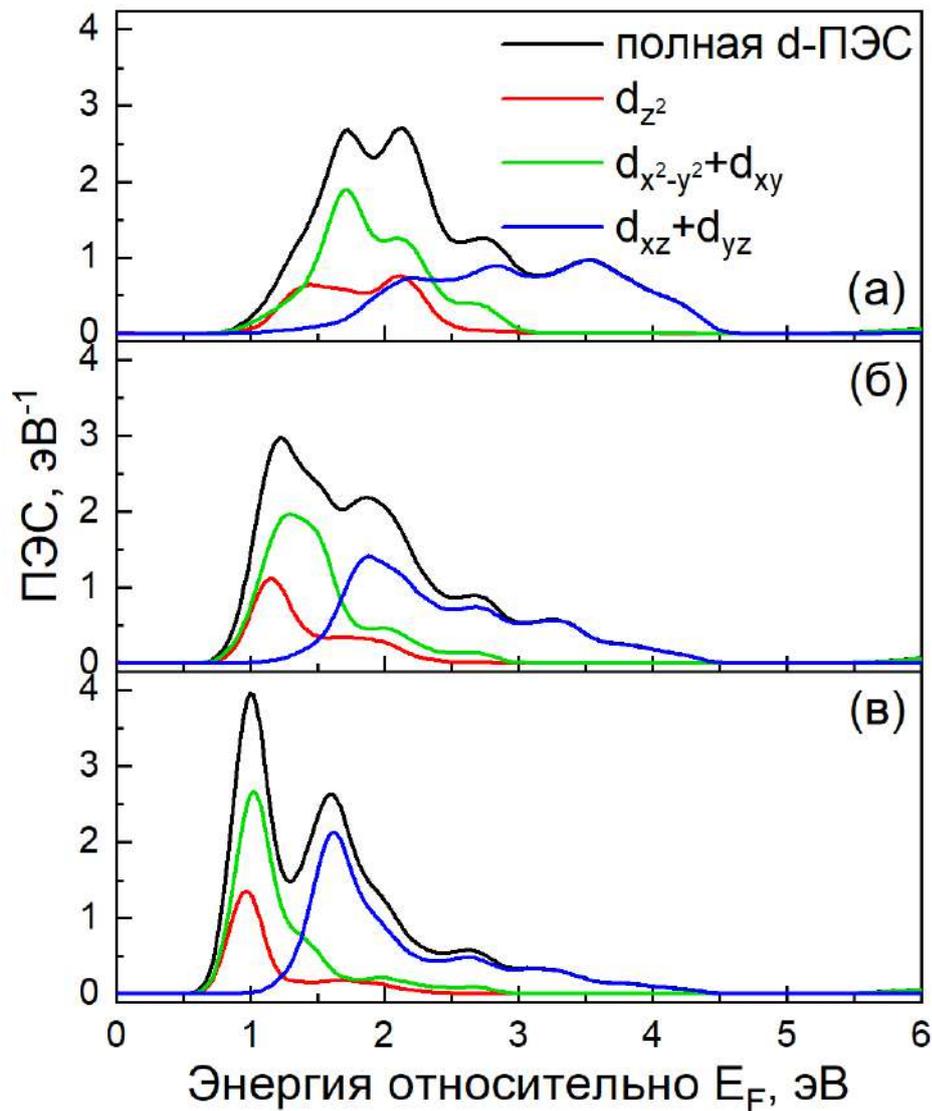


Рисунок 2.8 — Полная и с разрешением по орбиталям плотность d состояний атома Мо в основном состоянии (а), в поле потенциала 0,5 октаэдрной дырки (б), и в потенциале целой дырки (в) для $2H-MoS_2$.

Соединение MoO_2 является металлическим, в котором катионы Мо обладают номинальным зарядом $4+$. Для расчета плотности электронных состояний была принята локальная система координат, предложенная Ewert и др. [118]. В этой системе координат ось x направлена вдоль тетрагональной оси c , ось z — в угол октаэдра, образуемого атомами кислорода. В этом случае орбитали d_{z^2} and d_{xy} обладают e_g симметрией, а орбитали $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} и d_{yz} — симметрией t_{2g} . Рассчитанная плотность d состояний с разрешением по орбиталям для основного состояния атома молибдена приведена на рисунке 2.9(а). Наблюдаемая примесь e_g состояний в t_{2g} и наоборот, ясно видимая на рисунке, является следствием отклонения формы кислородного октаэдра от правильной. Орбитали t_{2g} (d_{xz} , d_{yz}) и e_g (d_{z^2} , d_{xy}) симметрии расщеплены кристаллическим полем лигандов

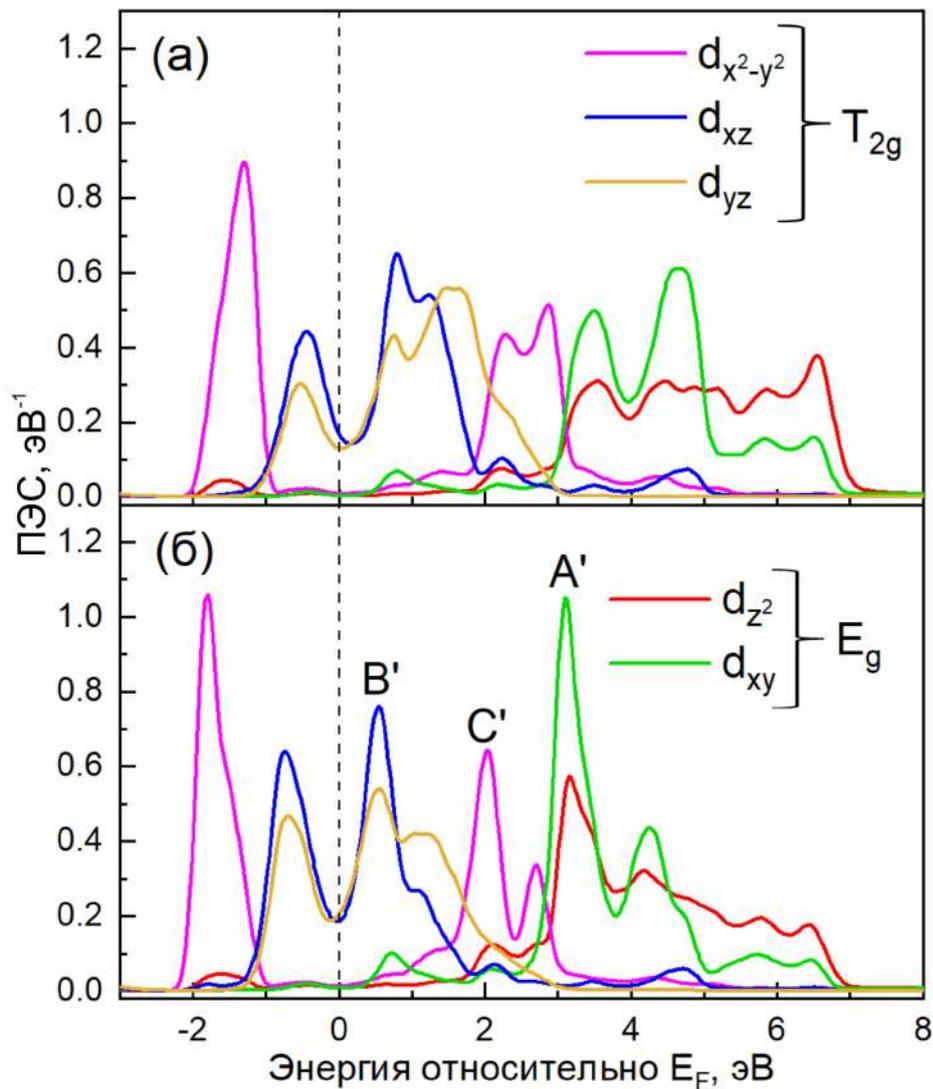


Рисунок 2.9 — Плотность d состояний атома Mo с разрешением по орбиталям в MoO_2 в основном состоянии (а) и в поле половины октавной дырки (б).

на величину ~ 3.5 эВ (измеренную между центрами тяжести зон). Орбиталь $d_{x^2-y^2}$, ответственная за прямую связь между соседними атомами Mo, испытывает сильное расщепление на связующую и антисвязующую компоненты, при этом последняя заполняет промежуток между незанятыми (d_{xz} , d_{yz}) и (d_{z^2} , d_{xy}) орбиталями. Как и в случае MoS_2 в потенциале октавной дырки происходит сдвиг центров тяжести всех зон в направлении уровня Ферми (рисунок 2.9(б)). Пример MoO_2 демонстрирует, что обсуждение формы белой линии в понятиях орбиталей, расщепленных кристаллическим полем, не всегда возможно даже для относительно правильных окружений, и что взаимодействие с атомами за пределами первой координационной сферы также может быть важным.

Спектр рентгеновского поглощения MoO_2 , рассчитанный для основного состояния атома Mo, не выявляет двухпиковой структуры белой линии, наблю-

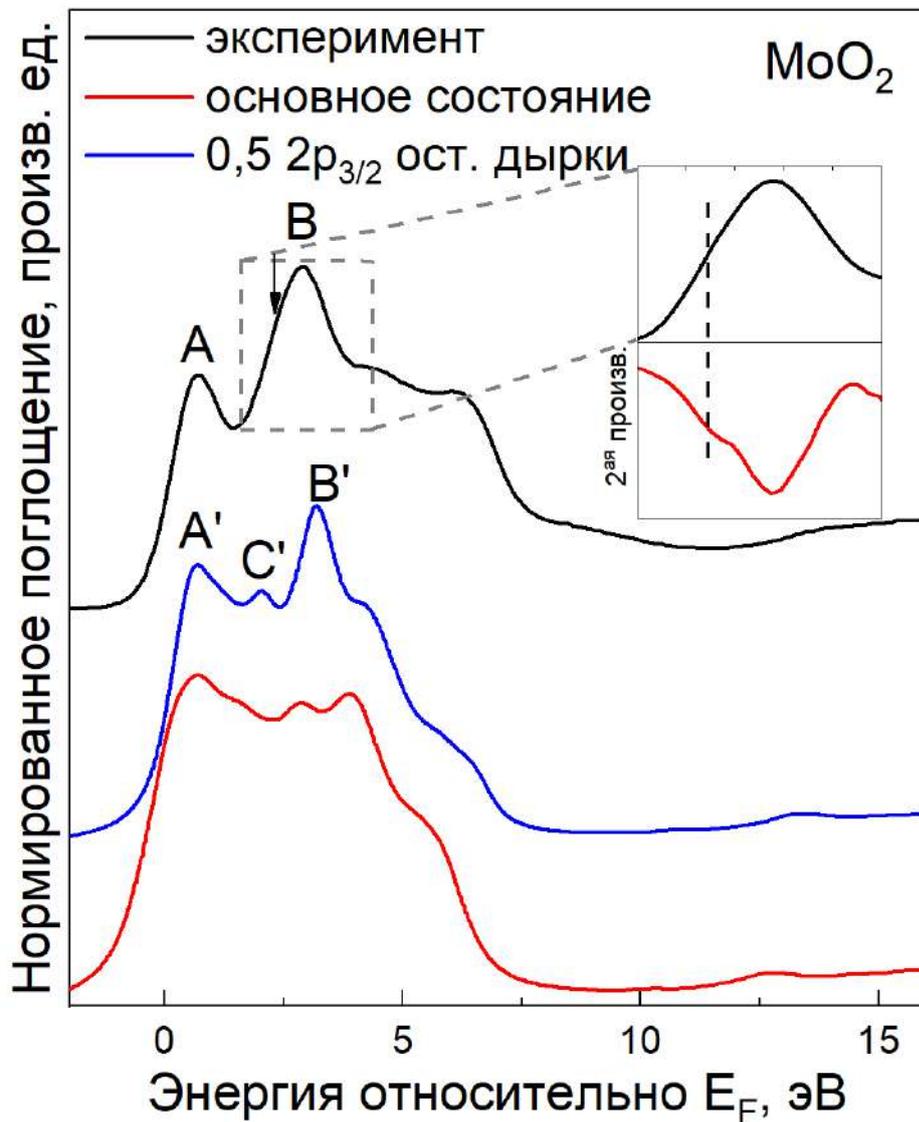


Рисунок 2.10 — Экспериментальный и рассчитанные L₃ спектры поглощения MoO₂.

даемой экспериментально (рисунок 2.10). Данные пики появляются в расчетном спектре, когда половина электрона удаляется с 2p_{3/2} уровня. Потенциал остовой дырки приводит к изменениям плотности электронных состояний Mo, подобным тем, что наблюдались для MoS₂. Пики, помеченные как A', B' и C' на изображениях рассчитанных плотностей состояний и спектров поглощения (рисунки 2.9(б) и 2.10), являются результатом существенного перераспределения плотности состояний всех d орбиталей. Однако наблюдаемое экспериментально расстояние между пиками A и B (рисунок 2.10) меньше, чем расстояние между пиками A' и B'. Детальный анализ пика B с использованием второй производной показывает, что он имеет неоднородную форму и на его левой стороне присутствует “плечо” (см. вставку на рисунке 2.10), которое может представлять пик

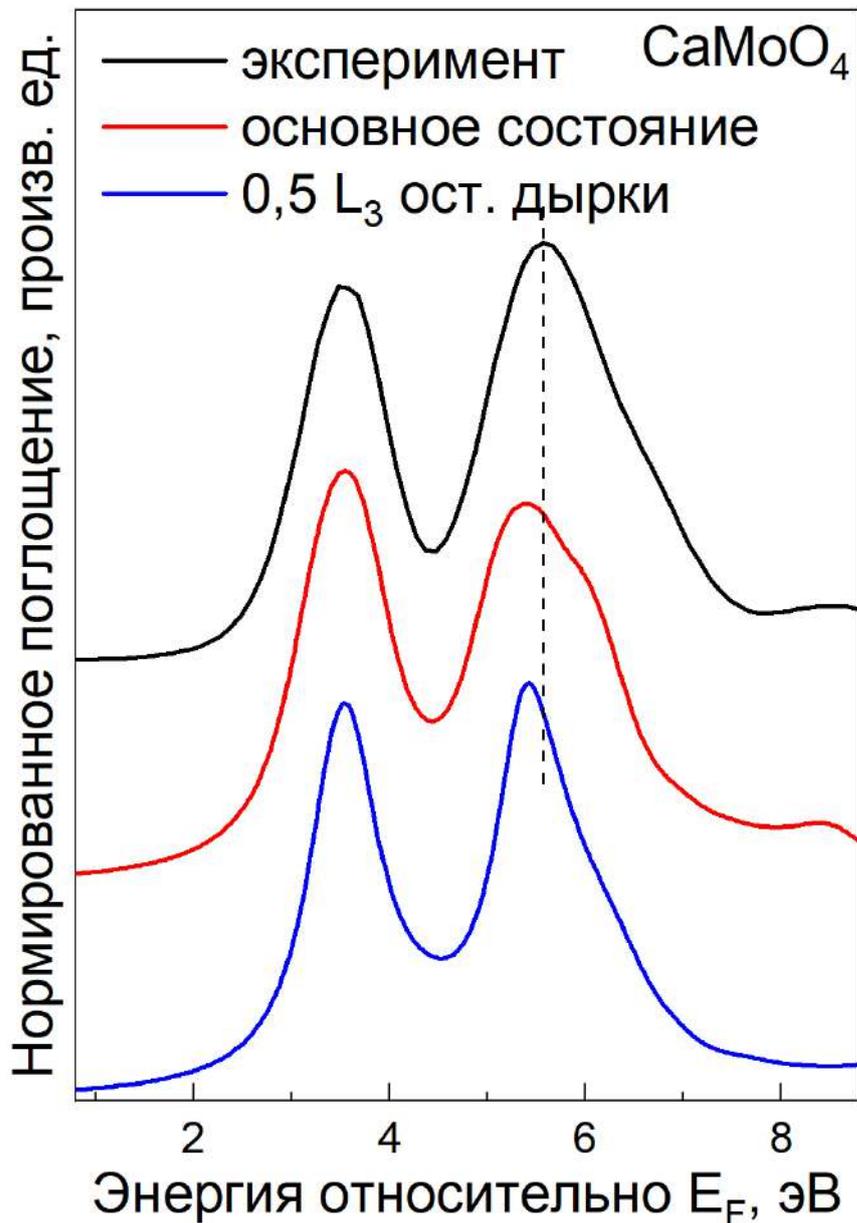


Рисунок 2.11 — Экспериментальный и рассчитанные L₃ спектры поглощения CaMoO₄.

С' расчетного спектра. Можно предположить, таким образом, что с большой вероятностью пик В сформирован $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} и d_{xy} орбиталями.

Исходя из представленных выше результатов расчетов ясно, что включение в расчет остовой дырки является необходимым условием для получения расчетного спектра требуемой формы. Другим примером, подтверждающим этот вывод, является случай молибдата кальция, расчетные и экспериментальные спектры которого приведены на рисунке 2.11. Присутствие в расчете остовой дырки значительно улучшает как форму второго пика белой линии, так и отношение интенсивностей t_2/e , делая их более соответствующими экс-

перименту. Необходимо, однако, отметить, что при этом уменьшается ширина пиков относительно экспериментальных значений.

Интенсивности расщепленных кристаллическим полем пиков белых линий определяются не только статистическим весом свободных d состояний, на них оказывают влияние и мультиплетные эффекты, являющиеся следствием спин-орбитального и внутриатомного электрон-электронного взаимодействий, так же как и смешивание орбиталей M_o и лигандов, на которые может влиять потенциал остовой дырки. Мультиплетные эффекты не в полной мере учитываются в одноэлектронных кодах типа Wien2k. Расчетная величина отношения интенсивностей t_2/e для $CaMoO_4$ меньше, чем ее экспериментальное значение; при этом надо иметь в виду, что экспериментальное отношение до какой-то степени уменьшено за счет эффекта самопоглощения. Подобным же образом расчетная величина отношения пиков B'/A' меньше, чем экспериментальное значение B/A в MoO_2 , а интенсивность высокоэнергетического склона белой линии, полученной в расчете, выглядит заниженной. Источником всех этих отличий теории и эксперимента могут быть $2p4d$ мультиплетные эффекты, поскольку они вызывают перенос спектрального веса с t_{2g} (e) на e_g (t_2) орбитали [66]. Необходимо, однако, отметить, что мультиплетные эффекты влияют на форму спектров в меньшей мере, чем неэкранированный потенциал остовой дырки. Как было продемонстрировано выше, расчеты с включенной в них остовой дыркой уже позволяют корректно обсуждать основные спектральные особенности. Уровень соответствия между одноэлектронными расчетами и экспериментом достаточен для обсуждения наблюдаемых спектральных различий между соединениями при условии, что рассматриваются формы спектров, а не их интенсивности.

2.2.3 Расчеты L_3 спектров поглощения молибдена с использованием пакета FDMNES

Коды, работающие в обратном пространстве, можно рекомендовать для расчета периодических структур, поверхностей и монослоев. Расчеты молекул и систем с замещением атомов на уровне нескольких процентов целесообразнее делать с применением пакетов, работающих в прямом пространстве. Ниже представлены результаты расчетов спектров поглощения металлического мо-

либдена, 2H-MoS_2 и CaMoO_4 в пакете FDMNES, чтобы продемонстрировать его возможности в моделировании Mo L_3 спектров, а также для выявления ключевых параметров расчетов для достижения наилучшего согласия с экспериментом.

Результаты расчетов вместе с экспериментальными спектрами приведены на рисунке 2.12, а ключевые параметры, или “keywords”, используя язык FDMNES, которые оказывают наибольшее влияние на результаты расчетов, приведены в таблице 2.

Как видно из рисунка 2.12, расчетные спектры находятся в хорошем согласии с экспериментом и могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных. Спектр металлического молибдена предсказуемо хорошо моделируется без включения остовой дырки из-за эффективного экранирования ее потенциала делокализованными электронами. Спектр MoS_2 наилучшим образом совпал с экспериментальным спектром при учете образования остовой дырки в $2p_{3/2}$ остовном уровне.

Спектр CaMoO_4 (взятый из рисунка 2.5(a)) представляет собой компромиссный вариант расчета, при котором расщепление белой линии, форма спектральных особенностей, следующих за белой линией, а также расстояние белая линия-пик А оказались в наилучшем согласии с экспериментом. Форма белой линии, рассчитанная в FDMNES, практически совпадает с рассчитанной в Wien2k для основного состояния соединения, за исключением величины расщепления белой линии, которая больше для FDMNES. Можно предположить, что эта разница проистекает из различных заселенностей 4d орбиталей, рассчитанных разными кодами. Электростатическая составляющая полной энергии орбитали катиона, очевидно, будет убывать при удалении (полном или частичном) электрона с этой орбитали. Действительно, заселенность d-оболочки, рассчитанная в пакете Wien2k в потенциале половины остовой дырки, составляет 2,76 электрона, тогда как заселенность тех же орбиталей для спектра на рисунке 2.12(в) 4,26 электронов. Рисунок 2.13 выявляет прямую зависимость между величиной расщепления белой линии ΔE_p и заселенностью 4d-орбиталей молибдена в CaMoO_4 . Можно сделать вывод о том, что разные величины расщепления кристаллическим полем, полученные в пакетах FDMNES и Wien2k, скорее всего имеют своим источником различное число электронов на 4d орбиталях молибдена.

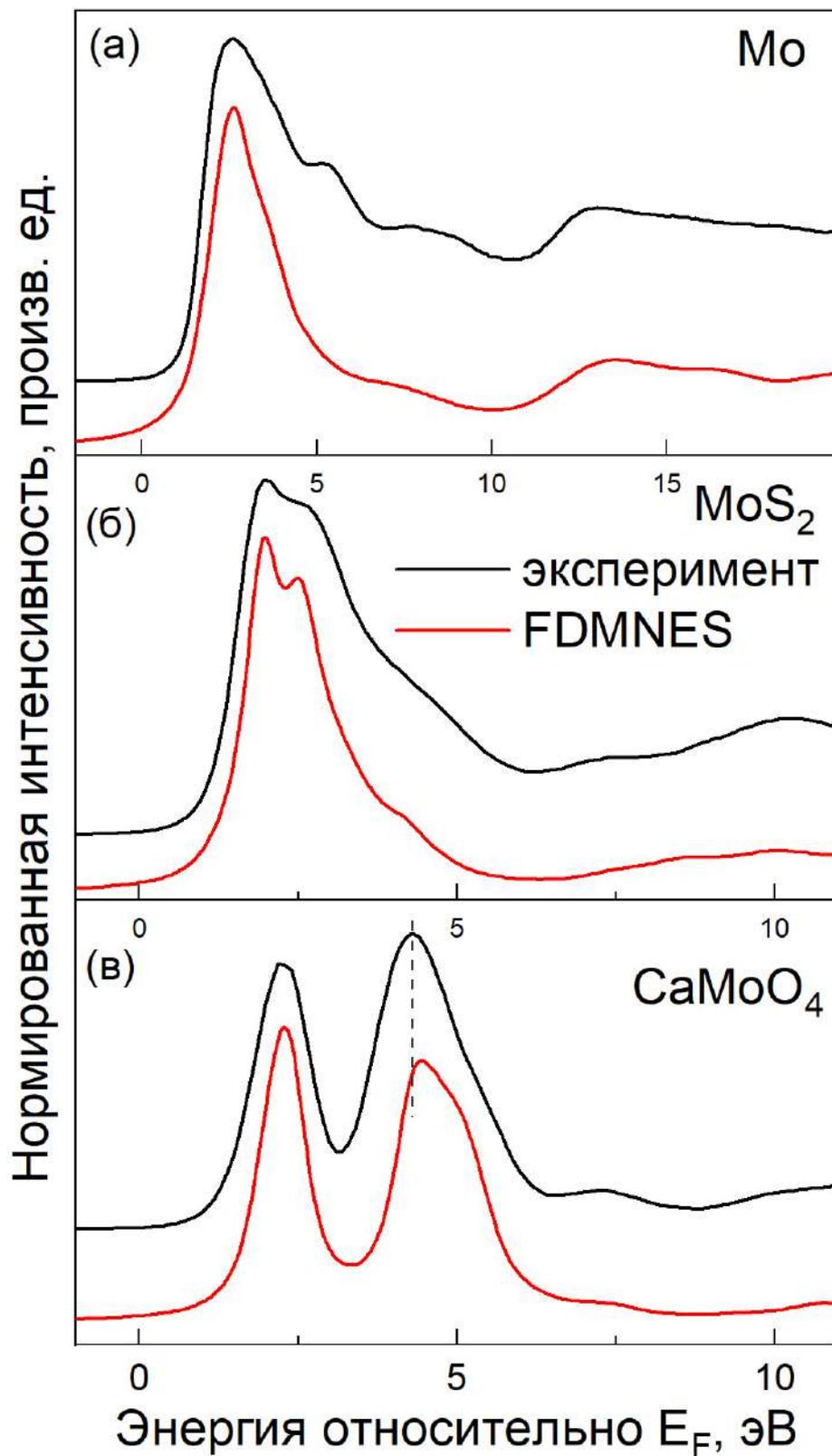


Рисунок 2.12 — Сравнение экспериментальных L_3 HERFD спектров поглощения с результатами расчетов в пакете FDMNES. Обозначения, приведенные на рисунке (б), применимы к рисункам (а) и (в).

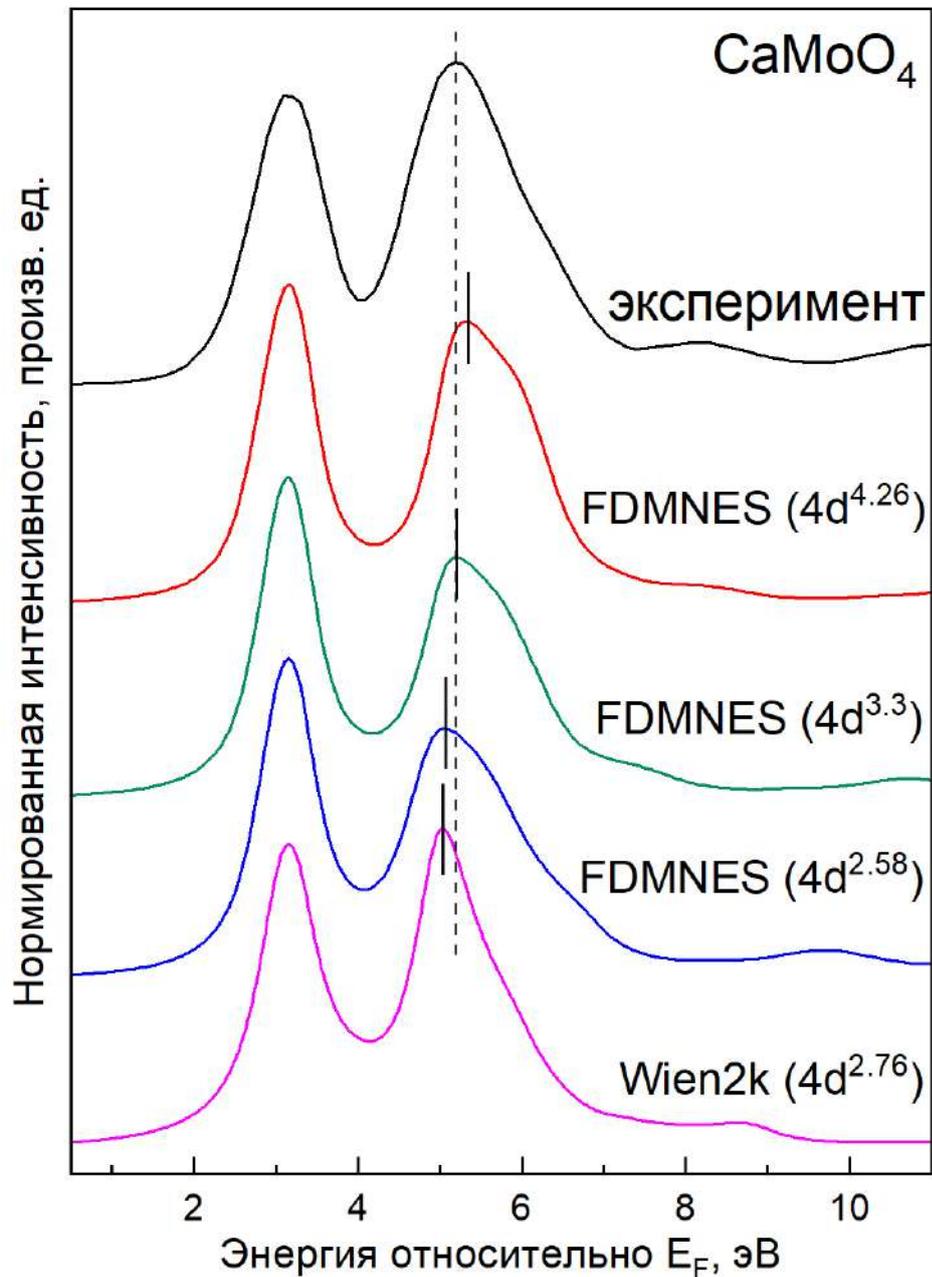


Рисунок 2.13 — Экспериментальная и рассчитанные белые линии L_3 HERFD спектров соединения CaMoO_4 , соответствующие различным заселенностям 4d орбиталей (показаны в скобках над каждым спектром). Спектр, представленный линией красного цвета, был взят из рисунка 2.5(а).

2.3 Заключение к главе 2

Высокое спектральное разрешение, характерное для HERFD метода получения спектров поглощения, выявляет важные детали электронной структуры соединений на основе молибдена, которые могут быть использованы для точной оценки расчетов. Это актуально для множества применений в области науки о материалах, где незначительные различия в спектрах должны быть зафиксированы и объяснены через изменения локальной структуры. Спектрометры для HERFD исследований становятся все более распространенными, в том числе в промежуточном диапазоне рентгеновского излучения, что делает данный метод доступным для большого числа исследователей.

L_3 HERFD спектры поглощения соединений молибдена позволяют экспериментально наблюдать расщепленные кристаллическим полем незанятые $4d$ состояния. Форма второго пика расщепленной белой линии в соединениях с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением атомов Mo чувствительна к углам и длинам связей и отражает отклонения полиэдра лигандов от правильной формы. Интенсивности и форма спектральных особенностей, следующих за белой линией, предоставляют информацию о радиальном упорядочении атомов вокруг поглощающего центра. Комбинированный анализ белой линии и спектральных особенностей, следующих за ней, в некоторых случаях может разделить вклады от углов и длин связей в искажения полиэдра лигандов. Изменения формы и положения пика A относительно эталонного соединения могут служить индикатором замещения лигандов вокруг поглощающего атома.

Показано, что пакеты, работающие в одноэлектронном приближении, хорошо воспроизводят форму экспериментальных L_3 спектров поглощения, хотя ширины линий и величины расщеплений кристаллическим полем могут недооцениваться в расчетах. Различие между экспериментальными и расчетными спектрами MoO_2 можно объяснить $2p4d$ мультиплетными эффектами, которые вызывают перенос спектрального веса с t_{2g} на e_g орбитали. Те же самые эффекты, вероятно, ответственны за заниженное отношение интенсивностей t_2/e , рассчитанное для $CaMoO_4$. Эти эффекты, однако, менее важны, чем потенциал остовой дырки, который необходимо включать в расчеты для получения хорошего согласия с экспериментом с точки зрения формы спектров. Меньшее по сравнению с экспериментальной величиной расщепление белой линии с большой

вероятностью связано с недооценкой заселенностей 4d орбиталей атома Mo. Хорошие расчетные спектры также можно получить с помощью пакета FDMNES, однако для каждого конкретного соединения необходимо выбрать подходящий набор входных параметров.

3 Исследование локальных спиновых магнитных моментов с использованием $K\alpha_{1,2}$ рентгеновских эмиссионных спектров

3.1 Локальные спиновые магнитные моменты в сплавах Гейслера на основе железа

3.1.1 Детали эксперимента

Измерения рентгеновских эмиссионных спектров

$K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_{1,3}$ спектры были измерены на лабораторном рентгеновском спектрометре при комнатной температуре. Рентгеновская трубка с палладиевым анодом работала при напряжении $U=25$ кВ и силе тока $I=40$ мА. Размер немонахроматизированного пучка рентгеновского излучения на образце был ~ 8 мм в диаметре. Эмиттированный образцом пучок фокусировался на детекторе изогнутым по методу Йоганна [119] монокристаллическим SiO_2 кристаллом-анализатором (радиус изгиба $R=1900$ мм, размеры $40 \times 10 \times 0,2$ мм, семейство отражающих плоскостей (13-40)). Все экспериментальные спектры были получены в дисперсионной геометрии, в которой энергетический диапазон ~ 100 эВ записывается одновременно позиционно-чувствительным детектором с пространственным разрешением ~ 100 мкм. Спектры были записаны с дискретностью в $0,125$ ($K\alpha_{1,2}$) и $0,25$ ($K\beta_{1,3}$) эВ. Интенсивность измеренных спектров в районе максимума пика $K\beta'$ и ширины на половине высоты линии $K\alpha_1$ была $\sim 10^4$ импульсов. Отношение сигнал/шум составило более 600 для $K\alpha_{1,2}$ и не менее 100 для $K\beta_{1,3}$ спектров. Все экспериментальные спектры приведены с вычтенным фоном постоянного уровня.

Ширина $K\alpha_1$ линии металлического железа и FeS_2 была равна 3,15 и 2,65 эВ соответственно. Эти значения в пределах экспериментальной погрешности совпадают с величинами, полученными Leonhardt и Meisel [120].

Измерения $K\alpha_{1,2}$ спектров железа в соединениях Fe_2MeAl ($\text{Me}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}$) при комнатной температуре и 10 К были проведены на экспериментальной

станции ID20 ESRF. Излучение от ондулятора было монохроматизировано двухкристальным охлаждаемым монохроматором Si(111). Монохроматизированный пучок затем фокусировался на образце (пятно размером 10×20 мкм) с помощью тороидального зеркала и системы зеркал, работающих в геометрии Киркпатрика-Баеца. Во всех измерениях энергия падающего излучения была равна 7150 эВ. Эмиттированное образцом излучение анализировалось спектрометром в геометрии Роуланда (диаметр круга Роуланда был равен 1 м) с помощью пяти Ge(440) кристаллов-анализаторов. Измерения при низких температурах были проведены с использованием гелиевого криостата.

Приготовление и аттестация образцов

Кристаллическая структура и фазовый состав порошков FeS_2 , Fe_2O_3 и FeTiO_3 были исследованы методом рентгеновской дифракции, который подтвердил образование стандартных фаз и отсутствие посторонних включений. Аттестация данных соединений была проведена Кравцовым Е.А. (ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург). Детальное исследование структурных и магнитных свойств сплавов Гейслера Fe_2MeAl , за исключением Fe_2CoAl , могут быть найдены в работах [121—123]. Рентгеновский дифракционный анализ образца Fe_2CoAl выявил (111) и (200) сверхструктурные пики, характерные для образования кристаллической структуры $L2_1$. Относительные интенсивности этих пиков свидетельствовали о присутствии некоторого структурного беспорядка. Химический анализ образца подтвердил его номинальный состав в пределах 2 ат. %. Параметр решетки и магнитный момент насыщения были равны 5,766 Å и 4,81 μ_B , что близко к опубликованным ранее значениям [124; 125].

3.1.2 Результаты и обсуждение

Использование $K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_{1,3}$ линий для исследования локальных спиновых моментов

Для оценки чувствительности параметров $K\alpha_1$ линии и $K\beta_{1,3}$ спектров к эффекту переноса заряда с 2р орбиталей кислорода на 3d орбитали железа под влиянием нескомпенсированного потенциала остовой дырки было проведено прямое сравнение результатов, полученных из анализа $K\alpha_1$ и $K\beta_{1,3}$ линий, для оксидов типа “изоляторы с переносом заряда” Fe_2O_3 (высокоспиновое железо Fe^{3+}) и $FeTiO_3$ (высокоспиновое железо $Fe^{2+/3+}$ с соотношением ионов $2+/3+ \sim 4:1$ [126]). Для определения относительных позиций точек на графике был также измерен дисульфид железа (низкоспиновое железо Fe^{2+}); для сравнения на график добавлены данные для металлического железа.

Численная оценка различия между $K\beta_{1,3}$ спектрами была проведена по способу IAD. Измеренные $K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_{1,3}$ спектры приведены на рисунке 3.1. Экспериментальные параметры $K\alpha_1$ и $K\beta_{1,3}$ линий как функции спинового момента 3d оболочки построены на рисунке 3.2. Для оксидов железа величина S_{3d} была принята равной номинальной валентности железа в соединениях (для $FeTiO_3$ – как средневзвешенное отношение количества ионов Fe^{2+}/Fe^{3+}). Величина локального спинового магнитного момента (ЛСМ) в металлическом железе, полученная в эксперименте по магнитному круговому дихроизму [95] и в измерениях гиромангнитного отношения [96], была найдена равной 1,98 и 2,08 μ_B соответственно; в данной работе было взято усредненное значение этих величин.

Как следует из рисунка 3.2, величины IAD, вычисленные относительно FeS_2 , и FWHM металлического железа, Fe_2O_3 и $FeTiO_3$ равноотстоят друг от друга в пределах экспериментальной погрешности. Главной особенностью данного графика является нелинейная зависимость параметров $K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_{1,3}$ спектров от номинального спина 3d оболочки. Как обсуждалось на страницах 29-31, источником этой нелинейности является отличие эффективного числа электронов от номинального, вызванного переходами электронов с 2р орбиталей лиганда на 3d орбитали атомов Fe в присутствии остовой дырки.

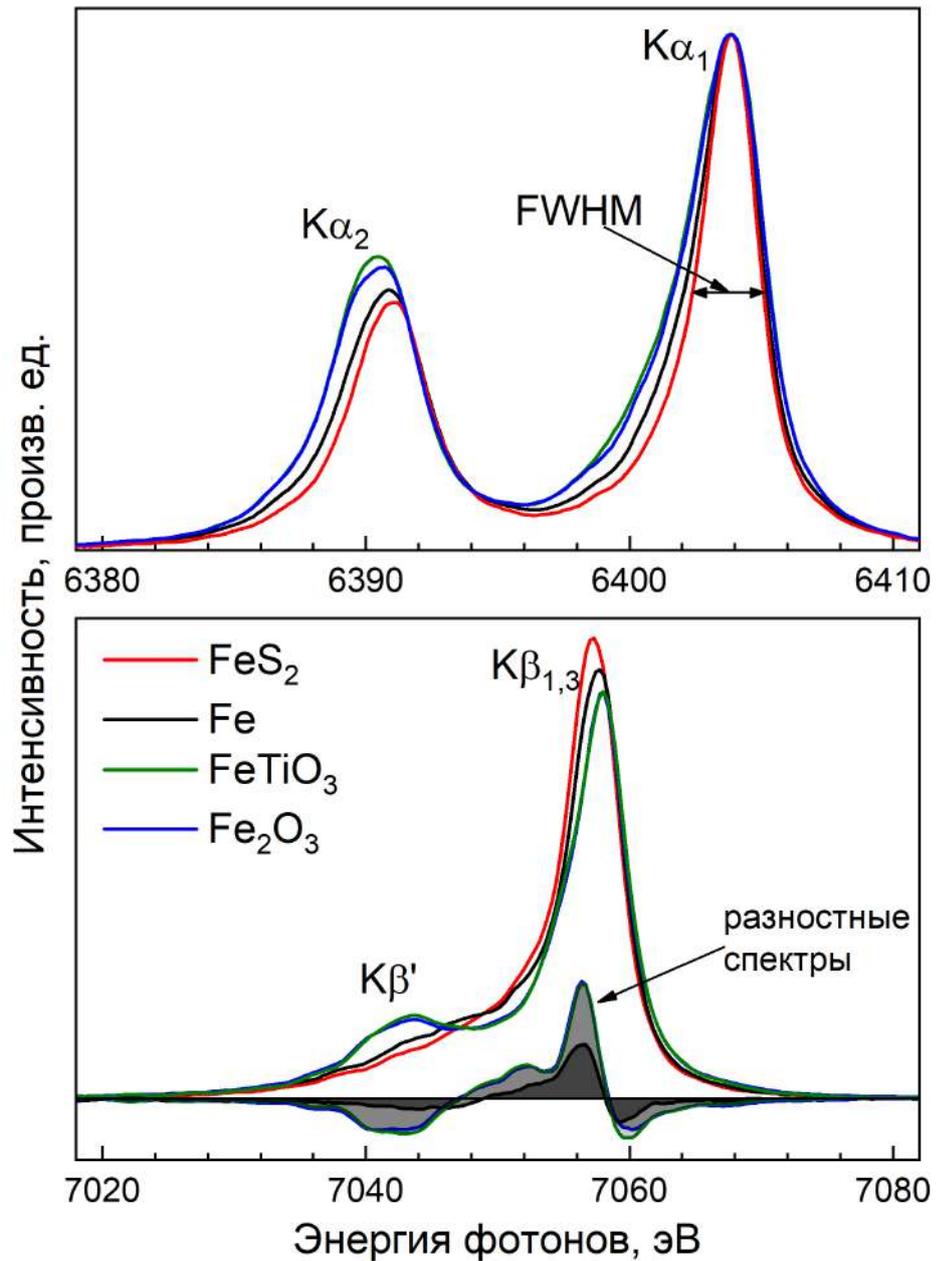


Рисунок 3.1 — Рентгеновские эмиссионные спектры исследованных соединений. (а) $K\alpha_{1,2}$ спектры; спектры выстроены около максимума $K\alpha_1$ линии металлического железа. (б) $K\beta_{1,3}$ спектры нормированы на одинаковую площадь и выстроены по центру масс спектра металлического железа; все разностные спектры были получены относительно FeS_2 и показаны цветом, соответствующим родительскому спектру.

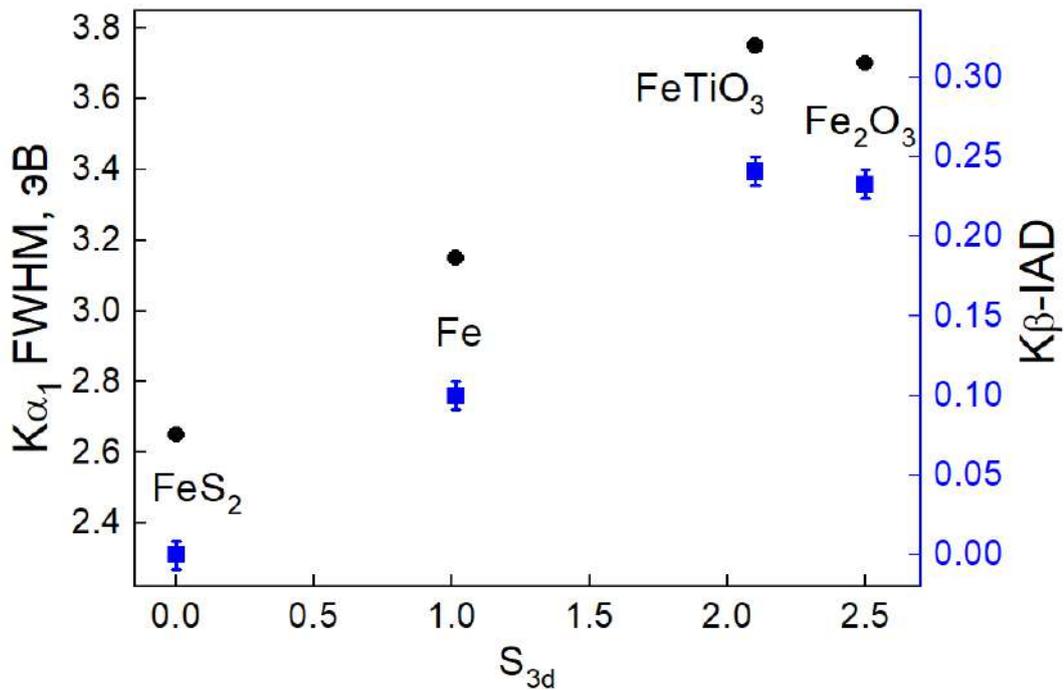


Рисунок 3.2 — Полученные значения FWHM и IAD как функции номинального спина S_{3d} . Для FWHM K_{α_1} линии экспериментальная погрешность совпадает с размером символа.

Согласно результатам нашего исследования, влияние остовой дырки на получаемую величину ЛСМ, которое раньше ассоциировалось исключительно с K_{α_1} линией, является одинаковым для обоих спектров. Основываясь на результатах представленного анализа, FWHM K_{α_1} может использоваться для измерения ЛСМ переходных 3d металлов наряду с $K_{\beta_{1,3}}$ спектрами. (Разумеется, набор образцов, использованных в данной работе, не может воспроизвести все возможные физические ситуации, поэтому тщательный анализ полученных результатов должен проводиться в каждой работе.) Главный вопрос, который может быть задан в свете вышесказанного – в каких соединениях элементов с $Z > 25$ рентгеновская эмиссионная спектроскопия выявляет свойства основного состояния, то есть в каких случаях влияние остовой дырки на спектры в этих соединениях несущественно? Очевидно, что эффект остовой дырки может быть проигнорирован в исследованиях спиновых переходов под давлением или при изменениях температуры, поскольку в таких измерениях численные значения спиновых моментов особого интереса не представляют. Помимо этого, в соединениях, в которых возбужденный атом хорошо экранирован делокализованными 4(s,p) и 3d электронами, также стоит ожидать незначительное влияние остовой дырки на форму спектров. Из этого следует, что соединения, содержа-

щие железо, кобальт и никель с металлическим или ковалентным типом связей могут считаться “надежными” материалами. Для них моменты, полученные методом *stc*-XES, могут сравниваться с величинами моментов, полученными другими методами.

Весьма полезно сравнить результаты измерений $K\alpha_1$ и $K\beta_{1,3}$ линий с позиции экспериментальных погрешностей. Согласно результатам данного исследования, величина изменения ширины $K\alpha_1$ составляет 40 % (относительно ее величины в FeS_2), тогда как IAD изменяется менее чем на 25 % нормированной площади. Единственным источником погрешности измерения FWHM $K\alpha_1$ является аккуратность прописывания профиля этой линии, и данная погрешность может быть минимизирована набором более чем 10^4 импульсов в районе половины высоты линии. В случае $K\beta_{1,3}$ спектра играют роль еще два фактора. Первый связан с определением центра тяжести спектра. Второй фактор относится к определению уровня фона, который может зависеть от состава исследуемого соединения. В результате полная относительная погрешность для FWHM $K\alpha_1$ составила 4 %, тогда как для IAD- $K\beta_{1,3}$ – более 8 % (см. рисунок 3.2).

Также стоит отметить, что IAD- $K\alpha_{1,2}$ подход для определения ЛСМ, примененный, например, для детектирования индуцированных светом спиновых переходов [97; 99], следует применять для анализа существенно различных соединений с большой осторожностью. В данном исследовании соединения FeS_2 и Fe_2VAl демонстрировали одинаковую ширину $K\alpha_1$ линии, однако имели существенно отличающиеся отношения интенсивностей пиков $I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1)$. Схожую картину наблюдали и для соединений на основе кобальта [98]. Наблюдаемое различие может быть вызвано разными амплитудами переходов Костера-Кронига в металлах и изоляторах, различной симметрией локального окружения, либо какими-то другими физическими факторами.

В заключение можно сказать, что $K\alpha_{1,2}$ и $K\beta_{1,3}$ одинаково чувствительны к эффекту переноса заряда в состоянии с основной дыркой, и поэтому оба спектра могут быть использованы для решения одних и тех же задач. Измерение $K\alpha_{1,2}$ спектров занимает меньше экспериментального времени. При этом FWHM $K\alpha_1$ демонстрирует большую чувствительность к изменению ЛСМ, чем IAD- $K\beta_{1,3}$. Способ FWHM- $K\alpha_1$ для определения ЛСМ значительно проще, чем способ IAD, поскольку он не требует сложных манипуляций со спектрами. Как следствие, данный подход внутренне более точен, поскольку

любые преобразования спектров приводят к накоплению экспериментальной погрешности. Данное обстоятельство может стать критически важным при исследовании серии соединений, в которых магнитный спиновый момент изменяется незначительно. Поскольку интенсивность $K\alpha_{1,2}$ спектров на порядок выше, их применение делает возможным исследование соединений с малой концентрацией 3d элементов (порядка нескольких сотых атомного процента, или нескольких монослоев в слоистых системах); высокая интенсивность данного спектра также делает его более предпочтительным при работе на лабораторных спектрометрах, не обладающих высокоинтенсивными источниками рентгеновского излучения, в особенности при исследовании образцов с низкой концентрацией изучаемого элемента.

Локальные моменты в сплавах Гейслера Fe_2MeAl , полученные с использованием $K\alpha_1$ линии

Сплавы Гейслера (СГ) X_2MeZ (где X и Y переходные металлы 3d ряда, Z – элемент III-V подгрупп) на сегодняшний день одни из наиболее исследуемых тройных сплавов из-за необычных физических свойств и возможного применения на практике. В частности, они рассматриваются как материалы для магнитооптической записи информации и материалы для термоэлектрических применений [127; 128]. В некоторых из них была теоретически предсказана электронная структура полуметаллических ферромагнетиков (ПМФ) [129]. Главной особенностью электронной структуры ПМФ является наличие энергетической щели на уровне Ферми в одной из спиновых подзон, и металлический характер плотности состояний в другой спиновой подзоне. Это приводит к 100% спиновой поляризации носителей заряда. Подобные сплавы интенсивно исследуются как потенциальные материалы для устройств спинтроники. В течение последних 20 лет большое внимание было уделено СГ с общей формулой Fe_2MeAl , где Me – 3d переходный металл (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni). Это связано с обнаружением в некоторых из них свойств, нехарактерных для металлических сплавов. Главной особенностью СГ Fe_2VAl является образование гибридной псевдощели в обеих спиновых подзонах [130]. Наличие такой псевдощели обуславливает наблюдаемые аномалии транспортных свойств в данном сплаве

– полупроводниковое поведение электросопротивления наряду с очень высоким значением остаточного сопротивления. Полупроводниковый ход электросопротивления со слабой температурной зависимостью также был обнаружен в соединении Fe_2CrAl [131]. Для сплава Fe_2MnAl в расчетах из первых принципов была предсказана электронная структура ПМФ [132]. Сплав Fe_2NiAl является постоянным магнитом [133].

Семейство СГ на основе железа Fe_2MeAl было выбрано для тестирования способа FWHM- $K\alpha_1$ на возможность получения точных величин ЛСМ в металлических сплавах 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 остовой дырки, и эффективное число электронов 3d оболочки не будет (существенно) отличаться от номинального.
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.

В качестве эталонных соединений были выбраны FeS_2 и металлическое железо. Изменения локальных моментов в металлических сплавах, как правило, небольшие, поэтому в данном случае применение $K\alpha_{1,2}$ спектров является обоснованным решением.

$K\alpha_{1,2}$ спектры железа в сплавах Гейслера Fe_2MeAl , где $\text{Me}=(\text{V}, \text{Mn}, \text{Ni})$, приведены на рисунке 3.3. Данные спектры представляют минимальную, максимальную и среднюю величину ширины $K\alpha_1$ линии для этого семейства сплавов. Значения $K\alpha_1$ FWHM вместе с $I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1)$ как функции элемента Me для всех сплавов этой серии приведены на вставке. Как следует из рисунка, увеличение ширины $K\alpha_1$ линии сопровождается ростом отношения $I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1)$. Наблюдаемая закономерность характерна для увеличения локального момента исследуемого элемента (см. рисунок 3.1(a) и работы [6; 10]).

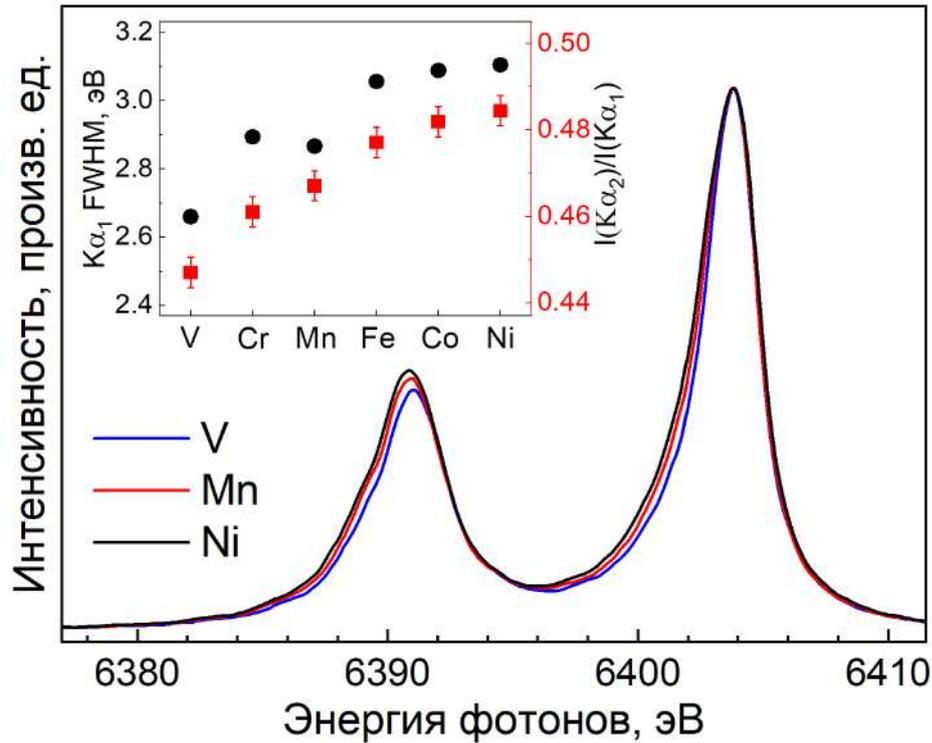


Рисунок 3.3 — Избранные $K\alpha_{1,2}$ спектры железа в сплавах Гейслера Fe_2MeAl . Кривые выстроены по положению максимума $K\alpha_1$ линии в металлическом железе. Вставка: $K\alpha_1$ FWHM и $I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1)$ как функции элемента Me; для FWHM $K\alpha_1$ линии экспериментальная погрешность равна размеру символа.

Разница между FWHM $K\alpha_1$ линий FeS_2 и металлического железа задаст масштаб изменения магнитных моментов в $4,05 \mu_B/\text{эВ}$. Перевод ширины линий в значения локальных спиновых моментов μ_{Sloc} атомов Fe показан на рисунке 3.4. стс-XES не различает атомы, находящиеся в различном локальном окружении, которые могут обладать различными локальными моментами, поэтому экспериментально определяется средневзвешенное значение момента на исследуемом атоме. Поэтому ось ординат на рисунке 3.4 маркирована как $\langle \mu_{Sloc} \rangle_{Fe}$. Экспериментальные погрешности определения FWHM переведены в погрешности $\langle \mu_{Sloc} \rangle_{Fe}$. Численные значения результирующих локальных спиновых моментов приведены в таблице 5 вместе с другой информацией о магнитных свойствах исследуемых СГ. Для сплавов с $Me=(V, Cr, Ni)$ данные взяты из работ [122; 123]. Если магнитный момент насыщения или температура магнитного перехода не были определены в наших предыдущих работах, то в таблице данные приведены со ссылкой на работу, из которой они были взяты.

Поскольку измерения ЛСМ на лабораторном спектрометре были проведены при комнатной температуре, для проведения физически корректного

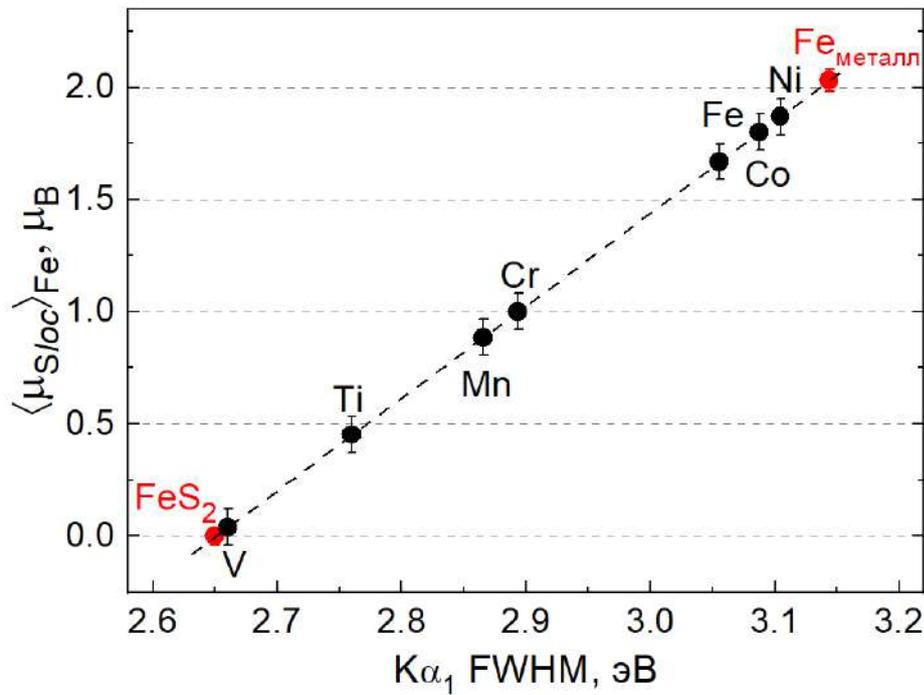


Рисунок 3.4 — Локальные моменты атомов Fe, полученные из $K\alpha_1$ FWHM, в сплавах Гейслера Fe_2MeAl .

Таблица 5 — Магнитные характеристики сплавов Гейслера Fe_2MeAl : температуры магнитных переходов T_{MT} , расчетные μ_{calc} и экспериментальные μ_{exp} величины магнитных моментов насыщения, а также 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	T_{MT} , К	μ_{calc} , $\mu_B/f.u.$	μ_{exp} , $\mu_B/f.u.$	$\langle \mu \rangle_{Fe}$, μ_B	$\langle \mu_{Sloc} \rangle_{Fe}$, μ_B (0.08)
V	7	0,0	0,12	0,06	0,04
Cr	246	1,0	1,78		1,0
Mn	150 [134]	2,05 [132]	1,3-1,8 [135; 136]	0,82 [135]	0,88
Fe	760 [137]	(6-6,7) [138]	(5,3-5,6) [137; 139]	1,66 (0,12) [140] 1,73 (0,1) [141]	1,67
Co	1010 [124]	5,7 [142]	4,81	1,95 [125]	1,80
Ni	1030	4,25	4,35		1,87

сравнения величин ЛСМ, полученных способом FWHM- $K\alpha_1$ и другими методами, необходимо, чтобы данные из других работ были получены также при комнатной температуре. Если же исследования проводились при низких температурах, необходимо убедиться в отсутствии зависимости ЛСМ железа в данном сплаве от температуры. Величины магнитных моментов атомов желе-

за, измеренных при $T=300$ К, доступны только для сплавов Fe_3Al ([141; 143]) и Fe_2CoAl ([125]). Для сплавов Fe_2VAl и Fe_2MnAl измерения магнитных моментов атомов железа проводились при $T=4,2$ и 20 К соответственно. Для соединений Fe_2CrAl и Fe_2NiAl экспериментальные данные о величинах ЛСМ железа отсутствуют. При этом в литературе доступны результаты *ab-initio* расчетов для соединений с Cr и Ni для основного состояния (0 К).

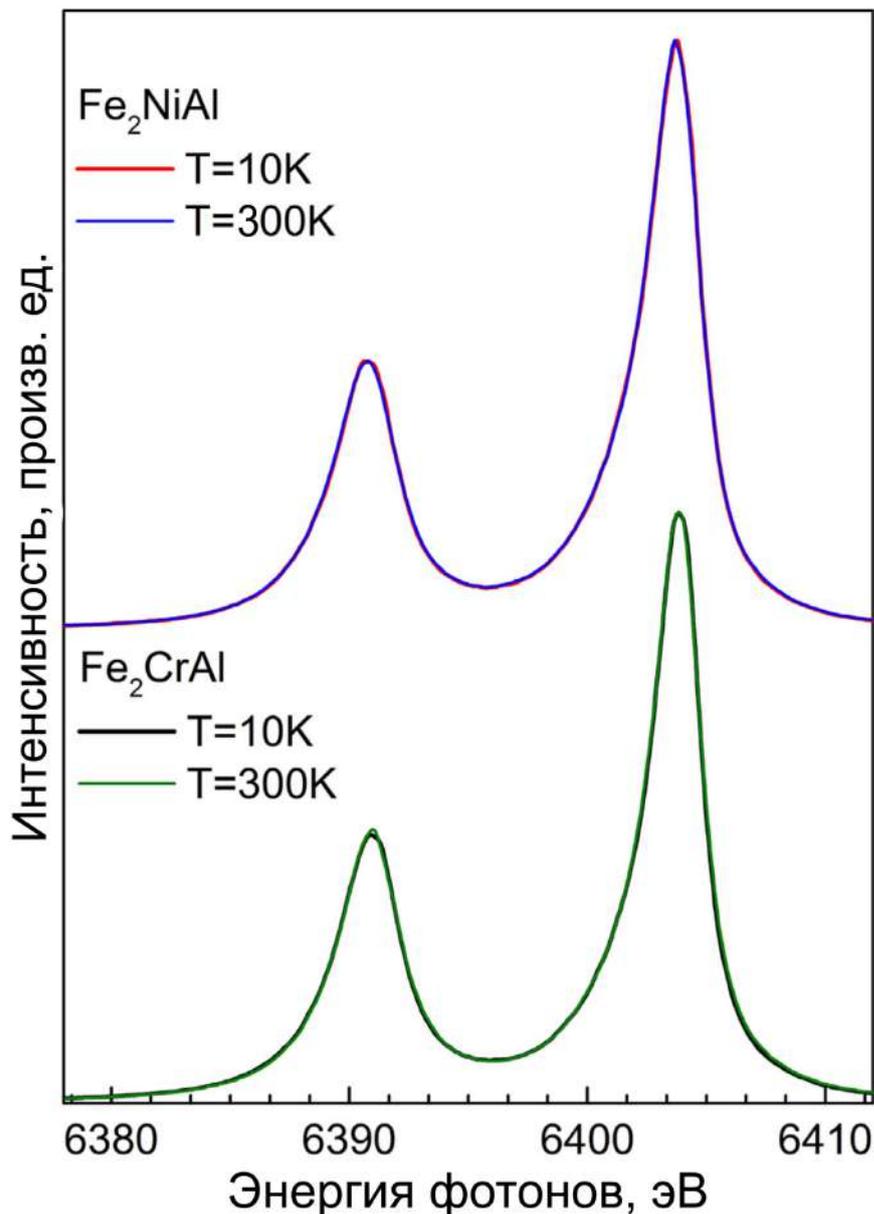


Рисунок 3.5 — $K\alpha$ спектры избранных сплавов Гейслера, полученные при различных температурах.

В связи с изложенными выше соображениями было принято решение провести исследования температурной зависимости ЛСМ атомов железа в соединениях Fe_2MeAl с $\text{Me}=(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni})$. Измерения проводились при 10 К и при комнатной температуре. Экспериментальные спектры соединений с хромом и

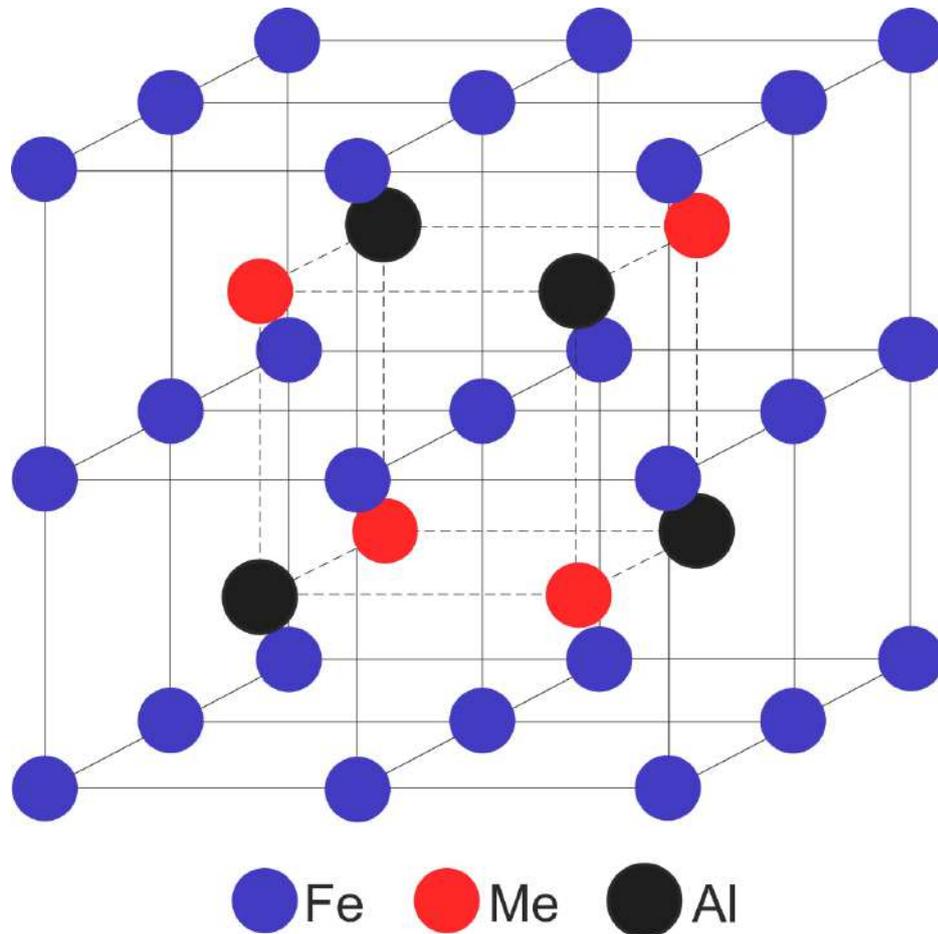


Рисунок 3.6 — Элементарная ячейка сплавов Гейслера Fe_2MeAl .

никелем приведены на рисунке 3.5. Небольшое различие ($<5\%$) в FWHM $K\alpha_1$ было обнаружено для Fe_2CrAl , тогда как для остальных соединений ширины $K\alpha_1$ при разных температурах были одинаковыми. Данные результаты позволяют сравнивать величины ЛСМ атомов железа в этих соединениях, полученных при комнатной температуре, с величинами, полученными при низких температурах и с результатами первопринципных расчетов.

В соединении Fe_2CrAl средневзвешенная величина ЛСМ на атоме Fe больше половины магнитного момента насыщения на формульную единицу; последний, в свою очередь, значительно превосходит теоретически предсказанное значение (см. таблицу 5). Однако в этом случае, как было показано в нашей работе [122], наблюдаемое различие может быть последовательно объяснено небольшим (порядка 10%) беспорядком между Fe и Cr/Al подрешетками (рисунок 3.6). Кластеризация атомов Fe увеличивает средний момент на этих атомах, в то время как антипараллельное упорядочение атомов Fe и Cr приводит к уменьшению магнитного момента насыщения. Наши результаты позднее были подтверждены в работе Sharma и др. в расчетах в приближении когерентного

потенциала [144]. Полученный в настоящем исследовании $\langle \mu_{Sloc} \rangle_{Fe} = 1.00(8) \mu_B$, совпадает с расчетным значением для сплава с атомным беспорядком (0.95 [122] и 1 [144] μ_B). Таким образом, результаты данной работы подтверждают сделанный ранее вывод о том, что именно атомный беспорядок является причиной несовпадения теоретической и экспериментальной величины момента насыщения в этом соединении.

Локальный момент железа в соединении Fe_2MnAl был исследован методом магнитного кругового дихроизма при $T=20$ К [135]. Полученный при комнатной температуре $\langle \mu_{Sloc} \rangle_{Fe}$ находится в хорошем согласии с полученной Soda и др. величиной ($0,88(8) \mu_B$ и $0,82 \mu_B$ соответственно).

Соединение Fe_3Al исследуют достаточно давно. Данное соединение нечувствительно к атомному разупорядочению, поскольку железо в подрешетке алюминия будет иметь то же самое окружение, что и в своей номинальной позиции (поэтому разброс значений магнитного момента насыщения достаточно мал, см. таблицу 5). Помимо этого, магнитные моменты железа в этом сплаве были исследованы различными методами при комнатной температуре. Как следует из таблицы, среднее значение локального момента железа, полученного в нашей работе, находится в прекрасном соответствии с величинами, полученными методами дифракции нейтронов и мессбауэровской спектроскопии.

Для соединения Fe_2CoAl оценка величины магнитного момента на атомах Fe ранее была сделана с использованием результатов мессбауэровской спектроскопии [125]. Полученная способом FWHM- $K\alpha_1$ величина ЛСМ на $\sim 8\%$ меньше референсного значения. Здесь стоит отметить, что авторы работы [125] не привели экспериментальную погрешность измерения μ_{Fe} их методом.

Значение магнитного момента насыщения на формульную единицу во всех образцах Fe_2NiAl , исследованных до сих пор, находится в согласии с теоретической величиной в пределах $0,1 \mu_B$. Величина ЛСМ атома Fe в $1,87 \mu_B$, полученная с помощью FWHM $K\alpha_1$, хорошо совпадает с расчетной величиной ($1,8-1,95 \mu_B$ в зависимости от типа использованного обменно-корреляционного функционала).

Представляет интерес малая величина ЛСМ в расчете на один атом железа, полученная для соединения Fe_2VAl . Основное состояние данного соединения характеризуется либо как немагнитный полуметалл [145], либо как немагнитный полупроводник [146]. Атомный беспорядок между подрешетками железа и Me/Al (см. рисунок 3.6) приводит к образованию ферромагнитных кластеров

из атомов Fe [146; 147]. Атомы в подобном кластере обладают значительным магнитным моментом, в то время как в упорядоченной части матрицы атомы железа немагнитны. Величина магнитного момента насыщения в нашем образце, измеренная при 4 К, составила $0,12 \mu_B/\text{ф.е.}$ ($0,06 \mu_B$ на атом железа). Как следует из таблицы 5, в пределах экспериментальной погрешности значение полученной в рентгеновском эксперименте величины ЛСМ железа при комнатной температуре совпадает с результатом магнитометрических измерений.

Можно сделать вывод, что величины локальных спиновых моментов атомов железа, полученные с помощью $K\alpha_{1,2}$ спектров, находятся в очень хорошем согласии с результатами, полученными другими методами, и что данный способ исследования ЛСМ позволяет получать их величины в металлических сплавах на основе железа с хорошей точностью. Линейная зависимость ширины $K\alpha_1$ от спина 3d оболочки явственно следует из полученных величин локальных моментов, полученных для всех шести проанализированных сплавов Гейслера. Также этот факт поддерживает наше предположение о минимальном влиянии остальной дырки на эффективное число 3d электронов в металлических соединениях. Отсутствие систематических ошибок в величинах ЛСМ указывает на правильность выбора в качестве референсных соединений FeS_2 и металлического железа. Если бы в качестве высокоспинового референсного соединения (вместо металлического железа) были выбраны Fe_2O_3 (или FeTiO_3), то значения $\langle \mu_{\text{Sloc}} \rangle_{\text{Fe}}$ в сплавах были бы, соответственно, систематически занижены (завышены) по сравнению с величинами, полученными другими методами.

Большинство СГ на основе 3d металлов демонстрируют магнитное упорядочение. Понимание того, является ли данный сплав Гейслера магнетиком с локализованными или делокализованными носителями заряда, имеет как теоретическую, так и практическую значимость: данная информация помогает объяснить взаимодействия, ответственные за формирование магнитного порядка в данном конкретном сплаве, и позволяет получать сплавы с желаемыми свойствами. Степень локализации магнитных моментов исследовали ранее для СГ на основе железа и марганца методами рентгеновского магнитного кругового (ХМСД) и линейного (ХМЛД) дихроизма на $L_{2,3}$ -крае 3d элемента. Как было показано в работах [148; 149], при формировании локализованного магнитного момента в спектре ХМСД выявляется ярко выраженная мультиплетная структура. В то же время эффект ХМЛД в магнетиках с локализованными

моментами в несколько раз сильнее, чем в магнетиках с коллективизированными носителями момента [150; 151]. Данными методами было обнаружено, например, что в соединении Co_2MnSi как атомы Co, так и атомы Mn обладают локализованными моментами, в то время как в сплаве Co_2MnAl магнитный момент на атомах Co значительно менее локализован [152]. Исследование магнитных моментов методом XMLD в соединении Mn_2CoGa показало, что данный магнетик можно отнести скорее к классу магнетиков с коллективизированными электронами [153]. Методом XMCD было показано, что в соединениях Co_2MnAl , NiMnSb , Mn_2CoAl и Mn_2VAl атомы марганца, в зависимости от кристаллической структуры и подрешетки, в которых они располагаются, могут обладать как локализованными, так и в значительной степени делокализованными моментами [154]. Стоит отметить, что для СГ, в состав которых входит железо, исследования подобного рода магнитных моментов на атомах железа до сих пор не проводили.

В данной работе был применен другой критерий определения локализации магнитных моментов. Ядром единого подхода к описанию свойств магнетиков с локализованными и коллективизированными носителями магнитных моментов, предложенного Т. Морией, является понятие спиновых флуктуаций (СФ) [155]. Такой подход позволяет классифицировать магнитные вещества по характеру СФ в них. В пределе полностью локализованных магнитных моментов СФ являются поперечными (локальный момент изменяется по направлению, амплитуда остается постоянной). В другом предельном случае слабых зонных магнетиков преобладают продольные флуктуации (изменяется амплитуда локального момента). Важным достижением теории СФ является введение представления о температурно-индуцированных локальных магнитных моментах в зонных магнетиках, величина которых растет при повышении температуры. В исследованном семействе СГ магнитные моменты атомов железа не выявляют зависимости от температуры. Действительно, измерения методом Мессбауэровской спектроскопии при 4,2 К [140] и методом дифракции нейтронов при комнатной температуре [141] дают, в пределах экспериментальной погрешности, одинаковые значения среднего магнитного момента в соединении Fe_3Al (см. таблицу 5). Для соединения Fe_2CoAl одинаковые значения магнитного момента на формульную единицу были получены из кривых намагниченности при 4.2 К для образца, исследованного в данной работе, и при комнатной температуре для образца из работы [125]. Независимость магнитного момента от температу-

ры 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.

3.2 Исследование магнитных моментов атомов Co в нанопорошках $\text{TiO}_2:\text{Co}$

Полупроводниковые нанокристаллы на основе диоксида титана являются многообещающими материалами для использования в качестве активных элементов нанотехнологических устройств из-за своих улучшенных по сравнению с массивными образцами физических и химических свойств. Нанокристаллический диоксид титана TiO_2 представляет особый интерес по причине того, что образование дефектов кристаллической решетки и допирование различными элементами приводит к существенным изменениям электронных и оптических свойств, способствуя их эффективному применению в фотокатализе и фотоэлектрохимических солнечных элементах, в качестве сенсоров, в спинтронике и в медицине [156]. Допирование нанопорошков TiO_2 магнитными атомами на уровне нескольких атомных процентов позволяет решить ряд прикладных проблем. Внедрение атомов кобальта в TiO_2 существенно меняет электронные и магнитные свойства этих нанопорошков, при этом модель, объясняющая их магнитные свойства, до сих пор не была разработана.

Целью данного исследования являлось изучение структуры и магнитных свойств наночастиц диоксида титана, допированных кобальтом, после восстановительной термообработки в вакууме. Именно, предполагалось изучить влияние термообработки на локализацию дефектов и атомов кобальта на поверхности наночастиц, а также поверхностные магнитные состояния.

Нанокристаллические частицы $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0,045$) были получены гидротермальным методом [157]. После синтеза наночастицы во всем диапазоне концентраций кобальта имели структуру анатаза, то есть являлись твердыми

растворами, в которых атомы Со замещали атомы титана. Размер частиц при этом составлял 60-80 нм в длину и 20-25 нм в ширину. После отжига в вакууме размер частиц не изменился. Синтез и аттестация данных нанопорошков проводилась группой под руководством Ермакова А.Е. (ИФМ УрО РАН).

Результаты фотоэмиссионного исследования говорят о том, что титан находится в валентном состоянии $4+$. При этом спектры кобальта до отжига и после него похожи на спектр массивного СоО, соответствуя состоянию $2+$. Фотоэлектронной спектроскопией был также исследован состав поверхности. Он показал почти трехкратный рост содержания атомов кобальта на поверхности наночастиц после отжига. Метод трансмиссионной электронной микроскопии также был задействован для определения распределения элементов в наночастицах. Данным методом был подтвержден рост концентрации кобальта на поверхности наночастиц после отжига.

Методом рентгеновской спектроскопии поглощения на $L_{2,3}$ -крае кобальта, чувствительной к поверхностным состояниям, было обнаружено, что на поверхности наночастиц кобальт находится в тетраэдрическом окружении атомов кислорода и имеет заряд $2+$. Чувствительные к объемным свойствам спектры поглощения, полученные на К-крае кобальта, выявили присутствие металлического кобальта внутри наночастиц [158].

ЭПР исследования выявили присутствие в образцах вакансий в анионной подрешетке. ЭПР спектры показали, что допирование диоксида титана кобальтом (вплоть до $x=0,02$) сопровождается значительным ростом концентрации вакансий в анионной подрешетке. После отжига наночастиц спектры ЭПР свидетельствовали об образовании дальнего магнитного порядка в образцах.

Магнитометрические измерения показали, что до отжига в образцах с $0,015 \leq x \leq 0,045$ наблюдается парамагнетизм 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, падает с $1,7$ до $1 \mu_B$ с ростом содержания кобальта с $0,015$ до $0,045$. Уменьшение магнитного момента может быть связано с формированием антиферромагнитного порядка, однако его присутствие не было обнаружено в магнитометрических измерениях. Уменьшение магнитного момента не может быть приписано присутствию низкоспиновых конфигураций кобальта, так как в рассматриваемых соединениях его наличие не было отме-

чено в предыдущей работе [159]. Наконец, еще одной причиной уменьшения момента может быть формирование частиц металлического кобальта внутри частиц TiO_2 .

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

3.2.1 Измерения рентгеновских эмиссионных спектров

$K\alpha$ спектры кобальта, полученные при комнатной температуре, были измерены на лабораторном рентгеновском спектрометре. Детали эксперимента повторяют описанные в пункте 3.1.1.

3.2.2 Результаты и обсуждение

Спектры кобальта в образцах состава $\text{Ti}_{0,965}\text{Co}_{0,035}\text{O}_2$ до и после восстановительного отжига представлены на рисунке 3.7. Для простоты сравнения высота спектров была нормирована на высоту $K\alpha_1$ линии, а сами спектры выстроены по максимуму $K\alpha_1$ линии металлического кобальта.

Спектр неотожженного образца совпадает со спектром CoO массивного образца. Данный результат находится в согласии с присутствием ионов Co^{2+} с локальным спиновым моментом $S=3/2$ в матрице TiO_2 . В отожженном образце наблюдается существенное уменьшение ширины $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ линий, что предполагает соответствующее уменьшение среднего магнитного момента на атомах Co . Данный результат подтверждает обсуждаемое выше снижение магнитного момента после отжига нанопорошков, полученное из магнитометрических измерений.

По совокупности полученных результатов была сформулирована следующая модель, объясняющая наблюдаемые магнитные свойства нанопорошков

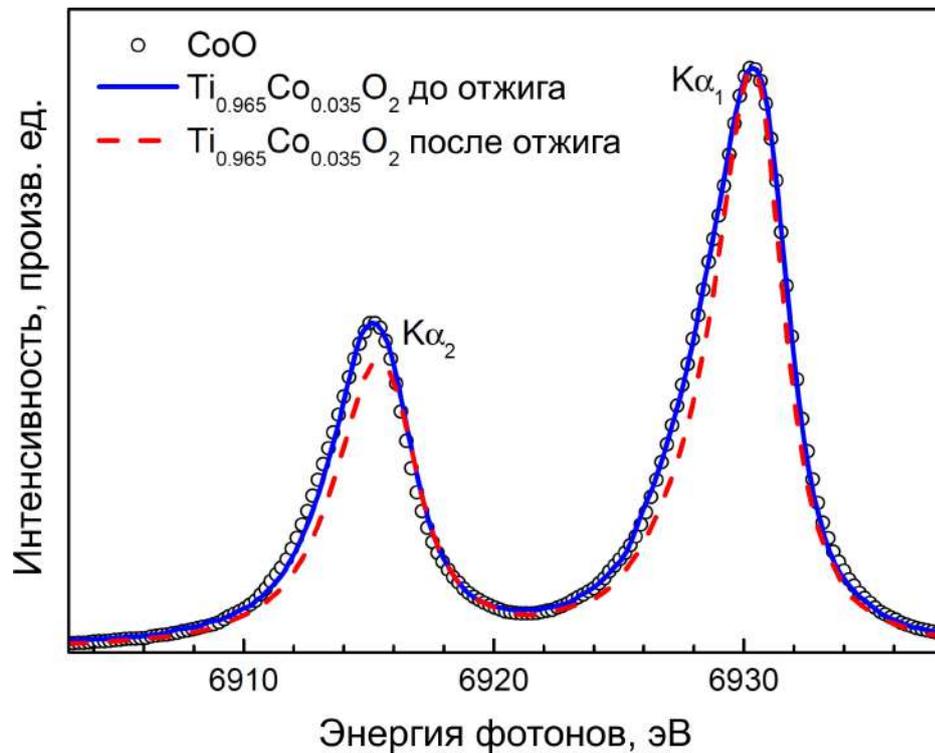


Рисунок 3.7 — Co Kα_{1,2} спектры нанопорошков состава Ti_{0.965}Co_{0.035}O₂ в исходном состоянии и после отжига при 1000 К в течение 30 мин. Для сравнения показан спектр CoO.

Ti_{1-x}Co_xO₂: до отжига атомы Co в наночастицах TiO₂ находятся в высокоспиновом состоянии с степенью окисления 2+; под влиянием восстановительного отжига наночастицы формируют агломераты, при этом часть вакансий в анионной подрешетке и часть атомов кобальта диффундирует к поверхности агломератов. На поверхности агломератов наночастиц кобальт тетраэдрически окружен атомами кислорода; внутри агломератов формируются частицы металлического кобальта, находящиеся между частицами TiO₂.

3.3 Заключение к главе 3

В данной главе было показано, что FWHM-Kα₁ подход может применяться для получения надежных численных значений магнитных моментов атомов железа в металлических сплавах. Способ FWHM-Kα₁ более быстр, прост, чувствителен и точен по сравнению с IAD-Kβ_{1,3} подходом. Эти преимущества могут иметь особенно важное значение при исследовании образцов с низким содер-

жанием изучаемого элемента, или образцов с малым изменением магнитного момента между образцами. Также использование способа исследования локальных спиновых моментов более предпочтительно при работе на лабораторных спектрометрах.

Локальные спиновые магнитные моменты железа серии сплавов Гейслера Fe_2MeAl ($\text{Me}=\text{Ti}\dots\text{Ni}$), включая их температурную зависимость, были впервые исследованы посредством FWHM- $\text{K}\alpha_1$ подхода. Независимость величины моментов атомов железа от температуры ясно демонстрирует их выраженный локализованный характер в исследованных соединениях, выявляя их сходство с соединениями с пространственно-локализованными носителями моментов (например, оксидами).

Магнитный момент кобальта в нанопорошках соединения $\text{Ti}_{0,965}\text{Co}_{0,035}\text{O}_2$, как показало исследование с применением $\text{K}\alpha_1$ линии, убывает после восстановительного отжига порошков.

Заключение

Основные результаты работы 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 $\text{K}\alpha_{1,2}$ 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 вследствие изменения химического состояния атомов кобальта.

Список основных публикаций по теме диссертации**Статьи в ведущих рецензируемых журналах, входящих в Перечень ВАК РФ:**

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. — Sept. — Vol. 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. — Dec. — Vol. 120, no. 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. — May. — Vol. 27, no. 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. — Jan. — Vol. 61, no. 2. — P. 869–881.

Публикации в сборниках тезисов семинаров и конференций:

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. TEXS: in-vacuum tender X-ray emission spectrometer based on eleven Johansson crystal analysers [Текст] / M. Rovezzi, B. Detlefs, T. Bohdan, A. Sviyazhin, 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>

Словарь терминов

DMFT : Dynamical mean-field theory (теория динамического среднего поля): метод расчета электронной структуры сильно коррелированных соединений.

DFT : Density functional theory (теория функционала плотности): расчетный квантовомеханический метод исследования электронной структуры.

ESRF : European synchrotron radiation facility (Европейский синхротрон (Гренобль, Франция)).

EXAFS : Extended X-ray absorption fine structure (расширенная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения): часть рентгеновского спектра поглощения, лежащая на 30-50 эВ выше края поглощения.

FWHM : Full-width at half maximum (ширина на половине высоты пика).

HERFD : High-energy resolution fluorescence detected: один из методов измерения спектров рентгеновского поглощения в выходе флюоресценции с применением эмиссионного спектрометра для анализа эмиттированного образцом излучения.

RIXS : Resonant inelastic X-ray scattering (неупругое резонансное рассеяние рентгеновских лучей веществом): один из экспериментальных методов исследования локальной электронной структуры.

TEXS : Tender x-ray emission spectrometer (эмиссионный спектрометр для диапазона энергий 1,5-5,5 кэВ).

XAS : X-ray absorption spectroscopy (spectra) (рентгеновская спектроскопия поглощения (спектры рентгеновского поглощения)).

XES : X-ray emission spectroscopy (spectra) (рентгеновская эмиссионная спектроскопия (рентгеновские эмиссионные спектры)).

ctc-XES : core-to-core XES (рентгеновская эмиссионная спектроскопия остовных уровней).

Белая линия : часть рентгеновского спектра поглощения с максимальной амплитудой последнего.

Список литературы

1. A Highly Active Molybdenum Phosphide Catalyst for Methanol Synthesis from CO and CO₂ [Текст] / M. S. Duyar, C. Tsai, J. L. Snider, J. A. Singh, A. Gallo, J. S. Yoo, A. J. Medford, F. Abild-Pedersen, F. Studt, J. Kibsgaard, S. F. Bent, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo // *Angewandte Chemie*. — 2018. — Nov. — Vol. 130, no. 46. — P. 15265—15270.
2. Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution [Текст] / J.-S. Li, Y. Wang, C.-H. Liu, S.-L. Li, Y.-G. Wang, L.-Z. Dong, Z.-H. Dai, Y.-F. Li, Y.-Q. Lan // *Nature Communications*. — 2016. — Dec. — Vol. 7, no. 1. — P. 11204.
3. Monolayer MoS₂ heterojunction solar cells [Текст] / M. L. Tsai, S. H. Su, J. K. Chang, D. S. Tsai, C. H. Chen, C. I. Wu, L. J. Li, L. J. Chen, J. H. He // *ACS Nano*. — 2014. — Aug. — Vol. 8, no. 8. — P. 8317—8322.
4. Magnetism in FeO at Megabar Pressures from X-Ray Emission Spectroscopy [Текст] / J. Badro, V. Struzhkin, J. Shu, R. Hemley, H.-k. Mao, C.-c. Kao, J.-P. Rueff, G. Shen // *Physical Review Letters*. — 1999. — Vol. 83, no. 20. — P. 4101—4104.
5. *Glatzel, P.* High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes—electronic and structural information [Текст] / P. Glatzel, U. Bergmann // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2005. — Jan. — Vol. 249, no. 1/2. — P. 65—95.
6. Probing the 3d Spin Momentum with X-ray Emission Spectroscopy: The Case of Molecular-Spin Transitions [Текст] / G. Vankó, T. Neisius, G. Molnár, F. Renz, S. Kárpáti, A. Shukla, F. M. F. de Groot // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2006. — June. — Vol. 110, no. 24. — P. 11647—11653.
7. Picosecond Time-Resolved X-Ray Emission Spectroscopy: Ultrafast Spin-State Determination in an Iron Complex [Текст] / G. Vankó, P. Glatzel, V. T. Pham, R. Abela, D. Grolimund, C. N. Borca, S. L. Johnson, C. J. Milne, C. Bressler // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2010. — Aug. — Vol. 49, no. 34. — P. 5910—5912.

8. X-ray absorption and emission spectroscopy study of Mn and Co valence and spin states in $\text{TbMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [Текст] / V. Cuartero, S. Lafuerza, M. Rovezzi, J. García, J. Blasco, G. Subías, E. Jiménez // Physical Review B. — 2016. — Oct. — Vol. 94, no. 15. — P. 155117.
9. Revealing the dual nature of magnetism in iron pnictides and iron chalcogenides using x-ray emission spectroscopy [Текст] / H. Gretarsson, A. Lupascu, J. Kim, D. Casa, T. Gog, W. Wu, S. R. Julian, Z. J. Xu, J. S. Wen, G. D. Gu, R. H. Yuan, Z. G. Chen, N.-L. Wang, S. Khim, K. H. Kim, M. Ishikado, I. Jarrige, S. Shamoto, J.-H. Chu, I. R. Fisher, Y.-J. Kim // Physical Review B. — 2011. — Sept. — Vol. 84, no. 10. — P. 100509.
10. Charge-transfer effect on the linewidth of Fe $K\alpha$ x-ray fluorescence spectra [Текст] / J. Kawai, C. Suzuki, H. Adachi, T. Konishi, Y. Gohshi // Physical Review B. — 1994. — Oct. — Vol. 50, no. 16. — P. 11347—11354.
11. *Kotani, A.* Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids [Текст] / A. Kotani, S. Shin // Reviews of Modern Physics. — 2001. — Feb. — Vol. 73, no. 1. — P. 203—246.
12. Resonant inelastic x-ray scattering studies of elementary excitations [Текст] / L. J. P. Ament, M. van Veenendaal, T. P. Devereaux, J. P. Hill, J. van den Brink // Reviews of Modern Physics. — 2011. — June. — Vol. 83, no. 2. — P. 705—767.
13. Elimination of the inner-shell lifetime broadening in x-ray-absorption spectroscopy [Текст] / K. Hämäläinen, D. P. Siddons, J. B. Hastings, L. E. Berman // Physical Review Letters. — 1991. — Nov. — Vol. 67, no. 20. — P. 2850—2853.
14. Range-extended EXAFS at the L edge of rare earths using high-energy-resolution fluorescence detection: A study of La in LaOCl [Текст] / P. Glatzel, F. M. De Groot, O. Manoilova, D. Grandjean, B. M. Weckhuysen, U. Bergmann, R. Barrea // Physical Review B. — 2005. — July. — Vol. 72, no. 1. — P. 014117.
15. *Groot, F. de.* Core Level Spectroscopy of Solids [Текст] / F. de Groot, A. Kotani. — New York : CRC Press, 03/2008.

16. *Carra, P.* High resolution x-ray resonant Raman scattering [Текст] / P. Carra, M. Fabrizio, B. T. Thole // Physical Review Letters. — 1995. — May. — Vol. 74, no. 18. — P. 3700—3703.
17. *Loeffen, P.* Deconvolution of lifetime broadening at rare-earth edges compared to resonant inelastic x-ray scattering measurements [Текст] / P. Loeffen, R. Pettifer // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. — 1996. — Dec. — Vol. 54, no. 21. — P. 14877—14880.
18. *Glatzel, P.* Resonant X-ray spectroscopy to study K absorption pre-edges in 3d transition metal compounds [Текст] / P. Glatzel, M. Sikora, M. Fernández-García // The European Physical Journal Special Topics. — 2009. — Mar. — Vol. 169, no. 1. — P. 207—214.
19. A new method of directly determining the core-hole effect in the Ce L3 XAS of mixed valence Ce compounds—An application of resonant X-ray emission spectroscopy [Текст] / A. Kotani, K. Kvashnina, S. Butorin, P. Glatzel // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 2011. — Apr. — Vol. 184, no. 3—6. — P. 210—215.
20. Single impurity anderson model versus density functional theory for describing Ce L3 x-ray absorption spectra of CeFe₂: Resolution of a recent controversy [Текст] / A. Kotani, K. O. Kvashnina, P. Glatzel, J. C. Parlebas, G. Schmerber // Physical Review Letters. — 2012. — Jan. — Vol. 108, no. 3. — P. 036403.
21. *Glatzel, P.* Resonant X-ray spectroscopy to study K absorption pre-edges in 3d transition metal compounds [Текст] / P. Glatzel, M. Sikora, M. Fernández-García // The European Physical Journal Special Topics. — 2009. — Mar. — Vol. 169, no. 1. — P. 207—214.
22. Reflections on hard X-ray photon-in/photon-out spectroscopy for electronic structure studies [Текст] / P. Glatzel, T.-C. Weng, K. Kvashnina, J. Swarbrick, M. Sikora, E. Gallo, N. Smolentsev, R. A. Mori // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 2013. — June. — Vol. 188. — P. 17—25.
23. Recent Progress in Application of Molybdenum-Based Catalysts for Epoxidation of Alkenes [Текст] / Y. Shen, P. Jiang, P. Wai, Q. Gu, W. Zhang // Catalysts. — 2019. — Jan. — Vol. 9, no. 1. — P. 31.

24. Efficient hydrodeoxygenation of sulfoxides into sulfides under mild conditions using heterogeneous cobalt-molybdenum catalysts [Текст] / K. Yao, Z. Yuan, S. Jin, Q. Chi, B. Liu, R. Huang, Z. Zhang // Green Chemistry. — 2020. — Jan. — Vol. 22, no. 1. — P. 39—43.
25. Coordination Tunes Selectivity: Two-Electron Oxygen Reduction on High-Loading Molybdenum Single-Atom Catalysts [Текст] / C. Tang, Y. Jiao, B. Shi, J. Liu, Z. Xie, X. Chen, Q. Zhang, S. Qiao // Angewandte Chemie International Edition. — 2020. — June. — Vol. 59, no. 23. — P. 9171—9176.
26. Amorphous nickel-cobalt complexes hybridized with 1T-phase molybdenum disulfide via hydrazine-induced phase transformation for water splitting [Текст] / H. Li, S. Chen, X. Jia, B. Xu, H. Lin, H. Yang, L. Song, X. Wang // Nature Communications. — 2017. — May. — Vol. 8. — P. 15377.
27. Atomically engineering activation sites onto metallic 1T-MoS₂ catalysts for enhanced electrochemical hydrogen evolution [Текст] / Y. Huang, Y. Sun, X. Zheng, T. Aoki, B. Pattengale, J. Huang, X. He, W. Bian, S. Younan, N. Williams, J. Hu, J. Ge, N. Pu, X. Yan, X. Pan, L. Zhang, Y. Wei, J. Gu // Nature Communications. — 2019. — Dec. — Vol. 10, no. 1. — P. 982.
28. Addressing the stability gap in photoelectrochemistry: Molybdenum disulfide protective catalysts for tandem III-V unassisted solar water splitting [Текст] / M. Ben-Naim, R. J. Britto, C. W. Aldridge, R. Mow, M. A. Steiner, A. C. Nielander, L. A. King, D. J. Friedman, T. G. Deutsch, J. L. Young, T. F. Jaramillo // ACS Energy Letters. — 2020. — Aug. — Vol. 5, no. 8. — P. 2631—2640.
29. Stabilization of Oxygen-deficient Structure for Conducting Li₄Ti₅O_{12-δ} by Molybdenum Doping in a Reducing Atmosphere [Текст] / H. Song, T.-G. Jeong, Y. H. Moon, H.-H. Chun, K. Y. Chung, H. S. Kim, B. W. Cho, Y.-T. Kim // Scientific Reports. — 2015. — May. — Vol. 4, no. 1. — P. 4350.
30. Silicon microwire arrays decorated with amorphous heterometal-doped molybdenum sulfide for water photoelectrolysis [Текст] / C. J. Chen, K. C. Yang, C. W. Liu, Y. R. Lu, C. L. Dong, D. H. Wei, S. F. Hu, R. S. Liu // Nano Energy. — 2017. — Feb. — Vol. 32. — P. 422—432.

31. Atomically thin-layered molybdenum disulfide (MoS₂) for bulk-heterojunction solar cells [Текст] / E. Singh, K. S. Kim, G. Y. Yeom, H. S. Nalwa // ACS Applied Materials and Interfaces. — 2017. — Feb. — Vol. 9, no. 4. — P. 3223—3245.
32. Blocks of molybdenum ditelluride: A high rate anode for sodium-ion battery and full cell prototype study [Текст] / M. R. Panda, A. Raj K, A. Ghosh, A. Kumar, D. Muthuraj, S. Sau, W. Yu, Y. Zhang, A. Sinha, M. Weyland, Q. Bao, S. Mitra // Nano Energy. — 2019. — Oct. — Vol. 64. — P. 103951.
33. *Yoon, Y.* How good can monolayer MoS₂ transistors be? [Текст] / Y. Yoon, K. Ganapathi, S. Salahuddin // Nano Letters. — 2011. — Sept. — Vol. 11, no. 9. — P. 3768—3773.
34. High performance multilayer MoS₂ transistors with scandium contacts [Текст] / S. Das, H. Y. Chen, A. V. Penumatcha, J. Appenzeller // Nano Letters. — 2013. — Jan. — Vol. 13, no. 1. — P. 100—105.
35. *Majd, S. M.* An ultrasensitive detection of miRNA-155 in breast cancer via direct hybridization assay using two-dimensional molybdenum disulfide field-effect transistor biosensor [Текст] / S. M. Majd, A. Salimi, F. Ghasemi // Biosensors and Bioelectronics. — 2018. — May. — Vol. 105. — P. 6—13.
36. Donor effect dominated molybdenum disulfide/graphene nanostructure-based field-effect transistor for ultrasensitive DNA detection [Текст] / S. Chen, Y. Sun, Y. Xia, K. Lv, B. Man, C. Yang // Biosensors and Bioelectronics. — 2020. — May. — Vol. 156. — P. 112128.
37. *Kashiwabara, T.* A XAFS study on the mechanism of isotopic fractionation of molybdenum during its adsorption on ferromanganese oxides [Текст] / T. Kashiwabara, Y. Takahashi, M. Tanimizu // Geochemical Journal. — 2009. — Dec. — Vol. 43, no. 6. — e31—e36.
38. Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides [Текст] / T. Kashiwabara, Y. Takahashi, M. Tanimizu, A. Usui // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 2011. — Oct. — Vol. 75, no. 19. — P. 5762—5784.
39. *Gustafsson, J. P.* Molybdenum binding to soil constituents in acid soils: An XAS and modelling study [Текст] / J. P. Gustafsson, C. Tiberg // Chemical Geology. — 2015. — Dec. — Vol. 417. — P. 279—288.

40. Comparison of Arsenate and Molybdate Speciation in Hydrogenetic Ferromanganese Nodules [Текст] / S. Yang, S. Uesugi, H. Qin, M. Tanaka, M. Kurisu, C. Miyamoto, T. Kashiwabara, A. Usui, Y. Takahashi // ACS Earth and Space Chemistry. — 2019. — Jan. — Vol. 3, no. 1. — P. 29—38.
41. *Schwarz, G.* Molybdenum cofactor and human disease [Текст] / G. Schwarz // Current Opinion in Chemical Biology. — 2016. — Apr. — Vol. 31. — P. 179—187.
42. *Atwal, P. S.* Molybdenum cofactor deficiency [Текст] / P. S. Atwal, F. Scaglia // Molecular Genetics and Metabolism. — 2016. — Jan. — Vol. 117, no. 1. — P. 1—4.
43. Local site symmetry of dispersed molybdenum oxide catalysts: XANES at the Mo L_{2,3}-edges [Текст] / S. R. Bare, G. E. Mitchell, J. J. Maj, G. E. Vrieland, J. L. Gland // The Journal of Physical Chemistry. — 1993. — June. — Vol. 97, no. 22. — P. 6048—6053.
44. L-Edge spectroscopy of molybdenum compounds and enzymes [Текст] / G. N. George, W. E. Cleland, J. H. Enemark, B. E. Smith, C. A. Kipke, S. A. Roberts, S. P. Cramer // Journal of the American Chemical Society. — 1990. — Mar. — Vol. 112, no. 7. — P. 2541—2548.
45. Molybdenum X-ray absorption edges from 200 to 20,000 eV: The benefits of soft X-ray spectroscopy for chemical speciation [Текст] / S. J. George, O. B. Drury, J. Fu, S. Friedrich, C. J. Doonan, G. N. George, J. M. White, C. G. Young, S. P. Cramer // Journal of Inorganic Biochemistry. — 2009. — Feb. — Vol. 103, no. 2. — P. 157—167.
46. Electronic Properties and Phase Transformations in CoMoO₄ and NiMoO₄: XANES and Time-Resolved Synchrotron XRD Studies [Текст] / J. A. Rodriguez, S. Chaturvedi, J. C. Hanson, A. Albornoz, J. L. Brito // The Journal of Physical Chemistry B. — 1998. — Feb. — Vol. 102, no. 8. — P. 1347—1355.
47. Structural characterization and catalytic performance of alkali (K) and metal (Co and Rh)-promoted MoS₂ catalysts for higher alcohols synthesis [Текст] / V. R. Surisetty, Y. Hu, A. K. Dalai, J. Kozinski // Applied Catalysis A: General. — 2011. — Jan. — Vol. 392, no. 1/2. — P. 166—172.

48. *Lee, K. E.* Effect of Molybdenum Oxide Electronic Structure on Organic Photovoltaic Device Performance: An X-ray Absorption Spectroscopy Study [Текст] / K. E. Lee, L. Liu, T. L. Kelly // The Journal of Physical Chemistry C. — 2014. — Dec. — Vol. 118, no. 48. — P. 27735—27741.
49. Solid-state activation of Li₂O₂ oxidation kinetics and implications for Li-O₂ batteries [Текст] / K. P. C. Yao, M. Risch, S. Y. Sayed, Y.-L. Lee, J. R. Harding, A. Grimaud, N. Pour, Z. Xu, J. Zhou, A. Mansour, F. Bardé, Y. Shao-Horn // Energy & Environmental Science. — 2015. — July. — Vol. 8, no. 8. — P. 2417—2426.
50. Pretreatment Effects on the Surface Chemistry of Small Oxygenates on Molybdenum Trioxide [Текст] / S. Najmi, M. Rasmussen, G. Innocenti, C. Chang, E. Stavitski, S. R. Bare, A. J. Medford, J. W. Medlin, C. Sievers // ACS Catalysis. — 2020. — Aug. — Vol. 10, no. 15. — P. 8187—8200.
51. *Zhang, H.* Deactivation study of unsupported nano MoS₂ catalyst [Текст] / H. Zhang, H. Lin, Y. Zheng // Carbon Resources Conversion. — 2020. — Jan. — Vol. 3. — P. 60—66.
52. Mo oxide supported on sulfated hafnia: Novel solid acid catalyst for direct activation of ethane & propane [Текст] / A. Md Ashraful, S. Kanitkar, S. Bhattar, J. J. Spivey // Applied Catalysis A: General. — 2020. — July. — Vol. 602. — P. 117696.
53. Methane dehydroaromatization using Mo supported on sulfated zirconia catalyst: Effect of promoters [Текст] / M. A. Abedin, S. Kanitkar, S. Bhattar, J. J. Spivey // Catalysis Today. — 2021. — Apr. — Vol. 365. — P. 71—79.
54. *Vedachalam, S.* Oxidative desulfurization of heavy gas oil over a Ti-TUD-1-supported Keggin-type molybdenum heteropolyacid [Текст] / S. Vedachalam, P. Boahene, A. K. Dalai // Energy and Fuels. — 2020. — Dec. — Vol. 34, no. 12. — P. 15299—15312.
55. Synthesis of molybdenum-incorporated mesoporous silicates by evaporation-induced self-assembly: Insights into surface oxide species and corresponding olefin metathesis activity [Текст] / A. Ramanathan, J.-F. Wu, R. Maheswari, Y. Hu, B. Subramaniam // Microporous and Mesoporous Materials. — 2017. — June. — Vol. 245. — P. 118—125.

56. Highly dispersed molybdenum containing mesoporous silicate (Mo-TUD-1) for olefin metathesis [Текст] / A. Uchagawkar, A. Ramanathan, Y. Hu, B. Subramaniam // *Catalysis Today*. — 2020. — Mar. — Vol. 343. — P. 215—225.
57. Ligand K-Edge and Metal L-Edge X-ray Absorption Spectroscopy and Density Functional Calculations of Oxomolybdenum Complexes with Thiolate and Related Ligands: Implications for Sulfite Oxidase [Текст] / Y. Izumi, T. Glaser, K. Rose, J. McMaster, P. Basu, J. H. Enemark, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon // *Journal of the American Chemical Society*. — 1999. — Nov. — Vol. 121, no. 43. — P. 10035—10046.
58. Molybdenum L-Edge XAS Spectra of MoFe Nitrogenase [Текст] / R. Bjornsson, M. U. Delgado-Jaime, F. A. Lima, D. Sippel, J. Schlesier, T. Weyhermüller, O. Einsle, F. Neese, S. DeBeer // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. — 2015. — Jan. — Vol. 641, no. 1. — P. 65—71.
59. *Hu, H.* Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: Characterization by Raman and Mo L3-Edge XANES [Текст] / H. Hu, I. E. Wachs, S. R. Bare // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1995. — July. — Vol. 99, no. 27. — P. 10897—10910.
60. Study of the Local Structure of Molybdenum-Magnesium Binary Oxides by Means of Mo L3-Edge XANES and UV-Vis Spectroscopy [Текст] / H. Aritani, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, K. Eda, N. Sotani, M. Kudo, S. Hasegawa // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1996. — Jan. — Vol. 100, no. 50. — P. 19495—19501.
61. Unraveling the redox behavior of a CoMoS hydrodesulfurization catalyst: A scanning transmission X-ray microscopy study in the tender X-ray range [Текст] / M. Al Samarai, F. Meirer, C. Karunakaran, J. Wang, E. T. Vogt, H. W. Zandbergen, T. Weber, B. M. Weckhuysen, F. M. De Groot // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2015. — Jan. — Vol. 119, no. 5. — P. 2530—2536.
62. Resonant Inelastic X-ray Scattering of Molybdenum Oxides and Sulfides [Текст] / R. Thomas, J. Kas, P. Glatzel, M. Al Samarai, F. M. F. de Groot, R. Alonso Mori, M. Kavčič, M. Zitnik, K. Bucar, J. J. Rehr, M. Tromp // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2015. — Jan. — Vol. 119, no. 5. — P. 150126100226006.

63. Variability in the Structure of Supported MoO₃ Catalysts: Studies Using Raman and X-ray Absorption Spectroscopy with ab Initio Calculations [Текст] / R. Radhakrishnan, C. Reed, S. T. Oyama, M. Seman, J. N. Kondo, K. Domen, Y. Ohminami, K. Asakura // The Journal of Physical Chemistry B. — 2001. — Sept. — Vol. 105, no. 36. — P. 8519—8530.
64. Understanding of the effect of synthesis temperature on the crystallization and activity of nano-MoS₂ catalyst [Текст] / H. Zhang, H. Lin, Y. Zheng, Y. Hu, A. MacLennan // Applied Catalysis B: Environmental. — 2015. — Apr. — Vol. 165. — P. 537—546.
65. Incorporation of molybdenum(vi) in akaganéite (β -FeOOH) and the microbial reduction of Mo-akaganéite by: *Shewanella loihica* PV-4 [Текст] / R. M. Bolanz, C. Grauer, R. E. Cooper, J. Göttlicher, R. Steininger, S. Perry, K. Küsel // CrystEngComm. — 2017. — Oct. — Vol. 19, no. 41. — P. 6189—6198.
66. Differences between L3 and L2 x-ray absorption spectra of transition metal compounds [Текст] / F. M. De Groot, Z. W. Hu, M. F. Lopez, G. Kaindl, F. Guillot, M. Tronc // The Journal of Chemical Physics. — 1994. — Oct. — Vol. 101, no. 8. — P. 6570—6576.
67. Guidelines for the Molybdenum Oxidation State and Geometry from X-ray Absorption Spectroscopy at the Mo L_{2,3} -Edges [Текст] / A. P. Freitas, R. F. André, C. Poucin, T. K.-C. Le, J. Imbao, B. Lassalle-Kaiser, S. Carenco // The Journal of Physical Chemistry C. — 2021. — Aug. — Vol. 125, no. 32. — P. 17761—17773.
68. *Neese, F.* The ORCA program system [Текст] / F. Neese // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. — 2012. — Jan. — Vol. 2, no. 1. — P. 73—78.
69. XANES Mo L -Edges and XPS Study of Mo Loaded in HY Zeolite [Текст] / E. J. Lede, F. G. Requejo, B. Pawelec, J. L. G. Fierro // The Journal of Physical Chemistry B. — 2002. — Aug. — Vol. 106, no. 32. — P. 7824—7831.
70. *Ankudinov, A.* Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure [Текст] / A. Ankudinov, B. Ravel // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. — 1998. — Sept. — Vol. 58, no. 12. — P. 7565—7576.

71. Ru L_{2,3} XANES theoretical simulation with DFT: A test of the core-hole treatment [Текст] / I. Alperovich, D. Moonshiram, A. Soldatov, Y. Pushkar // Solid State Communications. — 2012. — Oct. — Vol. 152, no. 20. — P. 1880—1884.
72. Understanding the Electronic Structure of 4d Metal Complexes: From Molecular Spinors to L-Edge Spectra of a di-Ru Catalyst [Текст] / I. Alperovich, G. Smolentsev, D. Moonshiram, J. W. Jurss, J. J. Concepcion, T. J. Meyer, A. Soldatov, Y. Pushkar // Journal of the American Chemical Society. — 2011. — Oct. — Vol. 133, no. 39. — P. 15786—15794.
73. Simulating Ru L₃-edge X-ray absorption spectroscopy with time-dependent density functional theory: Model complexes and electron localization in mixed-valence metal dimers [Текст] / B. E. Van Kuiken, M. Valiev, S. L. Dairaku, C. Bannan, M. L. Strader, H. Cho, N. Huse, R. W. Schoenlein, N. Govind, M. Khalil // Journal of Physical Chemistry A. — 2013. — May. — Vol. 117, no. 21. — P. 4444—4454.
74. *Tsutsumi, K.* The X-ray non-diagram lines K β of some compounds of the iron group [Текст] / K. Tsutsumi // Journal of the Physical Society of Japan. — 1959. — Vol. 14, no. 12. — P. 1696—1706.
75. *Tsutsumi, K.* X-ray K emission spectra of chromium in various chromium compounds [Текст] / K. Tsutsumi, H. Nakamori // Journal of the Physical Society of Japan. — 1968. — Vol. 25, no. 5. — P. 1418—1423.
76. *Izraileva, L. K.* No Title [Текст] / L. K. Izraileva // Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. — 1961. — Vol. 25. — P. 965.
77. *Nefedov, V. I.* Multiplet structure of the K $\alpha_{1,2}$ and K $\beta_{1,3}$ lines in the X-ray spectra of iron compounds [Текст] / V. I. Nefedov // Journal of Structural Chemistry. — 1966. — Sept. — Vol. 7, no. 5. — P. 672—677.
78. Pressure induced high-spin to low-spin transition in FeS evidenced by x-ray emission spectroscopy [Текст] / J.-P. Rueff, C.-C. Kao, V. V. Struzhkin, J. Badro, J.-f. Shu, R. J. Hemley, H.-k. Mao // Physical Review Letters. — 1999. — Vol. 82. — P. 3284—3287.

79. Magnetic and structural - phase transition in Fe monitored by x-ray emission spectroscopy [Текст] / J.-P. Rueff, M. Krisch, Y. Q. Cai, A. Kaprolat, M. Hanfland, M. Lorenzen, C. Masciovecchio, R. Verbeni, F. Sette // Physical Review B. — 1999. — Vol. 60, no. 21. — P. 14510—14512.
80. Iron partitioning in earth's mantle: Toward a deep lower mantle discontinuity [Текст] / J. Badro, G. Fiquet, F. Guyot, J. P. Rueff, V. V. Struzhkin, G. Vankó, G. Monaco // Science. — 2003. — May. — Vol. 300, no. 5620. — P. 789—791.
81. Electronic transitions in perovskite: Possible nonconvecting layers in the lower mantle [Текст] / J. Badro, J. P. Rueff, G. Vankó, G. Monaco, G. Fiquet, F. Guyot // Science. — 2004. — July. — Vol. 305, no. 5682. — P. 383—386.
82. Evolution of charge and spin state of transition metals in the $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite series [Текст] / M. Sikora, K. Knizek, C. Kapusta, P. Glatzel // Journal of Applied Physics. — 2008. — Feb. — Vol. 103, no. 7. — P. 07C907.
83. Manipulating Mn-Mgk cation complexes to control the charge- and spin-state of Mn in GaN [Текст] / T. Devillers, M. Rovezzi, N. G. Szwacki, S. Dobkowska, W. Stefanowicz, D. Sztenkiel, A. Grois, J. Suffczyński, A. Navarro-Quezada, B. Faina, T. Li, P. Glatzel, F. D'Acapito, R. Jakiela, M. Sawicki, J. A. Majewski, T. Dietl, A. Bonanni // Scientific Reports 2012 2:1. — 2012. — Oct. — Vol. 2, no. 1. — P. 1—6.
84. *Rovezzi, M.* Hard x-ray emission spectroscopy: a powerful tool for the characterization of magnetic semiconductors [Текст] / M. Rovezzi, P. Glatzel // Semiconductor Science and Technology. — 2014. — Vol. 29, no. 2. — P. 23002.
85. Temperature and pressure-induced spin-state transitions in LaCoO_3 [Текст] / G. Vankó, J.-P. Rueff, A. Mattila, Z. Németh, A. Shukla // Physical Review B. — 2006. — Vol. 73. — P. 24424.
86. Hard x-ray probe to study doping-dependent electron redistribution and strong covalency in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$ [Текст] / J. Herrero-Martín, A. Mirone, J. Fernández-Rodríguez, P. Glatzel, J. García, J. Blasco, J. Geck // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. — 2010. — Aug. — Vol. 82, no. 7. — P. 075112.

87. *Gamblin, S. D.* Metal $K\beta$ X-ray emission spectra of first row transition metal compounds [Текст] / S. D. Gamblin, D. S. Urch // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 2001. — Feb. — Vol. 113, no. 2/3. — P. 179—192.
88. High resolution study of $K\beta$ and $K\beta_{1,3}$ X-ray emission lines from Mn-compounds [Текст] / S. Limandri, S. Ceppi, G. Tirao, G. Stutz, C. G. Sánchez, J. A. Riveros // Chemical Physics. — 2010. — Feb. — Vol. 367, no. 2/3. — P. 93—98.
89. Valence state of Mn in Ca-doped LaMnO_3 studied by high-resolution Mn $K\beta$ emission spectroscopy [Текст] / T. Tyson, Q. Qian, C.-C. Kao, J.-P. Rueff, F. de Groot, M. Croft, S.-W. Cheong, M. Greenblatt, M. Subramanian // Physical Review B. — 1999. — Vol. 60, no. 7. — P. 4665—4674.
90. $K\beta$ mainline X-ray emission spectroscopy as an experimental probe of metal-ligand covalency [Текст] / C. J. Pollock, M. U. Delgado-Jaime, M. Atanasov, F. Neese, S. Debeer // Journal of the American Chemical Society. — 2014. — July. — Vol. 136, no. 26. — P. 9453—9463.
91. Influence of the core hole on $K\beta$ emission following photoionization or orbital electron capture: A comparison using MnO and $55\text{Fe}_2\text{O}_3$ [Текст] / P. Glatzel, U. Bergmann, F. M. F. de Groot, S. P. Cramer // Physical Review B. — 2001. — July. — Vol. 64, no. 4. — P. 045109.
92. *Wang, X.* Spin-polarized x-ray emission of 3d transition-metal ions: A comparison via $K\alpha$ and $K\beta$ detection [Текст] / X. Wang, F. de Groot, S. Cramer // Physical Review B. — 1997. — Vol. 56, no. 8. — P. 4553—4564.
93. *Barinskii, R. L.* Study of the magnetic state of transition element atoms in compounds and alloys using $K\alpha_1$ spectra [Текст] / R. L. Barinskii, I. V. Kosheleva, N. M. Kulikova // Journal of Structural Chemistry. — 1990. — Nov. — Vol. 30, no. 6. — P. 973—988.
94. *Nemnonov, S.* / S. Nemnonov, K. M. Kolobova // The Physics of Metals and Metallography. — 1958. — Vol. 6. — P. 466—473.
95. Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt [Текст] / C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, F. Sette // Physical Review Letters. — 1995. — July. — Vol. 75, no. 1. — P. 152—155.

96. Magnetic Properties of 3d, 4d, and 5d Elements, Alloys and Compounds [Текст] / ed. by K.-H. Hellwege, O. Madelung. — Berlin : Springer-Verlag, 1986.
97. Detailed Characterization of a Nanosecond-Lived Excited State: X-ray and Theoretical Investigation of the Quintet State in Photoexcited [Fe(terpy)₂]²⁺ [Текст] / G. Vankó, A. Bordage, M. Pápai, K. Haldrup, P. Glatzel, A. M. March, G. Doumy, A. Britz, A. Galler, T. Assefa, D. Cabaret, A. Juhin, T. B. van Driel, K. S. Kjær, A. Dohn, K. B. Møller, H. T. Lemke, E. Gallo, M. Rovezzi, Z. Németh, E. Rozsályi, T. Rozgonyi, J. Uhlig, V. Sundström, M. M. Nielsen, L. Young, S. H. Southworth, C. Bressler, W. Gawelda // The Journal of Physical Chemistry C. — 2015. — Mar. — Vol. 119, no. 11. — P. 5888—5902.
98. Local spin moment of LaCoO₃ probed by a core hole [Текст] / C. Suzuki, J. Kawai, J.-y. Tanizawa, H. Adachi, S. Kawasaki, M. Takano, T. Mukoyama // Chemical Physics. — 1999. — Vol. 241, no. 1. — P. 17—27.
99. Spin-state studies with XES and RIXS: From static to ultrafast [Текст] / G. Vankó, A. Bordage, P. Glatzel, E. Gallo, M. Rovezzi, W. Gawelda, A. Galler, C. Bressler, G. Doumy, A. M. March, E. P. Kanter, L. Young, S. H. Southworth, S. E. Canton, J. Uhlig, G. Smolentsev, V. Sundström, K. Haldrup, T. B. van Driel, M. M. Nielsen, K. S. Kjaer, H. T. Lemke // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 2013. — June. — Vol. 188. — P. 166—171.
100. *Zaanen, J.* Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds [Текст] / J. Zaanen, G. Sawatzky, J. Allen // Physical Review Letters. — 1985. — July. — Vol. 55, no. 4. — P. 418—421.
101. *Kawai, J.* Multiplet structure in Ni K β x-ray fluorescence spectra of nickel compounds [Текст] / J. Kawai, M. Takami, C. Satoko // Physical Review Letters. — 1990. — Oct. — Vol. 65, no. 17. — P. 2193—2196.
102. Electronic structures of 3d transition metal (Ti–Cu) oxides probed by a core hole [Текст] / C. Suzuki, J. Kawai, H. Adachi, T. Mukoyama // Chemical Physics. — 1999. — Sept. — Vol. 247, no. 3. — P. 453—470.

103. *Campbell, J.* Widths of the atomic K-N7 levels [Текст] / J. Campbell, T. Papp // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 2001. — Jan. — Vol. 77, no. 1. — P. 1—56.
104. WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids [Текст] / P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. Madsen, L. D. Marks // Journal of Chemical Physics. — 2020. — Feb. — Vol. 152, no. 7. — P. 074101.
105. Core-hole effects on energy-loss near-edge structure [Текст] / G. Duscher, R. Buczko, S. Pennycook, S. Pantelides // Ultramicroscopy. — 2001. — Feb. — Vol. 86, no. 3/4. — P. 355—362.
106. *Hébert, C.* Practical aspects of running the WIEN2k code for electron spectroscopy [Текст] / C. Hébert // Micron. — 2007. — Jan. — Vol. 38, no. 1. — P. 12—28.
107. Ab initio calculation and synchrotron X-ray spectroscopy investigations of tin oxides near the Sn L3 absorption edges [Текст] / M. D. Manyakin, S. I. Kurganskii, O. I. Dubrovskii, O. A. Chuvenkova, E. P. Domashevskaya, S. Y. Turishchev // Physics of the Solid State. — 2016. — Dec. — Vol. 58, no. 12. — P. 2379—2384.
108. *Perdew, J. P.* Generalized Gradient Approximation Made Simple [Текст] / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. — 1996. — Oct. — Vol. 77, no. 18. — P. 3865.
109. Angular dependence of core hole screening in LiCoO₂: A DFT+U calculation of the oxygen and cobalt K -edge x-ray absorption spectra [Текст] / A. Juhin, F. De Groot, G. Vankó, M. Calandra, C. Brouder // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. — 2010. — Mar. — Vol. 81, no. 11. — P. 115115.
110. *Bunău, O.* Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations [Текст] / O. Bunău, Y. Joly // Journal of Physics Condensed Matter. — 2009. — Aug. — Vol. 21, no. 34. — P. 345501.
111. *Choi, J.-G.* XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides [Текст] / J.-G. Choi, L. Thompson // Applied Surface Science. — 1996. — Feb. — Vol. 93, no. 2. — P. 143—149.

112. *Theil, C.* Ligand field parameters obtained from and chemical shifts observed at the Cr L_{2,3} edges [Текст] / C. Theil, J. van Elp, F. Folkmann // Physical Review B. — 1999. — Mar. — Vol. 59, no. 12. — P. 7931—7936.
113. *Sasaki, T. A.* Electronic structures and X-ray photoelectron spectra of MoO₂ and Li₂MoO₄ [Текст] / T. A. Sasaki, K. Kiuchi // Chemical Physics Letters. — 1981. — Dec. — Vol. 84, no. 2. — P. 356—360.
114. K α _{1,2} and K β _{1,3} x-ray emission lines of the 3d transition metals [Текст] / G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, E. Förster // Physical Review A. — 1997. — Dec. — Vol. 56, no. 6. — P. 4554—4568.
115. Structural analysis of group V, VI, and VII metal compounds by XAFS [Текст] / H. Asakura, T. Shishido, S. Yamazoe, K. Teramura, T. Tanaka // Journal of Physical Chemistry C. — 2011. — Dec. — Vol. 115, no. 48. — P. 23653—23663.
116. Crystal Field Handbook [Текст] / ed. by D. J. Newman, B. Ng. — Cambridge University Press, 09/2000.
117. New structural insights into the iron-molybdenum cofactor from *Azotobacter vinelandii* nitrogenase through sulfur K and molybdenum L x-ray absorption edge studies [Текст] / B. Hedman, P. Frank, S. F. Gheller, A. L. Roe, W. E. Newton, K. O. Hodgson // Journal of the American Chemical Society. — 1988. — June. — Vol. 110, no. 12. — P. 3798—3805.
118. Embedded Peierls instability and the electronic structure of MoO₂ [Текст] / V. Eyert, R. Horny, K. H. Höck, S. Horn // Journal of Physics Condensed Matter. — 2001. — June. — Vol. 12, no. 23. — P. 4923—4946.
119. *Meisel, A.* X-ray spectra and chemical binding [Текст] / A. Meisel, G. Leonhardt, R. Szargan. — Springer-Verlag, Berlin, 1989.
120. *Leonhardt, G.* Über den einfluß der chemischen bindung auf die K α _{1,2}- und K β _{1,3}-linien von eisen und chrom in ihren verbindungen - ein beitrag zur theoretischen interpretation röntgenspektroskopischer untersuchungen an verbindungen der 3d-übergangselemente [Текст] / G. Leonhardt, A. Meisel // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. — 1970. — Apr. — Vol. 25, no. 4. — P. 163—174.

121. Optical and transport properties of Fe_{3-x}V_xAl alloys [Текст] / E. I. Shreder, M. M. Kirillova, A. A. Makhnev, V. P. Dyakina // Phys. Met. Metallogr. — 2002. — Vol. 93. — P. 152.
122. Evolution of the electronic structure and physical properties of Fe₂MeAl (Me = Ti, V, Cr) Heusler alloys [Текст] / E. Shreder, S. V. Streltsov, A. Svyazhin, A. Makhnev, V. V. Marchenkov, A. Lukoyanov, H. W. Weber // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2008. — Jan. — Vol. 20, no. 4. — P. 045212.
123. *Shreder, E. I.* Optical properties of Fe₂NiAl and Fe₂MnAl Heusler alloys [Текст] / E. I. Shreder, A. D. Svyazhin, K. A. Fomina // The Physics of Metals and Metallography. — 2012. — Feb. — Vol. 113, no. 2. — P. 146—152.
124. Comparative study of the structural and magnetic properties of bulk and nano-sized Fe₂CoAl [Текст] / V. Jain, J. Nehra, V. D. Sudheesh, N. Lakshmi, K. Venugopalan // Proceeding of international conference on recent trends in applied physics and material science: RAM. Vol. 1536. — AIP Publishing, 06/2013. — P. 935—936.
125. Mössbauer and magnetic studies of Fe_{3x}Co_xAl [Текст] / K. Szymański, M. Biernacka, L. Dobrzyński, K. Perzyńska, K. Rećko, D. Satuła, J. Waliszewski, P. Zaleski // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2000. — Feb. — Vol. 210, no. 1—3. — P. 150—162.
126. *Seda, T.* Pressure induced Fe²⁺+Ti⁴⁺→Fe³⁺+Ti³⁺ intervalence charge transfer and the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio in natural ilmenite (FeTiO₃) minerals [Текст] / T. Seda, G. R. Hearne // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2004. — Apr. — Vol. 16, no. 15. — P. 2707—2718.
127. *Lue, C. S.* Thermoelectric properties of the semimetallic Heusler compounds Fe_{2x}V_{1+x}M (M=Al, Ga) [Текст] / C. S. Lue, Y.-K. Kuo // Physical Review B. — 2002. — Aug. — Vol. 66, no. 8. — P. 085121.
128. *Buschow, K.* Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials [Текст] / K. Buschow, P. van Engen, R. Jongebreur // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1983. — Aug. — Vol. 38, no. 1. — P. 1—22.
129. *Galanakis, I.* Electronic structure and Slater-Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles [Текст] / I. Galanakis, P. Mavropoulos, P. H. Dederichs // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2006. — Feb. — Vol. 39, no. 5. — P. 765—775.

130. Pseudogap formation in the intermetallic compounds $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ [Текст] / H. Okamura, J. Kawahara, T. Nanba, S. Kimura, K. Soda, U. Mizutani, Y. Nishino, M. Kato, I. Shimoyama, H. Miura, K. Fukui, K. Nakagawa, H. Nakagawa, T. Kinoshita // Physical Review Letters. — 2000. — Apr. — Vol. 84, no. 16. — P. 3674—3677.
131. *Husmann, A.* Temperature dependence of the anomalous Hall conductivity in the Heusler alloy Co_2CrAl [Текст] / A. Husmann, L. J. Singh // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. — 2006. — May. — Vol. 73, no. 17. — P. 172417.
132. *Galanakis, I.* Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys [Текст] / I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou // Physical Review B. — 2002. — Nov. — Vol. 66, no. 17. — P. 174429.
133. *Nesbitt, E. A.* Factors determining the permanent magnet properties of single crystals of Fe_2NiAl [Текст] / E. A. Nesbitt, H. J. Williams, R. M. Bozorth // Journal of Applied Physics. — 1954. — May. — Vol. 25, no. 8. — P. 1014—1020.
134. Magnetic and anomalous transport properties in Fe_2MnAl [Текст] / Z. Liu, X. Ma, F. Meng, G. Wu // Journal of Alloys and Compounds. — 2011. — Feb. — Vol. 509, no. 7. — P. 3219—3222.
135. Magnetic circular dichroism at transition metal L_{2,3} edges in DO₃-type $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}$ alloys [Текст] / K. Soda, O. Yoshimoto, H. Nozaki, T. Takeuchi, U. Mizutani, H. Kato, M. Kato, Y. Nishino, S. Imada, S. Suga, T. Matsushita, Y. Saitoh // Journal of Synchrotron Radiation. — 2001. — Mar. — Vol. 8, no. 2. — P. 455—456.
136. *Buschow, K.* Magnetic and magneto-optical properties of heusler alloys based on aluminium and gallium [Текст] / K. Buschow, P. van Engen // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1981. — Nov. — Vol. 25, no. 1. — P. 90—96.
137. Electronic, magnetic and transport properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ alloys [Текст] / M. Kato, Y. Nishino, U. Mizutani, S. Asano // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2000. — Feb. — Vol. 12, no. 8. — P. 1769—1779.

138. Density-functional study of Fe₃Al : LSDA versus GGA [Текст] / F. Lechermann, F. Welsch, C. Elsässer, C. Ederer, M. Fähnle, J. M. Sanchez, B. Meyer // Physical Review B. — 2002. — Mar. — Vol. 65, no. 13. — P. 132104.
139. *Wakiyama, T.* High-Field Dependence of the Magnetization in Fe-Al Alloys [Текст] / T. Wakiyama // Journal of the Physical Society of Japan. — 1972. — May. — Vol. 32, no. 5. — P. 1222—1226.
140. *Stearns, M. B.* Internal-field variations with temperature for the two sublattices of ordered Fe₃Al and Fe₃Si [Текст] / M. B. Stearns // Physical Review. — 1968. — Apr. — Vol. 168, no. 2. — P. 588—592.
141. *Pickart, S. J.* Unpaired Spin Density in Ordered Fe₃Al [Текст] / S. J. Pickart, R. Nathans // Physical Review. — 1961. — Aug. — Vol. 123, no. 4. — P. 1163—1171.
142. *Gillessen, M.* A combinatorial study of full Heusler alloys by first-principles computational methods. [Текст] / M. Gillessen, R. Dronskowski // Journal of computational chemistry. — 2009. — June. — Vol. 30, no. 8. — P. 1290—9.
143. Hyperfine fields, local environment effects and site preference in Fe_{3-x}Cr_xAl alloys [Текст] / D. Satuła, L. Dobrzyński, A. Malinowski, K. Szymański, J. Waliszewski // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1995. — Nov. — Vol. 151, no. 1/2. — P. 211—220.
144. *Sharma, V.* Electronic, magnetic, optical and elastic properties of Fe₂YAl (Y=Ti, V and Cr) using first principles methods [Текст] / V. Sharma, G. Piliandia // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2013. — Aug. — Vol. 339. — P. 142—150.
145. *Singh, D. J.* Electronic structure, local moments, and transport in Fe₂VAl [Текст] / D. J. Singh, I. I. Mazin // Physical Review B. — 1998. — June. — Vol. 57, no. 22. — P. 14352—14356.
146. *Bilc, D. I.* Electronic and thermoelectric properties of Fe₂VAl: The role of defects and disorder [Текст] / D. I. Bilc, P. Ghosez // Physical Review B. — 2011. — May. — Vol. 83, no. 20. — P. 205204.

147. Physical properties of Heusler-like Fe₂VAl [Текст] / Y. Feng, J. Y. Rhee, T. A. Wiener, D. W. Lynch, B. E. Hubbard, A. J. Sievers, D. L. Schlagel, T. A. Lograsso, L. L. Miller // Physical Review B. — 2001. — Apr. — Vol. 63, no. 16. — P. 165109.
148. Localized Magnetic States of Fe, Co, and Ni Impurities on Alkali Metal Films [Текст] / P. Gambardella, S. S. Dhesi, S. Gardonio, C. Grazioli, C. Carbone, P. Ohresser // Physical Review Letters. — 2002. — Jan. — Vol. 88, no. 4. — P. 047202.
149. Ferromagnetic moment and antiferromagnetic coupling in (Ga,Mn)As thin films [Текст] / K. W. Edmonds, N. R. Farley, T. K. Johal, G. Van Der Laan, R. P. Campion, B. L. Gallagher, C. T. Foxon // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. — 2005. — Feb. — Vol. 71, no. 6. — P. 064418.
150. Angle-dependent X-ray magnetic circular dichroism from (Ga,Mn)As: Anisotropy and identification of hybridized states [Текст] / K. W. Edmonds, G. Van Der Laan, A. A. Freeman, N. R. Farley, T. K. Johal, R. P. Campion, C. T. Foxon, B. L. Gallagher, E. Arenholz // Physical Review Letters. — 2006. — Mar. — Vol. 96, no. 11. — P. 117207.
151. Anisotropic x-ray magnetic linear dichroism at the Fe L_{2,3} edges in Fe₃O₄ [Текст] / E. Arenholz, G. Van Der Laan, R. V. Chopdekar, Y. Suzuki // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. — 2006. — Sept. — Vol. 74, no. 9. — P. 094407.
152. Evidence of local moment formation in Co-based Heusler alloys [Текст] / N. D. Telling, P. S. Keatley, G. van der Laan, R. J. Hicken, E. Arenholz, Y. Sakuraba, M. Oogane, Y. Ando, K. Takanashi, A. Sakuma, T. Miyazaki // Physical Review B. — 2008. — Nov. — Vol. 78, no. 18. — P. 184438.
153. Itinerant and localized magnetic moments in ferrimagnetic Mn₂CoGa thin films probed by x-ray magnetic linear dichroism: Experiment and ab initio theory [Текст] / M. Meinert, J.-M. Schmalhorst, C. Klewe, G. Reiss, E. Arenholz, T. Böhnert, K. Nielsch // Physical Review B. — 2011. — Oct. — Vol. 84, no. 13. — P. 132405.

154. Evidence for localized moment picture in Mn-based Heusler compounds. [Текст] / J. Karel, F. Bernardi, C. Wang, R. Stinshoff, N.-O. Born, S. Ouardi, U. Burkhardt, G. H. Fecher, C. Felser // Physical chemistry chemical physics : PCCP. — 2015. — Dec. — Vol. 17, no. 47. — P. 31707—14.
155. *Moriya, T.* Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism [Текст]. Vol. 56 / T. Moriya. — Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1985. — (Springer Series in Solid-State Sciences).
156. *Chen, X.* Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications [Текст] / X. Chen // Chinese Journal of Catalysis. — 2009. — Aug. — Vol. 30, no. 8. — P. 839—851.
157. Doped titanium dioxide nanocrystalline powders with high photocatalytic activity [Текст] / A. L. Castro, M. R. Nunes, M. D. Carvalho, L. P. Ferreira, J. C. Jumas, F. M. Costa, M. H. Florêncio // Journal of Solid State Chemistry. — 2009. — July. — Vol. 182, no. 7. — P. 1838—1845.
158. X-ray Diffraction and X-ray Spectroscopy Studies of Cobalt-Doped Anatase TiO₂:Co Nanopowders [Текст] / 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. — Nov. — Vol. 121, no. 43. — P. 24235—24244.
159. *Geng, W. T.* Interplay of local structure and magnetism in Co-doped TiO₂ anatase [Текст] / W. T. Geng, K. S. Kim // Solid State Communications. — 2004. — Mar. — Vol. 129, no. 11. — P. 741—746.
160. A Practical Guide to High-resolution X-ray Spectroscopic Measurements and their Applications in Bioinorganic Chemistry [Текст] / J. K. Kowalska, F. A. Lima, C. J. Pollock, J. A. Rees, S. DeBeer // Israel Journal of Chemistry. — 2016. — Oct. — Vol. 56, no. 9/10. — P. 803—815.
161. Design and performance of a versatile curved-crystal spectrometer for high-resolution spectroscopy in the tender x-ray range [Текст] / M. Kavčič, M. Budnar, A. Mühleisen, F. Gasser, M. Žitnik, K. Bučar, R. Bohinc // Review of Scientific Instruments. — 2012. — Mar. — Vol. 83, no. 3. — P. 033113.

162. A versatile Johansson-type tender x-ray emission spectrometer [Текст] / S. H. Nowak, R. Armenta, C. P. Schwartz, A. Gallo, B. Abraham, A. T. Garcia-Esparza, E. Biasin, A. Prado, A. Maciel, D. Zhang, D. Day, S. Christensen, T. Kroll, R. Alonso-Mori, D. Nordlund, T. C. Weng, D. Sokaras // Review of Scientific Instruments. — 2020. — Mar. — Vol. 91, no. 3. — P. 033101.
163. *Rowland, H.* LXI. Preliminary notice of the results accomplished in the manufacture and theory of gratings for optical purposes [Текст] / H. Rowland // Philosophical Magazine. — 1882. — Vol. 13, no. 84. — P. 477.
164. A high-energy-resolution resonant inelastic X-ray scattering spectrometer at ID20 of the European Synchrotron Radiation Facility [Текст] / M. Moretti Sala, K. Martel, C. Henriquet, A. Al Zein, L. Simonelli, C. J. Sahle, H. Gonzalez, M.-C. Lagier, C. Ponchut, S. Huotari, R. Verbeni, M. Krisch, G. Monaco // Journal of Synchrotron Radiation. — 2018. — Mar. — Vol. 25, no. 2. — P. 580—591.
165. The five-analyzer point-to-point scanning crystal spectrometer at ESRF ID26 [Текст] / P. Glatzel, A. Harris, P. Marion, M. Sikora, T.-C. Weng, C. Guilloud, S. Lafuerza, M. Rovezzi, B. Detlefs, L. Ducotté // Journal of Synchrotron Radiation. — 2021. — Jan. — Vol. 28, no. 1. — P. 362—371.
166. High energy-resolution x-ray spectroscopy at ultra-high dilution with spherically bent crystal analyzers of 0.5 m radius [Текст] / M. Rovezzi, C. Lapras, A. Manceau, P. Glatzel, R. Verbeni // Review of Scientific Instruments. — 2017. — Vol. 88, no. 1. — P. 013108.
167. *Olivero, J. J.* Empirical fits to the Voigt line width: A brief review [Текст] / J. J. Olivero, R. L. Longbothum // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 1977. — Feb. — Vol. 17, no. 2. — P. 233—236.
168. lmfit/lmfit-py 0.9.14 [Текст]. — 2019.
169. Revealing the Chemical Form of “Invisible” Gold in Natural Arsenian Pyrite and Arsenopyrite with High Energy-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy [Текст] / M. Merkulova, O. Mathon, P. Glatzel, M. Rovezzi, V. Batanova, P. Marion, M.-C. Boiron, A. Manceau // ACS Earth and Space Chemistry. — 2019. — Sept. — Vol. 3, no. 9. — P. 1905—1914.

Приложение А

TEXS – эмиссионный спектрометр для энергий рентгеновских фотонов 1,5-5 кэВ с одиннадцатью кристаллами-анализаторами, установленный на экспериментальной станции ID26 ESRF (г. Гренобль, Франция)

А.1 Введение

До ввода в эксплуатацию данного спектрометра TEXS в мире существовало 2 спектрометра, способных проводить измерения XES, HERFD-XANES и RIXS спектров в диапазоне энергий 1,5-5 кэВ. Для понимания принципов работы данных установок данных установок, вначале следует привести наиболее распространенные схемы фокусировки рентгеновских лучей и регистрации спектров. На рисунке А.1 (а) и (б) приведены схемы хода лучей по Йоганну и Йоганссону соответственно. При фокусировке лучей по Йоганну отражающие плоскости изогнуты на тот же радиус $2R$, что и отражающая поверхность кристалла-анализатора (КА) C , а источник излучения и точка фокусировки рентгеновских лучей располагаются на окружности радиуса R (называемой кругом Роуланда), касательной к центру КА. Из рисунка видно, что при достаточно большом размере КА и углах падения лучей, отличающихся от 90° , фокусировка дифрагированных лучей не является точной; на практике данная схема фокусировки либо вообще не применяется при углах падения менее 70° , либо края КА диафрагмируются. Данного недостатка лишена схема фокусировки лучей по Йоганссону (рисунок А.1 (б)), при которой отражающие плоскости КА изогнуты на радиус $2R$, а отражающая поверхность кристалла – на радиус R ; в данной схеме фокусировка дифрагированных лучей является точной при всех углах падения.

Если источник излучения находится на круге Роуланда, то детектор, находящийся в симметричном относительно КА положении на круге Роуланда, при данном угле падения рентгеновских лучей Θ_B регистрирует интенсивность излучения строго определенной энергии. Схема регистрации спектров, при которой источник лучей и детектор симметрично движутся по кругу Роуланда

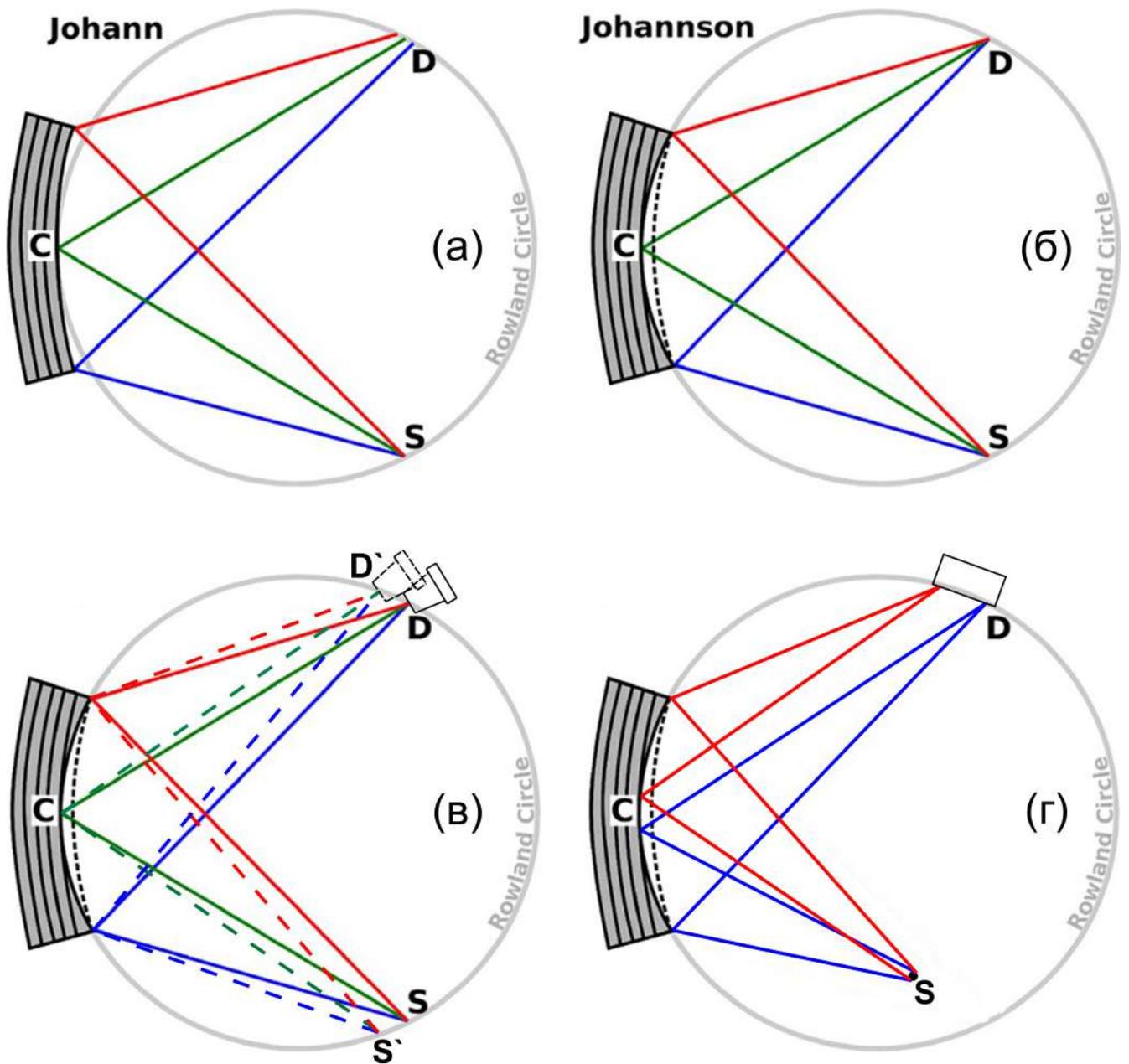


Рисунок А.1 — Схемы фокусировки рентгеновских лучей по Йоганну (а) и Йоганссону (б) (рисунки взяты из работы [160]). Регистрация рентгеновских спектров методом “точка за точкой” (в) и в дисперсионной геометрии (г).

называется недисперсионной, или “точка за точкой”; данная схема изображена на рисунке А.1 (в). Если же источник находится внутри круга Роуланда, то в этом случае разные части кристалла-анализатора фокусируют на круге Роуланда лучи разных энергий (рисунок А.1 (г)). Данный способ регистрации спектров называется дисперсионным, он позволяет регистрировать весь измеряемый спектр одновременно; в этом случае применяются позиционно-чувствительные детекторы рентгеновского излучения (газовые детекторы либо CCD-камеры).

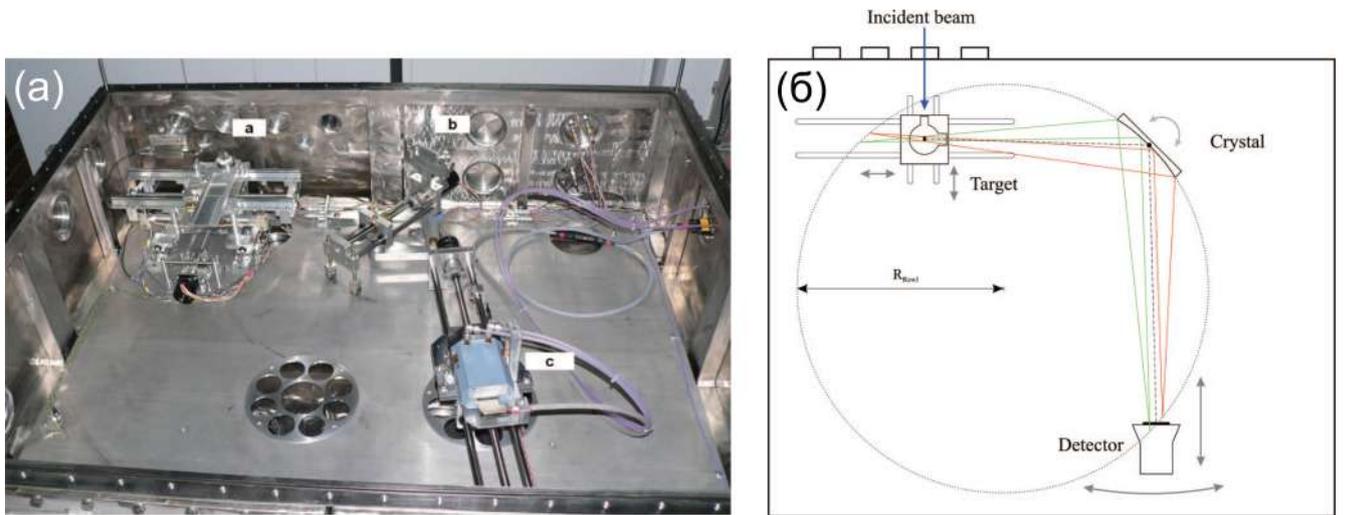


Рисунок А.2 — Общий вид спектрометра Кавчи́ч'а и др. (а) и его оптическая схема (б) (рисунки взяты из работы [161]). Размер камеры на рисунке (а) $1.6 \times 1.3 \times 0.4$ м.

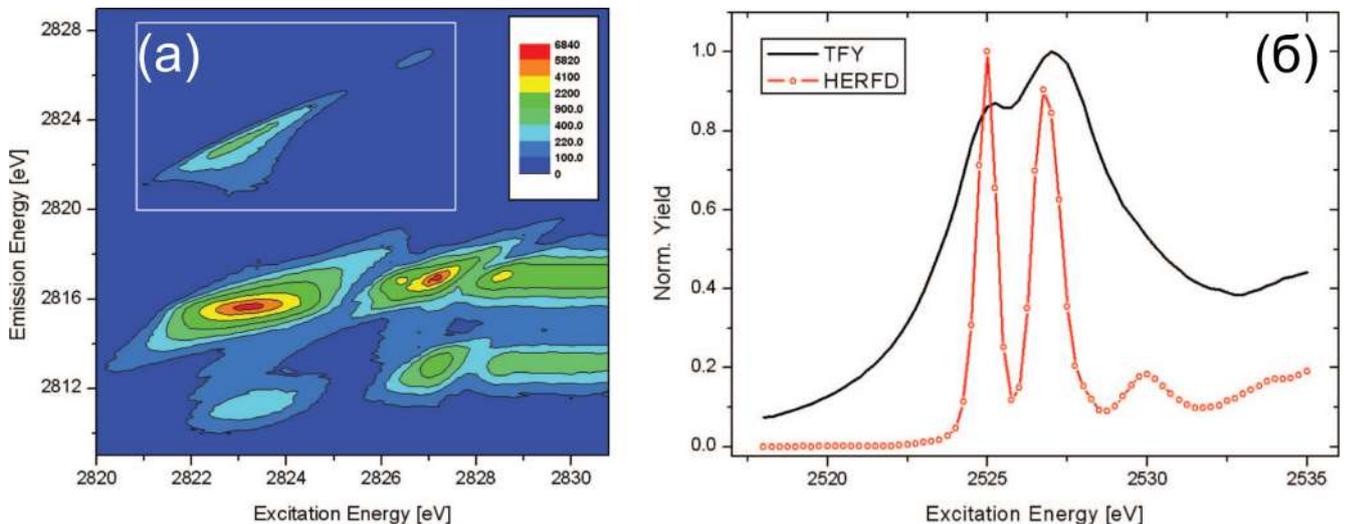


Рисунок А.3 — $1s3p$ RIXS плоскость хлора в газообразном HCl (а); HERFD-XANES спектр молибдена в Na_2MoO_4 (б) (рисунки взяты из работы [161]).

В настоящее время в мире существует 2 спектрометра, способные выполнять HERFD измерения спектров поглощения в промежуточном диапазоне энергий (1,5-5 кэВ). Сконструированный Кавчи́ч и др. в 2012 г. спектрометр относится к лабораторному типу, однако благодаря модульной конструкции и малым размерам может быть использован на любом синхротроне [161]. Общий вид спектрометра и его оптическая схема приведены на рисунке А.2. Спектрометр работает в дисперсионной геометрии, кристалл-анализатор изогнут по методу Йоганссона на радиус 500 мм. Спектрометр предназначен для регистрации рентгеновских эмиссионных спектров, также с его помощью возможно получать RIXS и HERFD спектры исследуемых соединений. Диапазон углов падения

рентгеновских лучей – 30° - 65° , рабочий диапазон энергий – 1,6-6,5 кэВ. Для покрытия всего рабочего диапазона энергий используются кристаллы кварца с семейством отражающих плоскостей (10-10), а также кристаллы кремния (111) и (220); размер отражающей поверхности кристаллов составляет 30×70 мм. Разрешающая сила спектрометра $E/\Delta E$ в диапазоне 2-5 кэВ составляет ~ 7000 . В качестве детектора используется CCD камера с соотношением сигнал/шум порядка 10000. Примеры спектров, получаемых на данном спектрометре, приведены на рисунке А.3.

Спектрометр, сконструированный Nowak и др. для Стэнфордского источника синхротронного излучения (SSRL) в 2020 г. [162], по сути, копирует конструкцию и оптическую схему спектрометра, описанного выше (см. рисунок А.4 (а) и (б)). Для получения спектров используется тот же самый набор кристаллов-анализаторов. Примеры спектров, полученные на данном спектрометре, приведены на рисунке А.4 (в) и (г).

Для максимизации телесного угла сбора излучения, эмиттируемого образцом, обычно применяются многокристальные конструкции спектрометров. И хотя для жестких рентгеновских лучей подобные конструкции хорошо отработаны на практике, для диапазона энергий 1,5-5 кэВ, как следует из приведенного обзора спектрометров, таких конструкций до сих пор не существовало.

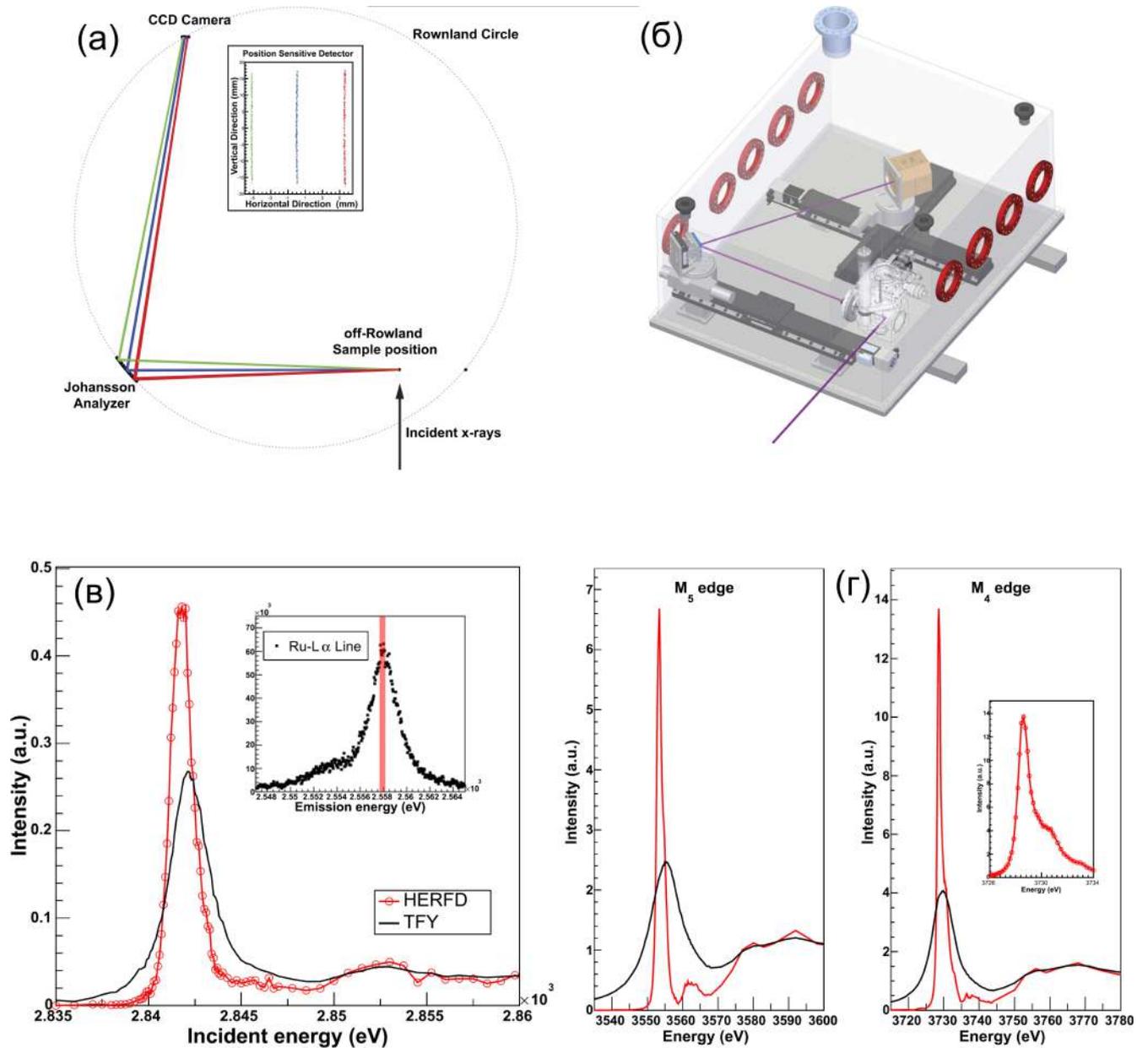


Рисунок А.4 — Трехмерный чертеж спектрометра конструкции Nowak и др. (а); оптическая схема данного спектрометра (б); HERFD-XANES спектр рутения в RuBr₂Cl₂ (в); HERFD-XANES спектры, полученные на M₄- и M₅-краях урана в UF₄ (г) (рисунки взяты из работы [162]).

А.2 Концептуальный дизайн спектрометра

Концептуальный дизайн спектрометра TEXS основан на следующих требованиях:

1. непрерывное покрытие диапазона энергий 1,5-5,5 кэВ с помощью стандартных кристаллов-анализаторов (КА) высокого качества, то есть кремниевых, германиевых или кварцевых;
2. энергетическое разрешение близкое или ниже времени жизни основной дырки измеряемых эмиссионных линий;
3. оптимизированный угол сбора рентгеновских лучей и многокристальный дизайн;
4. отсутствие каких-либо окон, начиная от сверхвысоковакуумной части линии пучка и заканчивая детектором для минимизации поглощения рентгеновских лучей.

Для непрерывного покрытия указанного диапазона энергий были выбраны три набора КА β -SiO₂(100), Si(111) и Si(110), а угол Брэгга должен изменяться в пределах 85°-35°, как показано на рисунке А.5. Элементы и эмиссионные линии, лежащие в этом диапазоне, также приведены на рисунке; для простоты, на рисунке указаны только $K\alpha_1$, $L\alpha_1$ и $M\alpha_1$ линии.

Геометрия Роуланда [163], на основе которой был спроектирован данный спектрометр, представлена на рисунке А.6 (а). Точки, представляющие образец (O), центр КА (C) и детектор (D) задают круг Роуланда радиуса R. Плоскость, в которой лежит круг Роуланда, определяет меридиональное направление, или направление дифракции. При симметричном брэгговском отражении расстояния OC и CD равны. Источник излучения задан точкой, в которой падающее излучение контактирует с образцом. Z-координата центрального КА была выбрана равной нулю для всех брэгговских углов, как показано на рисунке А.6(б). В такой конфигурации ось OC не меняет своего направления, а детектор движется по траектории, определяемой поворотом круга Роуланда вокруг образца в процессе сканирования спектров (зеленая линия на рисунке А.6(б)). Как следствие такой геометрии, минимизируется необходимый размер окон для различных окружений образца, используемых при *in situ* или *operando* экспериментах, а также для криостатов.

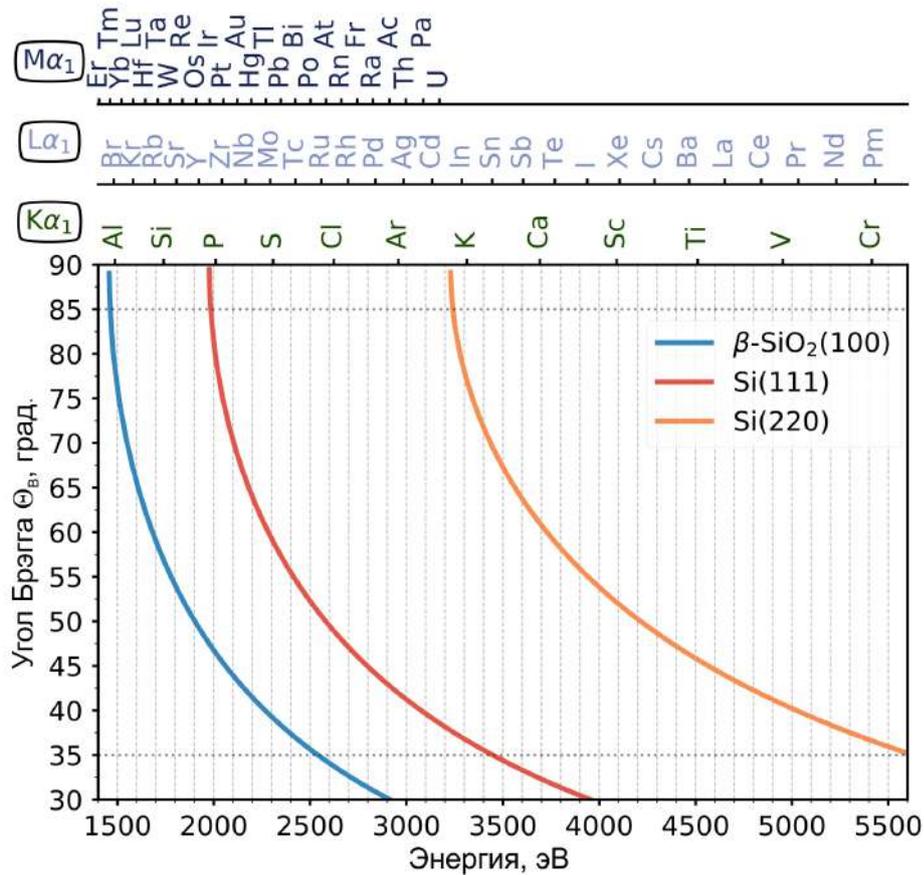


Рисунок А.5 — Диапазон углов Брэгга, полностью покрывающий промежуточный диапазон энергий с помощью КА β - $\text{SiO}_2(100)$, $\text{Si}(111)$ и $\text{Si}(220)$. Элементы и соответствующие энергии трех семейств эмиссионных линий, именно $K\alpha_1$, $L\alpha_1$ и $M\alpha_1$, показаны на верхних осях. Горизонтальные точечные линии показывают диапазон углов, охватываемый спектрометром.

Продольная плоскость перпендикулярна оси OD и наклонена на угол $\pi/2 - \Theta_B$ относительно плоскости рассеяния. Вращение круга Роуланда вокруг оси OD определяет окружность на продольной плоскости с радиусом $2R\sin(\Theta_B)^2$, называемой продольной окружностью. Каждая точка этой окружности задает круг Роуланда, содержащий точки O и D и $\angle OCD = \pi - 2\Theta_B$. Это условие для динамической фокусировки в продольной плоскости, поскольку она зависит от угла Брэгга. На практике реализовать это возможно динамически изгибая пластину кристалла-анализатора, однако это привело бы к седловидному изгибу в меридиональном направлении. Решением может служить сегментирование кристаллов в продольном направлении (рисунок А.6(в)), при этом чем меньше сегменты, тем лучше приближение к правильному продольному радиусу изгиба. В данном случае был сделан выбор в пользу 11 цилиндрических КА, изогнутых по методу Йоганссона, динамически располагаемых на продоль-

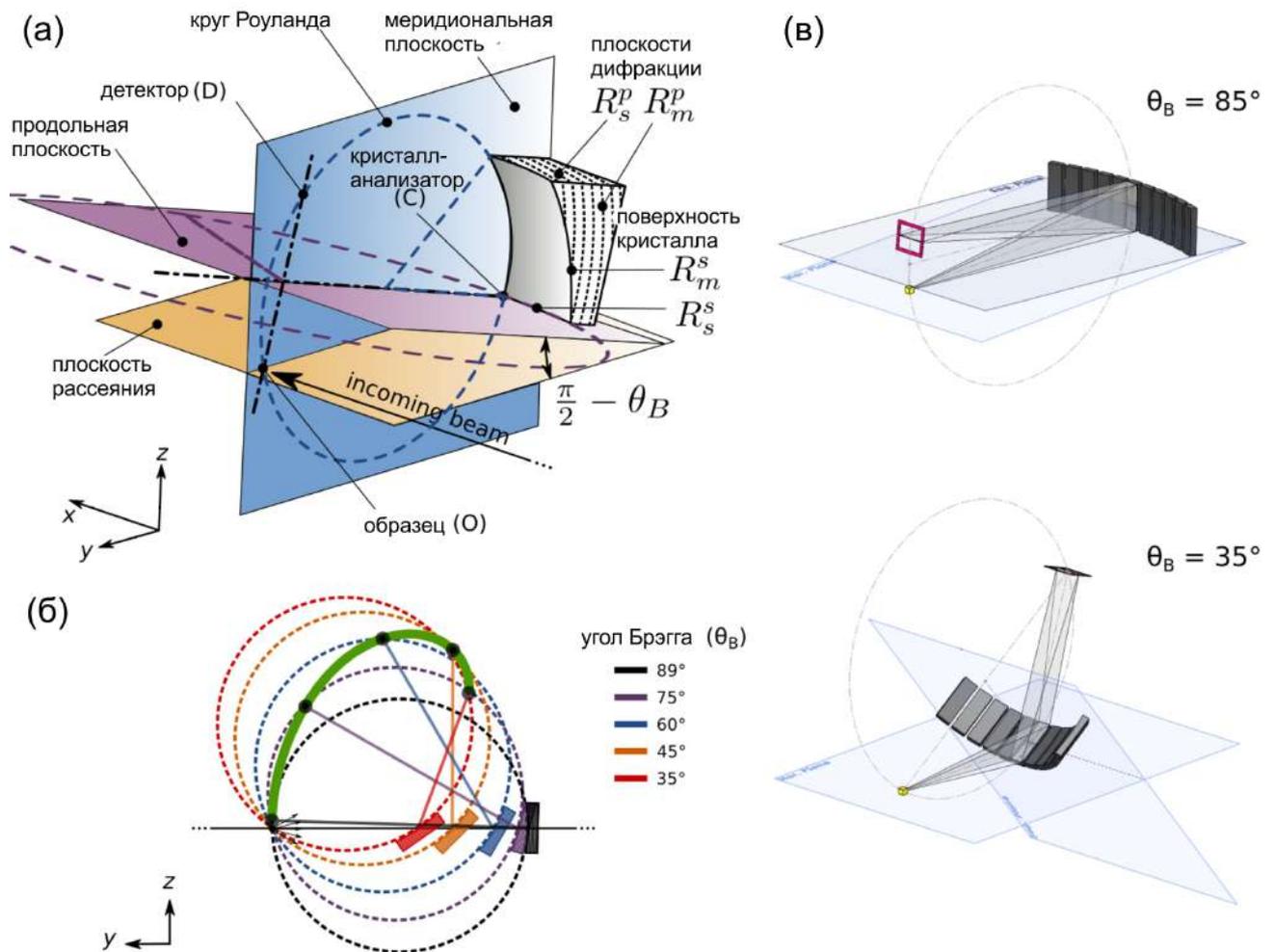


Рисунок А.6 — Геометрия круга Роуланда, принятая для конструкции инструмента ((а) и (б), масштаб не соблюден): четвертая часть кристалла-анализатора, изогнутого по Йоганссону; траектории КА и детектора по кругу Роуланда при изменении угла Брэгга. Цилиндрическая сегментация анализатора в продольном направлении для многокристальной конфигурации при двух крайних углах Брэгга (в). Показаны горизонтальная и продольная плоскости. Для простоты на рисунке (в) показаны круг Роуланда и ход лучей только для центрального анализатора.

ной плоскости. Данный выбор диктовался доступностью КА данного типа и, в конечном итоге, их стоимостью.

А.3 Механическая конструкция

Спектрометр был изготовлен, собран и протестирован компанией Added Value Solutions (Испания).

Поглощение рентгеновских лучей воздухом и различными окнами, стоящими на пути пучка, очень сильно в диапазоне энергий рентгеновских фотонов 1,5-5,5 кэВ. Слой воздуха в 1 см или пленка Kapton толщиной 8 мкм поглощают, соответственно, 50 % и 40 % излучения пучка с энергией 2 кэВ. По этой причине для спектрометра была разработана полностью вакуумизированная конструкция. Все механические части спектрометра заключены в вакуумную камеру, имеющую практически цилиндрическую форму диаметром 1,74 м и высотой 1,67 м (объем ~ 4 м³, рисунок А.7(а)). Размеры камеры оптимизированы для перемещений КА с радиусами изгиба отражающих плоскостей от 480 до 1020 мм и детектора рентгеновских лучей по траекториям сканирования спектров. Давление внутри камеры $< 10^{-5}$ мбар, что позволяет присоединить спектрометр напрямую к сверхвысоковакуумной части линии через систему дифференциальной откачки. Данное давление также достаточно для термической изоляции, что позволяет использовать жидкогелиевые криостаты безоконной конструкции. Требуемый уровень вакуума достигается использованием в конструкции только высоковакуумных компонентов. Время откачки до 10^{-5} мбар составляет всего 90 минут. Спектрометр остается под вакуумом в процессе измерений, смена образцов производится через специальный загрузочный порт. В камере также имеются коннекторы, предназначенные для подачи газов и жидкостей внутрь для подключения различных ячеек для *in situ* и *operando* экспериментов.

Остов спектрометра состоит из сварного каркаса из нержавеющей стали, которую можно далее разделить на следующие узлы (рисунок А.7(б)): стол для кристаллов-анализаторов (1), “плечо” детектора (2) и гониометр для держателей образцов (3). Эти компоненты описаны в нижеследующих подразделах.

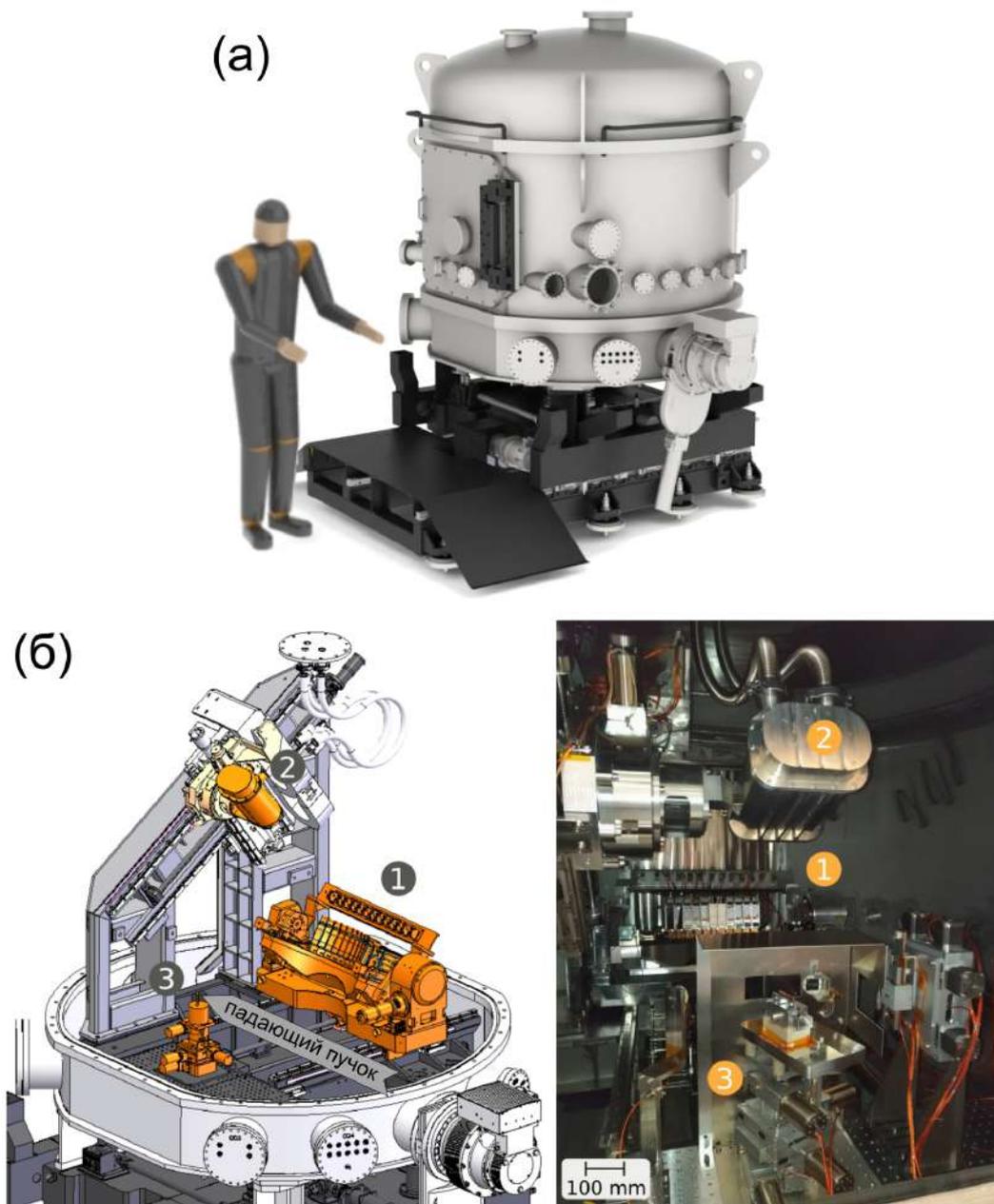


Рисунок А.7 — Компоновка механических частей спектрометра. Трехмерный чертеж внешнего вида (а). Трехмерный чертеж внутренних частей спектрометра (б) и фотография (справа), показывающая корпус спектрометра с тремя главными узлами: стол для кристаллов-анализаторов (1), детектор (2) и гониометр (3). Направление падающего пучка показано серой стрелкой.

А.3.1 Стол для кристаллов-анализаторов

Одиннадцать держателей кристаллов-анализаторов в процессе измерения должны следовать за движением продольной окружности, как было описано ранее (раздел А.2). Это может быть достигнуто двумя трансляциями держа-

телей КА вдоль осей Y и Z и двумя поворотами (например Θ и χ с осями вращений, лежащими в плоскости круга Роуланда и перпендикулярно ей). В спроектированных ранее многокристальных спектрометрах это достигали введением соответствующего числа моторов для каждого КА (см., например, [164; 165]). В случае описываемого в данной главе спектрометра было принято решение не использовать похожее решение в силу его стоимости и относительно небольшого объема рабочей камеры. Помимо этого, приемлемая ошибка по углу <10 мкрад в меридиональной плоскости во всем рабочем диапазоне не может быть достигнута из-за технических спецификаций компонентов, поскольку угловые погрешности каждой из четырех компонент складываются между собой.

Для данного спектрометра была предложена новая конструкция перемещения КА, которая минимизирует угловые погрешности в установке КА и, одновременно, стоит меньше, чем четырехосевое решение, описанное выше. Все КА устанавливаются на плоский стол (рисунок А.8(а)). Стол свободно двигается вдоль оси Y и поворачивается на угол Брэгга Θ_B вокруг оси проходящей через центр центрального КА. Десять КА, помимо центрального, устанавливаются справа и слева от него на разделенную на звенья механическую систему (бронзовые компоненты, показанные на рисунке А.8(б)), которая крепится к металлической плите стола посредством сильных магнитов, расположенных в трех точках. Звеньевой механизм приводится в действие двумя силовыми приводами. Эта механическая система была названа “пантографом”, поскольку она напоминает соответствующий инструмент для рисования. Плита стола сделана из очищенной, отполированной, упрочненной углеродистой стали; такой подход к изготовлению гарантирует минимальные угловые погрешности и уменьшает трение между поверхностью и бронзовыми звеньями. Измеренная “плоскостность” составила <6 мкм (разность высот “пик”-“впадина”) на всей поверхности стола. Плита стола параллельна продольной плоскости, гарантируя тем самым правильное позиционирование всех кристаллов. Предложенная механическая конструкция позволяет получать требуемую продольную фокусировку для всех КА с использованием всего двух моторов. Важным свойством такого конструктивного решения является то, что оно способно вместить большее число КА с разными радиусами изгиба.

Стол для КА обеспечивает комбинированное движение для съемки спектров. Дополнительные степени свободы для каждого КА обеспечивает трехосевой моторизованный модуль (рисунок А.8(в)). Данный модуль предо-

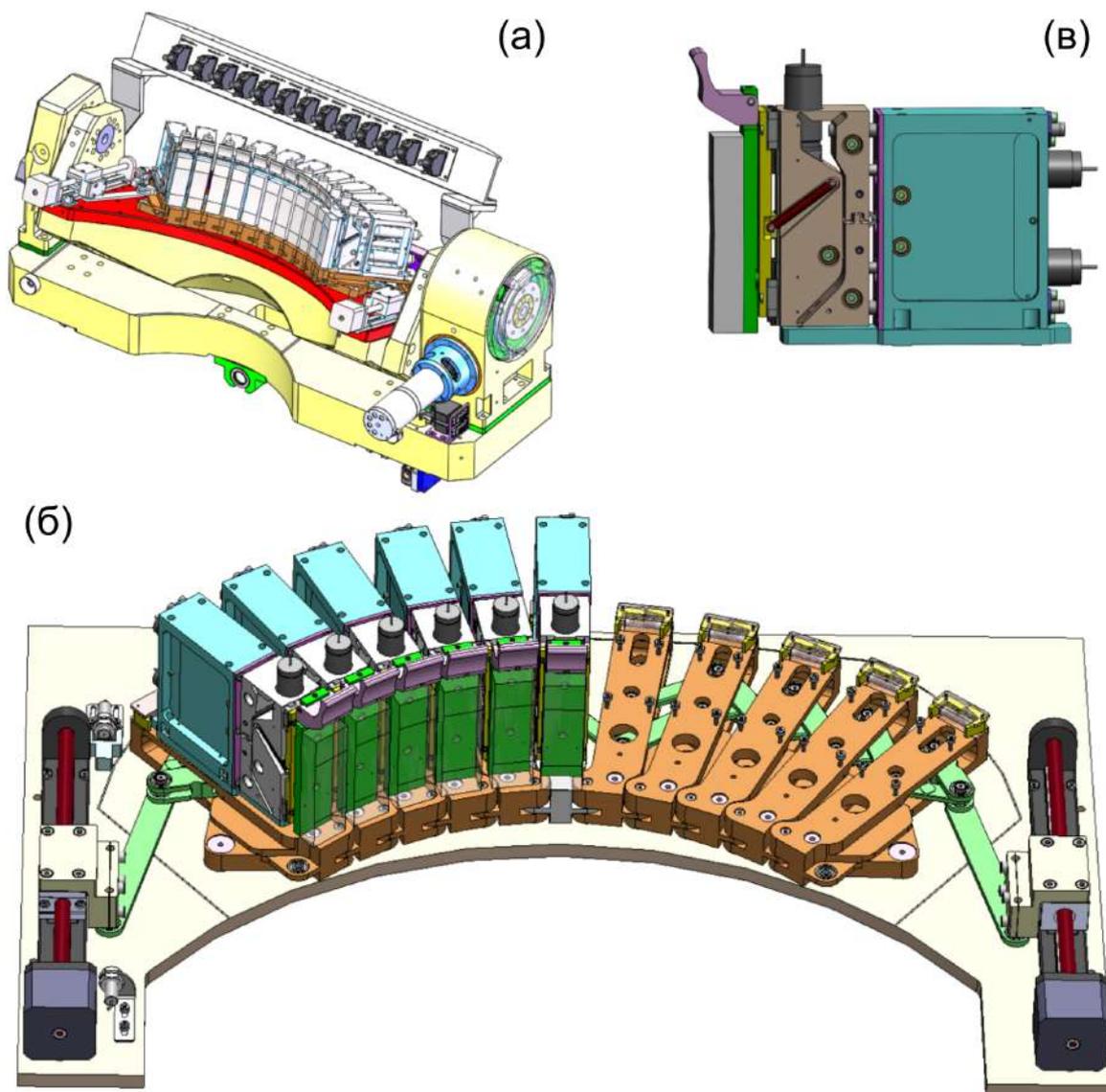


Рисунок А.8 — Компоненты стола для кристаллов-анализаторов (а): пантограф (б) и модуль КА (в).

ставляет возможность для тонкой подстройки каждого КА относительно центрального, настройка которого принимается за образец. Модуль компенсирует дефекты, возникающие при производстве КА, а также неизбежные неточности во взаимном позиционировании механических частей спектрометра. Моторы обеспечивают тонкую подстройку КА по вертикали (ход ± 2 мм), в горизонтальном направлении (± 5 мм), а также подстройку угла наклона Θ .

Каждый модуль крепится на отдельное звено пантографа с одной дополнительной степенью свободы, которая позволяет тонко настроить угловое расположение КА в продольной плоскости. Данная подстройка осуществляется

с помощью лазера (см. пункт А.4.2). КА крепятся на держатели при помощи клея, сами держатели прикрепляются к модулям при помощи трех магнитов.

А.3.2 Газовый детектор рентгеновского излучения

Вторым ключевым компонентом спектрометра является газовый детектор. Первым шагом в определении его характеристик было моделирование путем трассировки лучей фокусных изображений одиннадцати цилиндрических КА, изогнутых по Йогансону. Детектор центрирован в плоскости YZ, его окно направлено в центр стола для кристаллов-анализаторов. Конфигурация, соответствующая $R=0,5$ м и $\Theta_B=35^\circ$, показана на рисунке А.9(а). Данная конфигурация соответствует наибольшему разбросу фокусных линий по окну детектора. Фокусная линия центрального КА горизонтальна, тогда как линии боковых КА наклонены, наклон зависит от угла χ . Для конфигурации с наибольшим наклоном (рисунок А.9(а)) общая высота фокусного пятна составляет 40 мм. Кроме того, как показано на рисунке А.9(а), линия фокуса демонстрирует дисперсию по энергии в горизонтальном направлении, начиная от центра. В этом случае детектор с пространственным разрешением в горизонтальном направлении позволяет производить корректировку энергетического разрешения спектрометра. Компьютерное моделирование хода рентгеновских лучей при размере пятна падающего излучения $0,1 \times 0,5$ мм показывает, что энергетическое разрешение в горизонтальном направлении не изменяется существенно в пределах 5мм. Таким образом, корректировка энергетического разрешения может быть применена даже при использовании детектора с позиционной чувствительностью порядка нескольких мм.

Главными требуемыми характеристиками детектора являются:

1. параметры окна детектора 50×40 мм. Такой размер получается из анализа смоделированных фокусных линий;
2. общая квантовая эффективность ≥ 80 % в диапазоне 1,5-5,5 кэВ;
3. темновой фон (без падающего пучка рентгеновских лучей) ≤ 1 имп/10 с по всей поверхности окна детектора при пороге отсекаемых импульсов, соответствующих минимальной исследуемой энергии фотона. Данное требование продиктовано тем фактом, что детектор должен быть спо-

- собен регистрировать слабые линии, дающие несколько импульсов в секунду, поэтому электронный шум (фон) должен быть низким;
4. нелинейность $\leq 10\%$ при числе отсчетов 10^6 по всей площади окна;
 5. непрерывное считывание данных с задержкой ≤ 2 мс;
 6. детектор должен быть совместим с высоким вакуумом, создаваемым внутри камеры;
 7. вес детектора не должен превышать 8 кг.

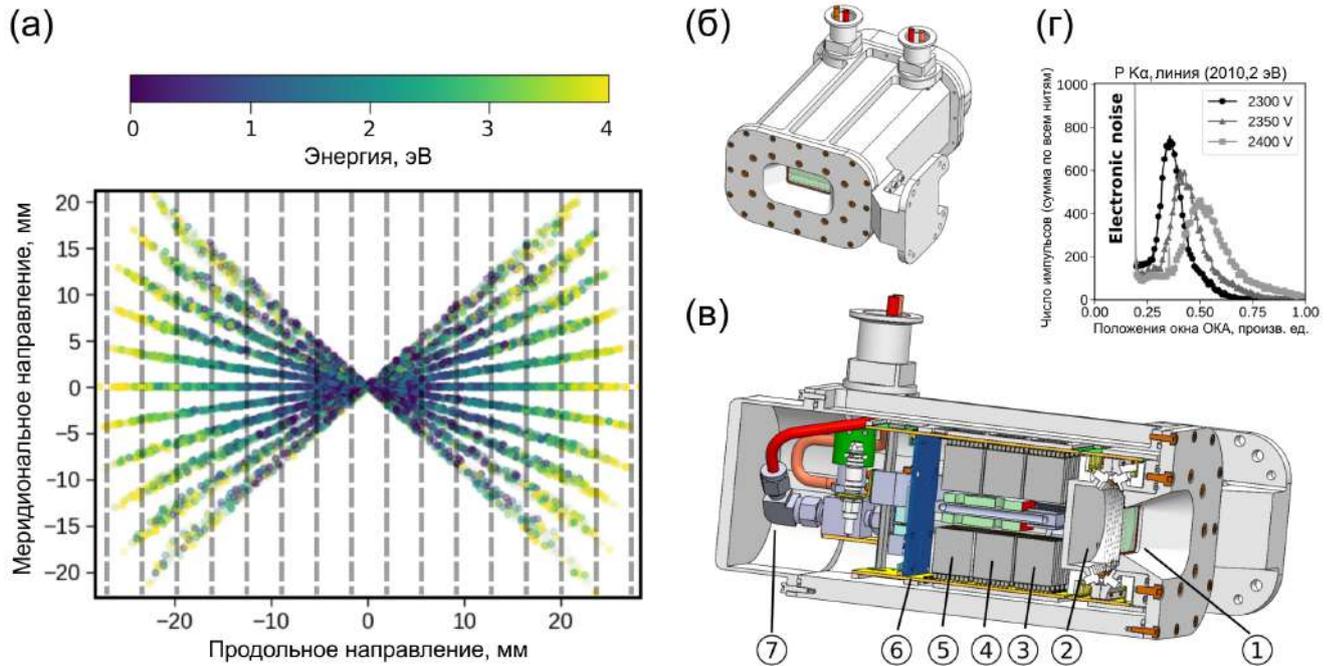


Рисунок А.9 — Мультинитевой газовый детектор. Моделирование методом трассировки лучей (а) фокусных линий 11 КА с радиусом изгиба 500 мм при $\theta_B = 35^\circ$. Штриховые линии представляют массив нитей детектора. Корпус детектора (б). Главные компоненты детектора (в): входное окно (1); газовая камера с 16ю нитями (2); предусилитель сигнала (3); восстанавливающий базовую линию усилитель (4); плата, придающая импульсу форму гауссиана (5); плата с одноканальными анализаторами сигнала (6); газовые трубки и трубки охлаждения детектора (7). Спектральный отклик (распределение по энергии (или по напряжению?) регистрируемых импульсов) как функция приложенного напряжения (г) для $K\alpha$ эмиссионной линии фосфора.

В соответствии с данными требованиями на этапе проектирования были рассмотрены несколько коммерческих предложений. Предложенные детекторы либо не вписывались в бюджет, либо не соответствовали указанным спецификациям. В результате было принято решение спроектировать и изготовить детектор силами отдела экспериментального приборостроения ESRF. Был

сконструирован и введен в эксплуатацию многонитевой проточный пропорциональный счетчик (газовый детектор с непрерывным током газовой смеси $\text{Ar}+\text{CO}_2$). Пропорциональные счетчики часто используют в спектроскопии низкоэнергетических рентгеновских лучей из-за малого электронного шума и энергетического разрешения менее 20 % от измеряемой энергии.

Разработанный 16-нитевый детектор рентгеновских лучей представлен на рисунках А.9(б) и А.9(в). Вольфрамовые нити диаметром 50 мкм, покрытые золотом, установлены вертикально (то есть в меридиональном направлении); расстояние между нитями 4 мм в продольном направлении. Выбор многонитевой конструкции имеет два преимущества: 1) увеличение линейности детектора и 2) получение пространственного разрешения в продольном направлении. Линейность в 90 % была получена приблизительно при 50×10^3 имп/с (рисунок Б.2). 16 нитей обеспечивают линейность вплоть до 10^6 имп/с поскольку цилиндрически изогнутые кристаллы распределяют интенсивность равномерно в продольном направлении. Разделение окна на 16 участков в горизонтальном направлении позволяет корректировать энергетическую дисперсию по длине фокусного пятна, что улучшает энергетическое разрешение спектрометра. Помимо этого, вертикальное периодическое расположение нитей позволяет контролировать настройку КА относительно центрального КА: в случае неправильной настройки не все фокусные линии будут пересекать крайние нити, будут наблюдаться сдвиги сигнала в сторону боковых нитей.

Газовая камера и электронная начинка детектора заключены в камеру с “обратным вакуумом”: внутри поддерживается атмосферное давление за счет непрерывного тока газа, снаружи - вакуум. Камера установлена на систему перемещения детектора, она позволяет вращать детектор и передвигать его в двух направлениях. Такая система позволяет позиционировать детектор на всех точках круга Роуланда в плоскости YZ, как показано на рисунке А.10. Камера детектора соединена с наружной частью вакуумной камеры спектрометра посредством двух гибких гофрированных металлических шлангов (Witzenmann GmbH, модель RS 321). Выбор данных шлангов был сделан после измерения сил, действующих на детектор со стороны шлангов во время его движения, проведенных на прототипе детектора (рисунок Б.3). Данные шланги позволяют подвести к детектору газовые и охлаждающие трубки, а также питающие, опто-волоконные и сигнальные кабели. Размеры газовой камеры (ш×в×г) $113 \times 50 \times 40$ мм. Камера заполнена смесью газов $\text{Ar}+15\% \text{CO}_2$.

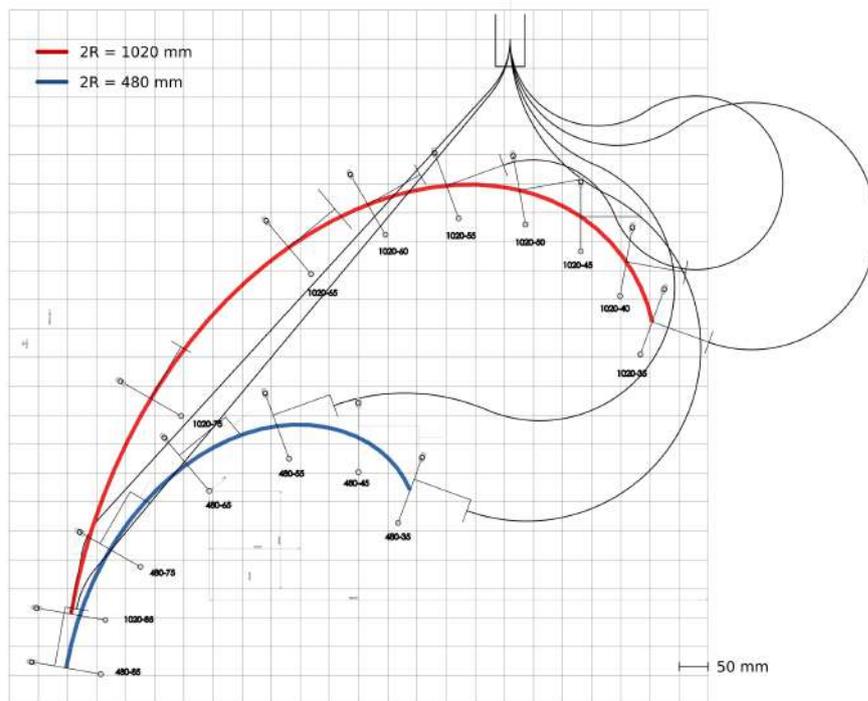


Рисунок А.10 — Траектории движения детектора для двух экстремальных радиусов изгиба кристаллов-анализаторов, а также изгибы металлических шлангов в некоторых точках траектории.

Глубина камеры в 40 мм обеспечивает эффективность поглощения рентгеновских лучей $\geq 90\%$, убывающей до 60% перед краем поглощения аргона при 3205,9 эВ (рисунок А.11). Камеру с газом и вакуум внутри спектрометра разделяет специальное окно, состоящее из сверхтонкого полимера толщиной 6 мкм с алюминиевым напылением толщиной 45 нм, нанесенного на металлическую поддерживающую сетку. Окно может работать при разнице давлений до 1,2 атмосферы, выдерживает сотни циклов повышения/понижения давления, и обладает пропускной способностью $>90\%$ при энергиях выше 1 кэВ.

Сигнал из импульса тока преобразуется в импульс напряжения чувствительным к заряду предусилителем. Затем его форма преобразуется в гауссову другим усилителем сигнала, восстанавливается базовая линия пика. Электронная часть также включает одноканальный анализатор сигнала для каждой нити, сигнал с которых передается по дифференциальной линии на компьютер. Расположение электронной части обработки как можно ближе к нитям детектора обуславливается необходимостью уменьшить электронный шум. Вся электронная часть имеет водяное охлаждение.

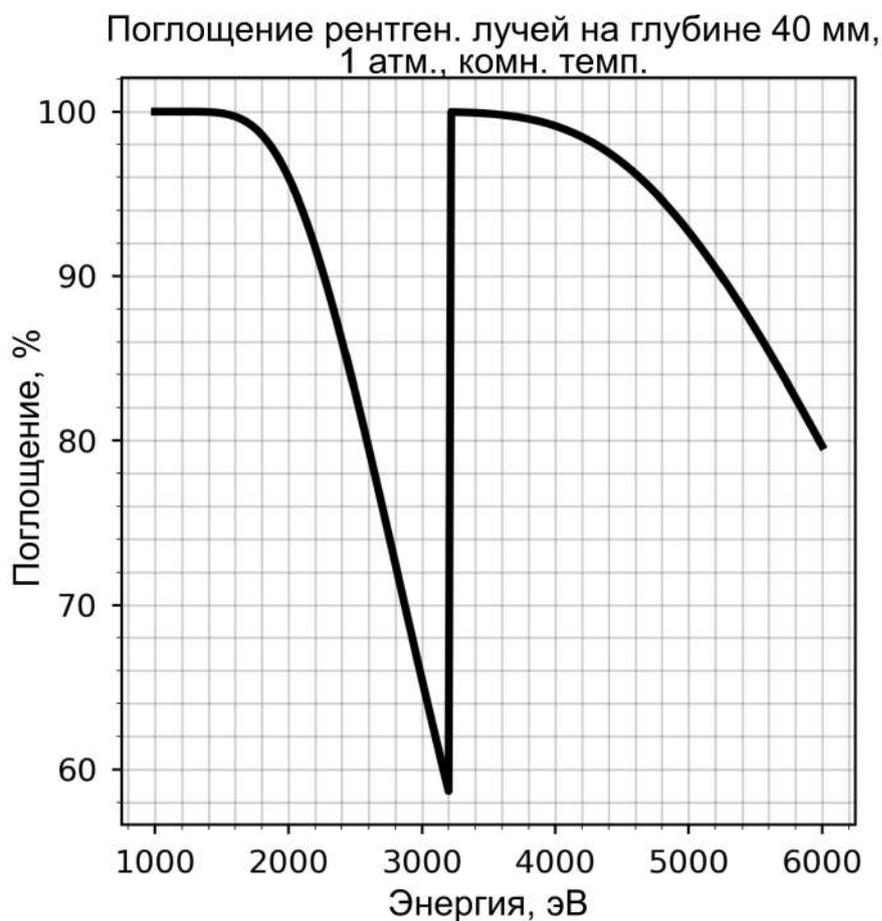


Рисунок А.11 — Эффективность газового детектора в рабочем диапазоне энергий рентгеновских фотонов.

Спектральный отклик детектора и отделение шума электронных плат от сигнала показано на рисунке А.9(г). Данный график получен сканированием одноканального анализатора сигнала. Сигнал, соответствующий эмиссионной линии $K\alpha_{1,2}$ фосфора (2010,2 эВ), хорошо отделен от сигнала, создаваемого темновыми токами в электронных платах (электронный шум) при напряжении на нитях 2300 В. Увеличение напряжения сдвигает пик еще дальше от электронного шума. При таком напряжении Si $K\alpha_{1,2}$ линия (1739 эВ) может быть эффективно отделена от пика электронного шума (не показано на рисунке). При измерениях низковольтный порог одноканального анализатора сигнала выставляется так, чтобы уменьшить электронный шум до приемлемого уровня в 1 импульс за 10 секунд по всей площади детектора. Высоковольтный порог позволяет уменьшить сигнал от космических лучей и возможный фон от линий, возбуждаемых более высокими гармониками падающего излучения.

А.3.3 Окружение образца

Вакуумная камера вмещает универсальное пространство для окружения образца шириной примерно 500 мм (рисунок А.12). В основании этого пространства находится плита с отверстиями, на которой может быть смонтировано любое требуемое оборудование. Стандартная конфигурация состоит из четырехосевого гониометра (рисунок А.12(в)), который обеспечивает перемещение вдоль осей X, Y и Z, а также вращение вокруг оси Z. Данный гониометр позволяет подстроить образец под пучок с микронной точностью. Вдоль каждой оси возможно перемещение в пределах 40 мм, тогда как вращение образца в принципе возможно на 360° , если только окружение образца не ограничивает вращение.

Толстый алюминиевый экран, установленный вокруг образца, предупреждает попадание флюоресценции от образца напрямую в детектор, а также образование фонового сигнала в результате рассеяния излучения от стен вакуумной камеры (рисунок А.12(в)). Набор фотодиодов используется для измерения кривых поглощения в полном выходе флюоресценции. Детектор падающего пучка с горизонтальными и вертикальными щелями установлен перед образцом. Детектор состоит из фотодиода, считывающего рассеянный сигнал от тонкой (<8 мкм) фольги Картон.

Вакуумная камера оснащена двумя большими дверями квадратной формы со стороной 700 мм, одна перед пространством для окружения образца (рисунок А.12(а)), вторая – за столом для кристаллов-анализаторов. В режиме техобслуживания зона окружения образца и детектор доступны через переднюю дверь. Четыре фланца на передней двери предназначены для: 1) системы быстрой загрузки-выгрузки образцов, 2) твердотельного детектора для анализа сигнала в парциальном выходе флюоресценции, 3) датчика давления, и 4) стеклянного окна для наблюдения за работой спектрометра.

Система загрузки образцов была изначально сделана на ESRF, однако предложенная конструкция оказалась непригодной для эксплуатации пользователями. Текущая конструкция является коммерческим продуктом (Ferrovac GmbH, рисунок А.12(б)). Головка прута загрузки образцов подогнана для введения держателя образцов 45 мм в длину и 30 мм в высоту в гнездо для держателя. Камера для введения образцов объемом около 0,7 л откачивается до 10^{-5} мбар менее чем за минуту благодаря комбинированной работе форвакуум-

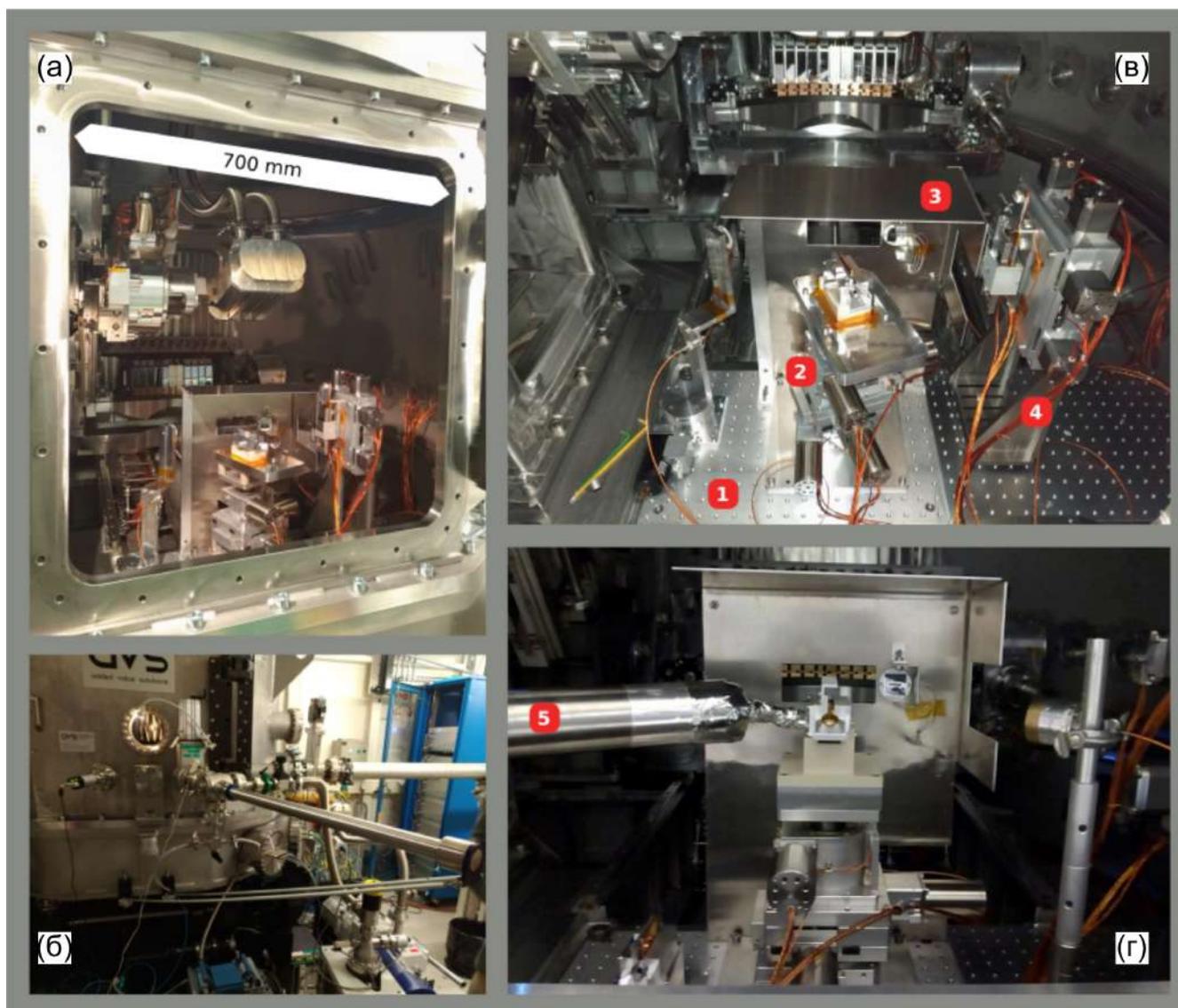


Рисунок А.12 — Пространство для окружения образца. Передняя дверь (а). Внешний вид системы загрузки образцов (б). Внутренний вид вакуумной камеры ((в) и (г)): алюминиевая плита с отверстиями (1), гониометр с держателем образца (2), экран для блокировки фонового излучения (3), щели и детектор интенсивности для падающего пучка (4), головка криостата (5).

ного и турбо-молекулярного насосов. Быстрая загрузка образцов в вакуумную камеру является критически важной при работе с замороженными образцами, хранящимися в резервуаре с жидким гелием.

Стандартные держатели образцов сделаны из меди (рисунок А.13(б-г)) и могут вмещать три 13 мм таблетки либо восемь 5 мм таблеток. Образцы, не являющиеся безопасными (например, токсичные или радиоактивные), могут быть запечатаны в держателе тонкой Kapton фольгой, зажимаемой между двумя медными пластинами (рисунок А.13(г)).

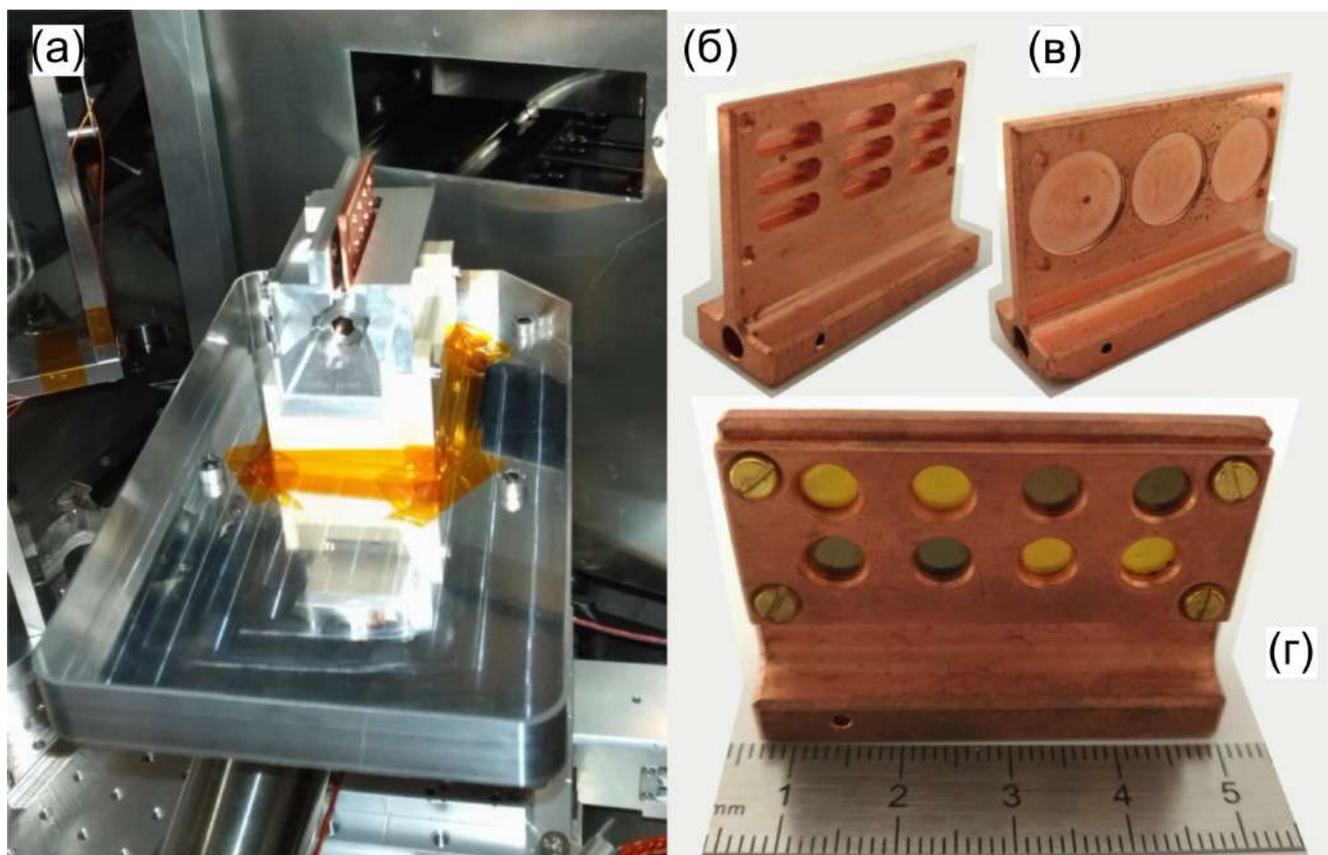


Рисунок А.13 — Гнездо держателя образцов на верхушке гониометра (а). Примеры держателей образцов: ячейки для замороженных жидкостей (б), для круглых таблеток диаметром 13 мм (в), и для таблеток диаметром 5 мм, закрытых фольгой Kapton (г).

Система загрузки образца приводит держатель образцов в механический контакт с медной частью гнезда держателя, который соединен через гибкий медный шнур с холодной головкой криостата с жидким гелием, установленный непосредственно на камеру спектрометра на фланец CF63 (рисунок А.12(г)). Термическая изоляция держателя образцов от гониометра осуществляется через РЕЕК (polyether ether ketone) интерфейс, на который установлено гнездо держателя. Требуемая свобода перемещения образца приводит к термическим потерям на длине медного шнура, ограничивая рабочую температуру на образцах до 22 К, тогда как холодная головка криостата имеет температуру 12 К. Исходное время охлаждения для криостата приблизительно 3 часа, но после загрузки нового держателя образцов рабочая температура восстанавливается в пределах 10 минут.

А.4 Результаты ввода спектрометра в эксплуатацию

Ввод спектрометра в эксплуатацию производился на экспериментальной линии ID26 ESRF во время нескольких экспериментальных сессий. Для монохроматизации пучка использовался двойной Si(111) монохроматор с разрешающей способностью при 2 кэВ $E/\Delta E \simeq 7000$, то есть 0,3 эВ. Размер пятна пучка на образце составлял 90×350 мкм (в \times ш).

А.4.1 Кристаллы-анализаторы, изогнутые по Йогансону

Показатели работы рассматриваемого спектрометра существенно зависят от качества кристаллов-анализаторов. На ранних стадиях фазы разработки спектрометра были протестированы коммерческие кристаллы Saint-Gobain (Франция), Rigaku (США), AlpyX (Франция), и сравнены с кристаллами, произведенными на ESRF. Качество одного из кристаллов (в показателях ширины пика упругого рассеяния) были близки к теоретическим (рисунок А.14), демонстрируя тем самым возможность создания высококачественных кристаллов. Полный набор высококачественных кристаллов на момент тестирования спектрометра еще не был изготовлен, поэтому представленные результаты не являются оптимальными с точки зрения спектрального разрешения. В пункте А.4.3 представлены результаты, полученные с помощью Si(111) и Si(110) кристаллов с размером отражающей поверхности 25×80 мм и радиусом изгиба 1м, изготовленных на ESRF.

Были испытаны 2 способа изготовления кристаллов – с односторонней и двусторонней обработками поверхностей. Схемы обработки представлены на рисунке А.15. При односторонней обработке кристаллическая пластина КА наклеивается на цилиндрическую подложку с радиусом изгиба $2R$, затем поверхность КА шлифуется до радиуса R . Данный подход относительно прост и приводит к тому, что толщина КА больше по краям, чем в центре, то есть изгибать приходится довольно толстый кристалл. Второй подход заключается в двусторонней обработке КА на радиус $2R$ с дальнейшим наклеиванием на подложку радиусом R (см. рисунок А.15). Данный подход требует больше времени,

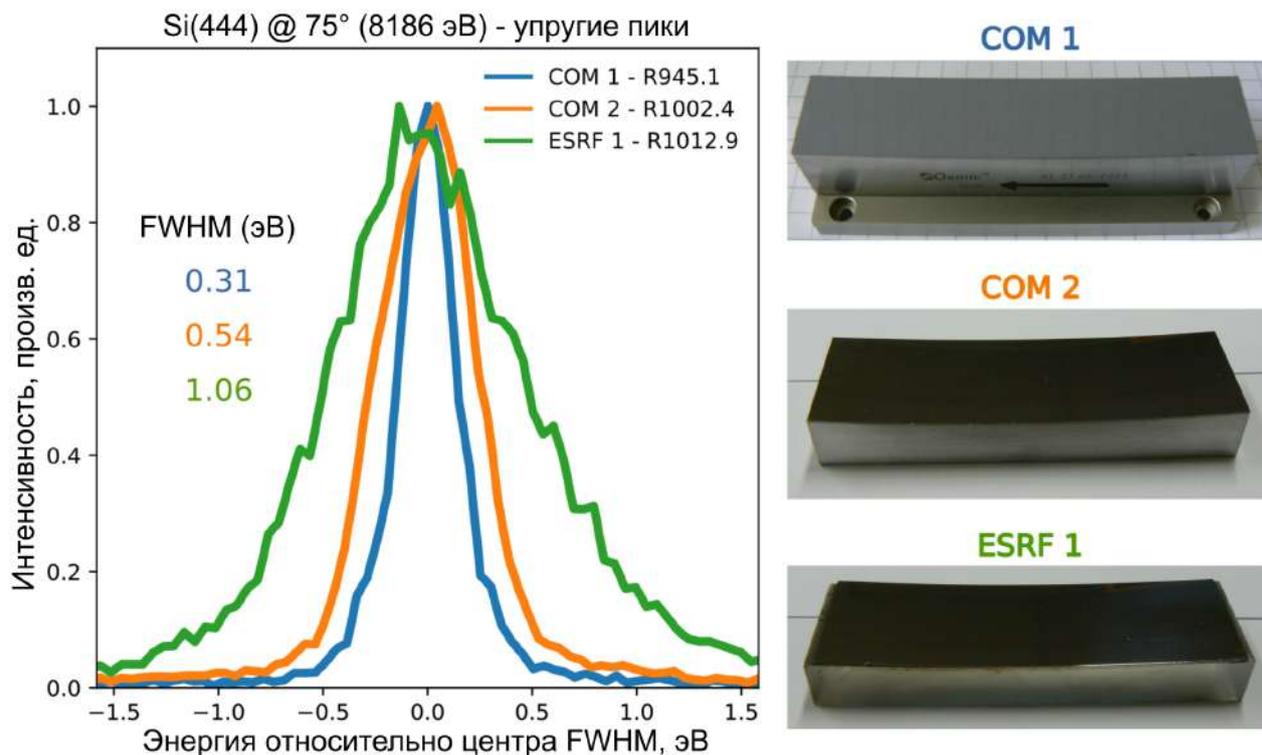


Рисунок А.14 — Пики упругого рассеяния нормированные на высоту пиков (левый рисунок) для двух изогнутых по Йогансону коммерческих кристаллоанализаторов (“COM 1” и “COM 2”), а также для кристалла, произведенного на ESRF.

однако КА в результате получается однородно тонким. Способ с двойной обработкой поверхностей неизбежен при изготовлении КА с радиусом $R \leq 500$ мм, поскольку при односторонней обработке наклеивание кристалла на поверхность подложки сопровождается пластической деформацией.

На рисунке А.16 представлены два данных типа КА с радиусом изгиба 1 м, изготовленные на ESRF. Кристаллическая пластина КА с однократной обработкой имела исходную толщину 1,2 мм и разрезана на полосы шириной 4 мм вдоль короткой стороны, с глубиной разреза 1 мм. Затем данную кристаллическую пластину крепили на боросиликатную изогнутую подложку методом анодирования. Наличие разрезов позволяет частично освободить поверхностные напряжения, неизбежно возникающие при изгибе. В отсутствие разрезов подложка трескалась после анодирования. Машинная обработка поверхности под радиус R удаляет 0,8 мм толщины кристаллической пластинки в центре. Машинная обработка заключается в шлифовке поверхности КА порошками карбида кремния с размером частиц, начиная с 17 мкм и заканчивая 1 мкм. Напряжения и дефекты поверхности, наведенные шлифовкой, удаляли травле-



Рисунок А.15 — Цилиндрические кристаллы-анализаторы, изогнутые по Йогансону, с размером отражающей поверхности 25×80 мм и радиусом изгиба 1 м, произведенные на ESRF: с односторонней (а) и двусторонней (б) обработкой поверхностей.

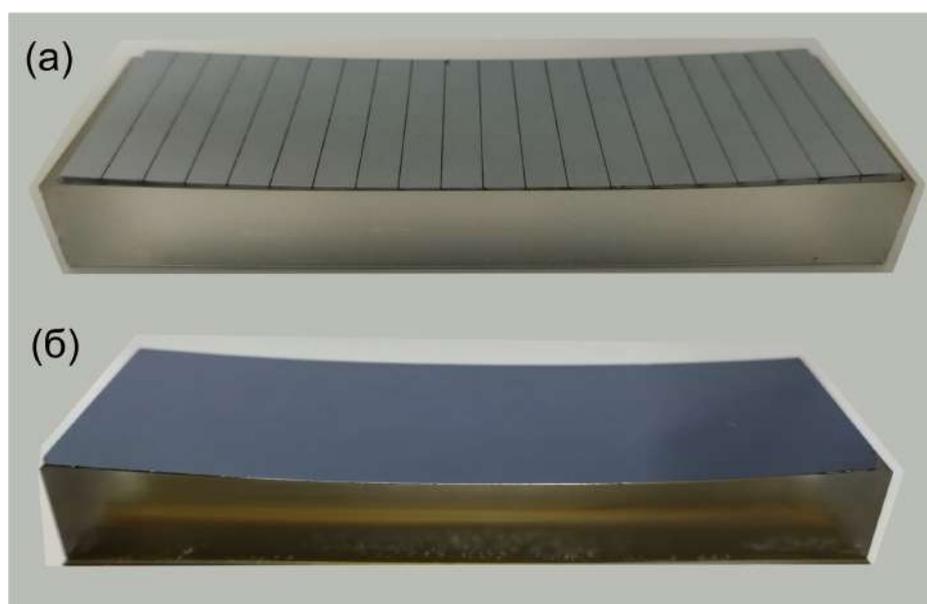


Рисунок А.16 — Цилиндрические кристаллы-анализаторы, изогнутые по Йогансону, с размером отражающей поверхности 25×80 мм и радиусом изгиба 1 м, произведенные на ESRF: с односторонней (а) и двусторонней (б) обработкой поверхностей.

нием в смеси азотной и фтористоводородной кислот (20:1) в течение 40 минут. На последнем этапе поверхность полировали алмазным порошком с размером частиц 1 мкм. При двойной обработке поверхностей процесс начинался с толстой (3 мм) кристаллической пластины Si. Сначала приготавливалась выпуклая поверхность радиусом $2R=1$ м посредством шлифования, травления и полировки как описано выше. Эта поверхность временно наклеивалась на подложку того же радиуса, и приготавливалась уже вогнутая поверхность. Полученная выпукло-вогнутая пластина толщиной 250 мкм крепилась анодированием на боросиликатную подложку с радиусом изгиба 0,5 м. Заключительным шагом были травление и полирование отражающей поверхности КА.

А.4.2 Первичная настройка спектрометра

Первый шаг настройки спектрометра состоит в выставлении всех механических частей в требуемые положения с точностью ≤ 100 мкм. Этот шаг производится один раз при вводе прибора в эксплуатацию с помощью лазерного отслеживателя, который обеспечивает абсолютную точность расположения в пространстве (X-, Y-, Z-координаты) не менее 10 мкм. Механизмы перемещения, которые двигают спектрометр целиком вдоль Y и Z осей, позволяют направить падающий пучок в нужную точку внутри спектрометра. Настройка положения пятна пучка на образце по оси X является важной для получения оптимальных результатов при измерениях, и достигается аккуратным учетом толщины держателя образцов и самого образца.

Угол наклона плиты Θ (TR), на которой располагается пантограф, а также все держатели кристаллов-анализаторов калибруются на 90° с точностью около 5 мкрад при помощи инклинометра. Углы χ каждого КА настраиваются при помощи лазера. Это делается один раз, когда модули КА устанавливаются на пантограф.

Окончательная настройка производится с помощью рентгеновских лучей. Когда возбуждается сильная эмиссионная линия, спектрометр переводится в положение, соответствующее табулированной энергии этой линии; затем угол Θ каждого КА сканируется в поисках максимума данной эмиссионной линии. В конце этой процедуры для каждого КА находится свой угол Θ , соответ-

ствующий максимуму, который сохраняется во внутренней таблице и остается неизменным в процессе сканирования спектрометром определенного диапазона энергий для регистрации эмиссионной линии. Было обнаружено, что это единственная тонкая настройка, которую надо проводить для каждой эмиссионной линии или группы линий. Тонкая настройка вертикального положения каждого КА была признана ненужной.

Радиусы изгиба кристаллов не обязательно идентичны радиусу изгиба подложки. Для каждого нового набора КА реальный радиус изгиба находится оптимизацией диаметра круга Роуланда ($2R$). Для этого измеряется эмиссионная линия какого-либо элемента как функция диаметра круга Роуланда для каждого КА. После этого эмиссионный пик аппроксимируется кривой, из которой вычисляется ширина и высота пика. Полученные значения ширины (высоты) аппроксимируются параболой, минимум (максимум) которой соответствует наилучшему значению $2R$. Пример подобной процедуры для $K\alpha_{1,2}$ линии серы представлены на рисунке Б.4. Выяснилось, что для кристаллов-анализаторов из одной и той же серии оптимизированное значение $2R$ имеет разброс в пределах 5 мм.

А.4.3 Энергетическое разрешение спектрометра

Сравнительным показателем качества работы спектрометра является его энергетическое разрешение как функция угла Брэгга. Оно может быть получено двумя методами: 1) посредством скана профиля упруго рассеянного пучка, дифрагированного кристаллом-анализатором, либо 2) путем анализа эмиссионных линий. Первый метод применяется для пучков сравнительно высоких энергий на синхротронах, где монохроматический пучок падающего излучения достаточной интенсивности легко доступен [166]. Вторым методом исторически применялся для лабораторных спектрометров. В диапазоне энергий 1,5-5,5 кэВ, для работы в котором предназначается данный спектрометр, упругое рассеяние является слабым. Кроме того, ширина монохроматизированного пучка двойным Si(111) монохроматором является достаточно большой (около 0,3 эВ). В связи с этими причинами, был принят следующий подход к установлению энергетического разрешения. Сначала измеряется эмиссионный спектр, состоящий

из одной или нескольких линий. Затем каждая линия описывается функцией Фойгта, то есть комбинацией гауссиана и лоренциана, описывающих инструментальное (энергетическое разрешение прибора) и естественную ширину линии соответственно. Ширина гауссиана, w_G , рассчитывается из ширины на половине высоты (FWHM) функции Фойгта, w_V , при помощи модифицированного отношения Вайтинга [167]

$$w_V \simeq 0,5346w_L + (0,2169w_L^2 + w_G^2)^{1/2},$$

где естественная ширина линии (FWHM лоренциана w_L) бралась из таблиц [103]. Если измеряемый эмиссионный спектр состоял из двух пиков, то отношение этих пиков и разница в энергиях фиксировалась на табличных значениях. Описание спектров функциями Фойгта производилось при помощи *Lmfit* кода [168], при этом сигнал от каждой нити детектора обрабатывался отдельно. Систематическая ошибка возникает в предположении гауссова профиля функции отклика спектрометра. Кроме того, угловая подстройка всех кристаллов-анализаторов друг под друга может быть неидеальной. По этим причинам было решено представить в качестве экспериментальной погрешности стандартное отклонение результатов, полученных для каждой нити детектора для каждого КА из 11 установленных в держатели кристаллов.

Результаты представлены на рисунке А.17 и в таблице 6. Ряд эмиссионных линий был измерен на К-, L- и М-краях с помощью КА Si(111) и Si(110), полностью покрывая весь диапазон углов. Усредненные профили эмиссионных линий представлены на рисунке Б.5. Эмиссионные линии измерялись с фольг соответствующих элементов (когда такие фольги были доступны), в противном случае линии измерялись на образцах простых оксидов. Инструментальное уширение, представленное здесь, может быть больше реального инструментального уширения спектрометра, поскольку расщепления линий (например, мультиплетные) не рассматривались при анализе.

Экспериментальное уширение возрастает от 0,5 эВ до 2,5 эВ с уменьшением угла Брэгга. Сравнение экспериментальных результатов с результатами расчетов показывает, что угловая зависимость разрешения спектрометра правильно воспроизводится в расчетах. Измеренное экспериментальное уширение соизмеримо с расчетным вплоть до 70° , однако оно отклоняется от расчетов при меньших углах, достигая в два раза большей величины. Это расхождение

Таблица 6 — Результаты аппроксимации ряда эмиссионных линий, покрывающего весь диапазон углов Брэгга Θ_B , частично показанные на рисунке А.17. КА без индекса однократно механически обработаны, с индексом – двукратно, при этом индекс обозначает производителя: E – ESRF, C – коммерческий производитель. Образцы представляли собой спрессованные в таблетки порошки (соединения или металла (индекс m)) и металлические фольги (индекс f). В двух последних колонках представлены, соответственно, естественная ширина линии w_L и экспериментальное уширение w_G .

Элемент	Линия	Энергия (эВ)	Анализатор (hkl)	Θ_B (°)	Образец	w_L (eV)	w_G (eV)
Pt	$M\alpha_1$	2050.0	Si(111)	74.667	Pt_f	2.39	0.75(55)
Hg	$M\alpha_1$	2195.0	Si(111)	64.250	HgSe	2.59	0.6(4)
Mo	$L\alpha_1$	2293.2	Si(111)	59.550	Mo_f	1.81	1.0(2)
S	$K\alpha_1$	2307.8	Si(111)	58.945	ZnSO ₄	0.61	0.9(2)
S	$K\alpha_1$	2307.8	Si(111) _C	58.945	ZnS	0.61	0.7(1)
Cl	$K\alpha_1$	2622.4	Si(111)	48.929	KCl	0.68	2.1(5)
Rh	$L\alpha_1$	2696.8	Si(111)	47.147	Rh_m	2.17	1.7(2)
Pd	$L\alpha_1$	2838.6	Si(111)	44.145	Pd_f	2.31	2.4(6)
Ag	$L\alpha_1$	2984.4	Si(111)	41.487	Ag_f	2.45	2.3(3)
Cd	$L\alpha_1$	3133.8	Si(111)	39.114	Cd_f	2.58	2.4(6)
Sn	$L\alpha_1$	3444.0	Si(111)	35.033	Sn_m	2.87	3.6(6)
Sn	$L\alpha_1$	3444.0	Si(220)	69.622	Sn_m	2.87	0.6(2)
Sn	$L\beta_3$	3750.3	Si(220)	59.413	Sn_m	5.70	1.9(6)
Sc	$K\alpha_1$	4090.6	Si(220)	52.115	Sc ₂ O ₃	1.06	1.8(2)
Cu	$K\alpha_1$	8047.8	Si(444) _C	79.309	Cu_f	2.10	0.96(40)
Cu	$K\alpha_1$	8047.8	Si(444) _E	79.309	Cu_f	2.10	1.3(2)
Cu	$K\alpha_1$	8047.8	Si(333) _C	47.475	Cu_f	2.10	1.83(40)
Cu	$K\alpha_1$	8047.8	Si(333) _E	47.475	Cu_f	2.10	3.3(3)

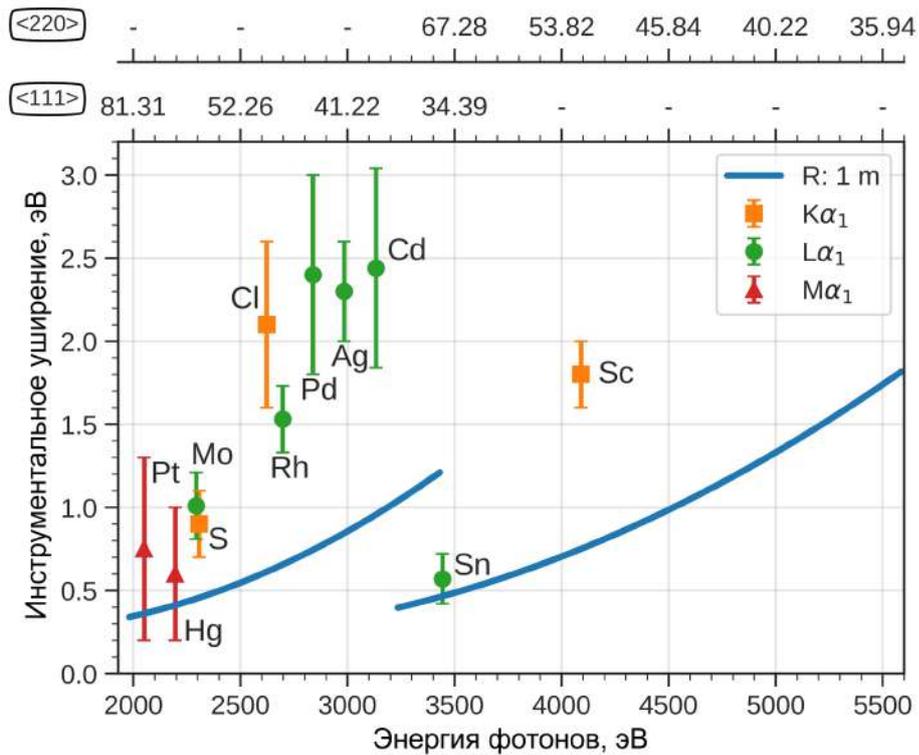


Рисунок А.17 — Функция разрешения спектрометра, полученная из экспериментальных эмиссионных линий (символы), в сравнении с ожидаемой на основании расчетов функцией (линии).

может быть приписано высокому остаточному напряжению в однократно обработанных кристаллах из-за градиента толщины. Данное предположение нашло подтверждение при измерении $\text{Cu } K\alpha_{1,2}$ на двух КА $R=1$ м $\text{Si}(111)$, полученных двойной механической обработкой, один из которых был изготовлен на ESRF (Е), а другой предоставлен коммерческим производителем (С). $K\alpha_{1,2}$ линии меди были измерены в отражениях $\text{Si}(444)$ и $\text{Si}(333)$ на углах Брэгга 79.309° и 47.475° соответственно (таблица 6). Коммерческий и изготовленный на ESRF кристаллы-анализаторы показали очень хорошие результаты на больших углах Брэгга, тогда как при малых углах падения последний продемонстрировал заметно более плохой результат. Причиной такого расхождения является разница между радиусами изгиба поверхности кристалла и подложки. Полного хода стола, на который устанавливались КА, оказалось недостаточно, чтобы протестировать КА, произведенный на ESRF, на оптимальном фокусном расстоянии. Отличный результат, демонстрируемый коммерческим КА при высоких энергиях во всем диапазоне углов падения рентгеновских лучей, не был, однако, подтвержден на низких энергиях при измерении $K\alpha_{1,2}$ линии серы ($\text{Si}(111)_C$ в таблице 6). Найденное инструментальное уширение в 0,7 эВ на 0,25 эВ выше рас-

четного значения 0,45 эВ. Это расхождение может быть приписано оптическому качеству поверхности КА. Предполагается, что инструментальное уширение может быть улучшено путем более качественной механической обработки поверхности.

А.4.4 Первые результаты HERFD-XAS измерений

Для данного спектрометра была выбрана недисперсионная геометрия, поскольку важной функцией данного инструмента является проведение HERFD-XAS измерений. Примеры подобных измерений на L_1 - и L_3 -краях приведены на рисунке А.18. Инструментальное разрешение при использовании кристалла-анализатора Si(110) составило 0,6 эВ для $L\alpha_1$ ($M_5 \rightarrow L_3$ переход) линии и 1,9 эВ для $L\beta_3$ ($M_3 \rightarrow L_1$ переход) линии. Естественные ширины этих линий составляют 2,87 эВ и 5,7 эВ соответственно. Лучшее спектральное разрешение HERFD-XAS спектров отчетливо видно при сравнении со спектрами, полученными в режиме полного выхода флюоресценции (рисунки А.18(а) и (б)). Дополнительные спектральные особенности, которые становятся видимыми, играют важную роль при сравнении экспериментальных спектров с результатами квантовых химических расчетов.

Лучшее энергетическое разрешение, предоставляемое спектрометром, также позволяет подавить посторонние линии от элементов в образце, чьи края поглощения лежат сразу же за краем поглощения исследуемого элемента, например, сигнал от К-края поглощения As при измерении L_3 -края Au [169]. При низких энергиях это преимущество может быть использовано для измерений L_1 -края элемента без перекрытия с L_2 - и L_3 -краями. В качестве примера на рисунках А.18(в) и (г) представлены, соответственно, L_3 и L_1 спектры соединений олова. В целом исследования на нескольких краях поглощения предоставляют наиболее полную информацию об электронной структуре и локальном окружении исследуемого элемента, являясь поэтому весьма желательными. Такие измерения существенно упрощаются при использовании эмиссионного спектрометра с высоким энергетическим разрешением, который может покрывать широкий диапазон исследуемых энергий в неизменной конфигурации.

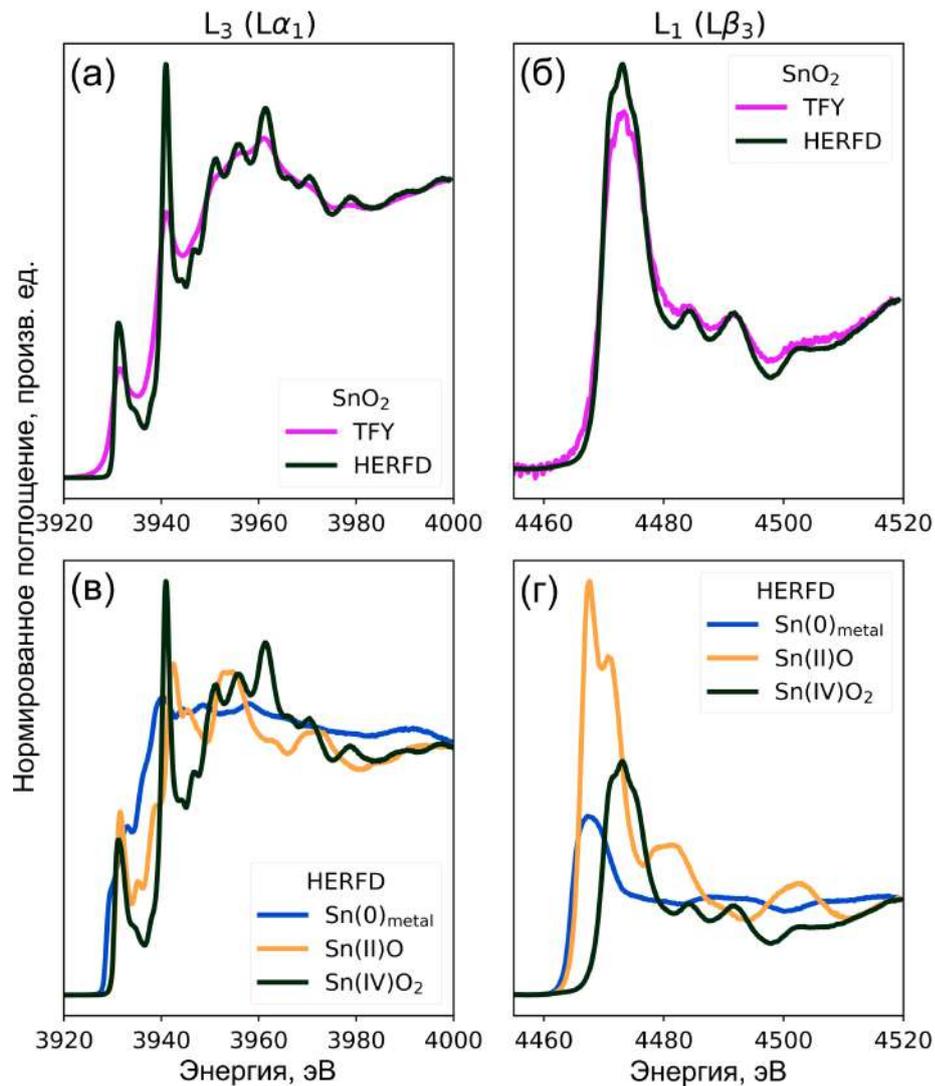


Рисунок А.18 — Пример HERFD-XAS спектров, полученных на спектрометре. (а, б) HERFD спектры в сравнении со спектрами, полученными в полном выходе флуоресценции; (в, г) HERFD спектры для трех номинальных степеней окисления олова.

А.5 Заключение к приложению А

Представлены конструкция и эксплуатационные характеристики эмиссионного спектрометра, предназначенного для работы в диапазоне 1,5-5,5 кэВ, основанного на 11 цилиндрически изогнутых кристаллах-анализаторах. Инновационная конструкция стола, на котором располагаются кристаллы-анализаторы, позволяет оптимизировать фокусировку в продольной плоскости с использованием всего двух приводных моторов. Данная система легко адаптируется под разные радиусы изгиба и число КА. Был измерен ряд эмиссионных

линий для оценки эксплуатационных характеристик спектрометра. В настоящее время энергетическое разрешение лимитируется качеством КА, изготовленных на ESRF; в ближайшем будущем эти КА будут заменены на кристаллы с двусторонней обработкой поверхностей, обладающие лучшим энергетическим разрешением. Представлены результаты HERFD-XAS измерений на L_3 - и L_1 -краях олова. В процессе ввода в эксплуатацию, на данном спектрометре были успешно измерены RIXS-плоскости эмиссионные спектры валентных полос, и HERFD-XAS спектры всех элементов, представленных в таблице 6.

Приложение Б

Рисунки, не вошедшие в приложение А

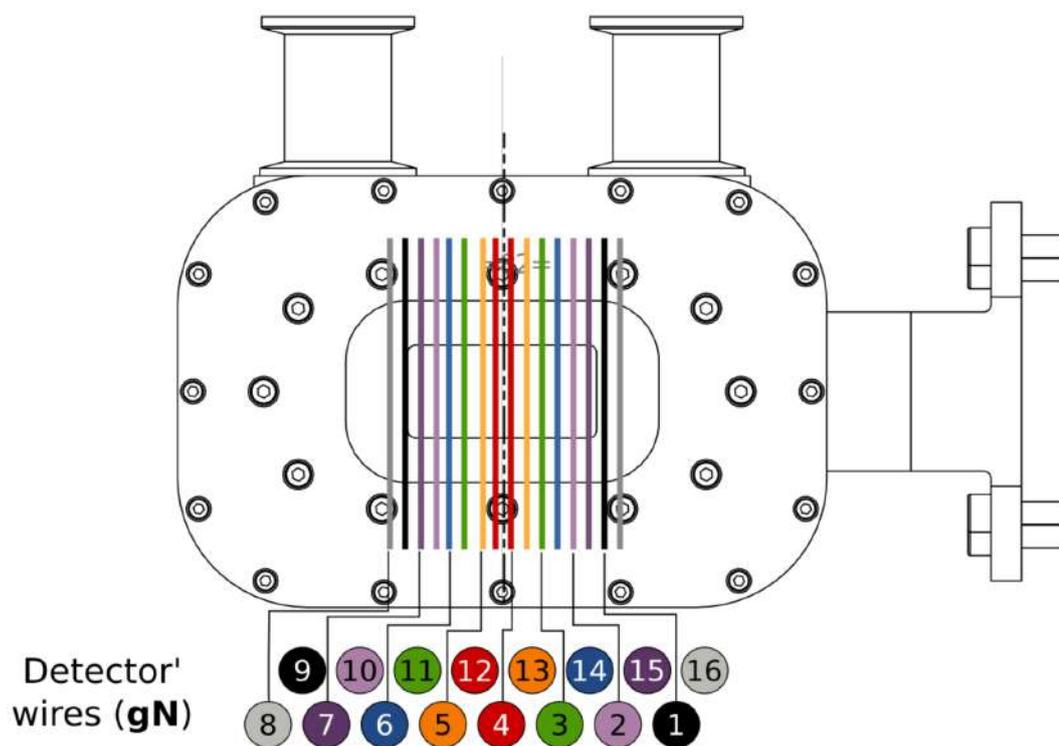


Рисунок Б.1 — Наименования нитей детектора, использовавшиеся при его тестировании (см., напр., рисунок Б.2).

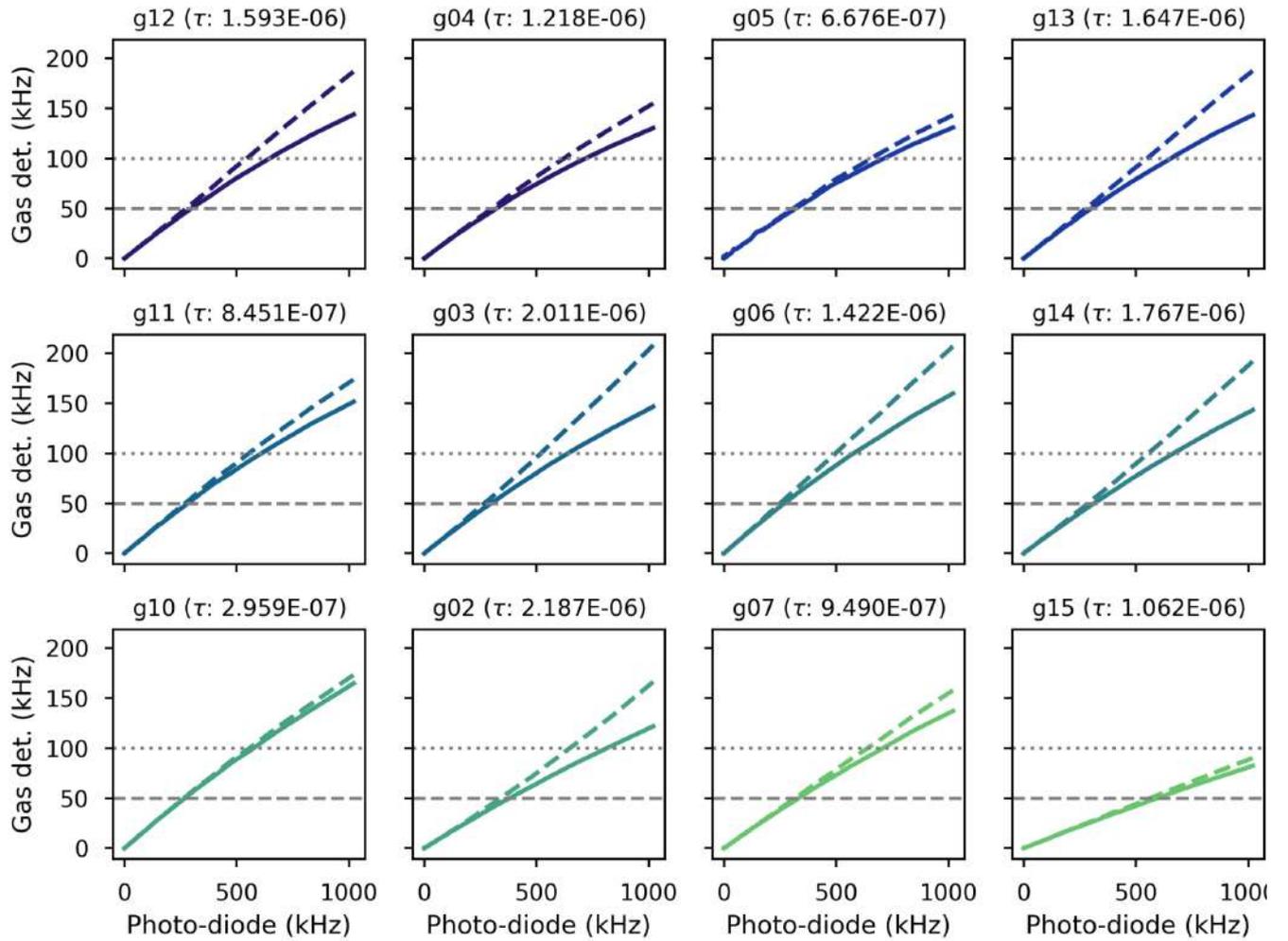


Рисунок Б.2 — Сплошные линии: типичные сигналы, считываемые с нитей детектора как функции интенсивности падающего пучка (сигнал с фотодиода) в кГц (1000 имп/с). Как следует из рисунка, вплоть до частоты 50 кГц нити демонстрируют линейный отклик.

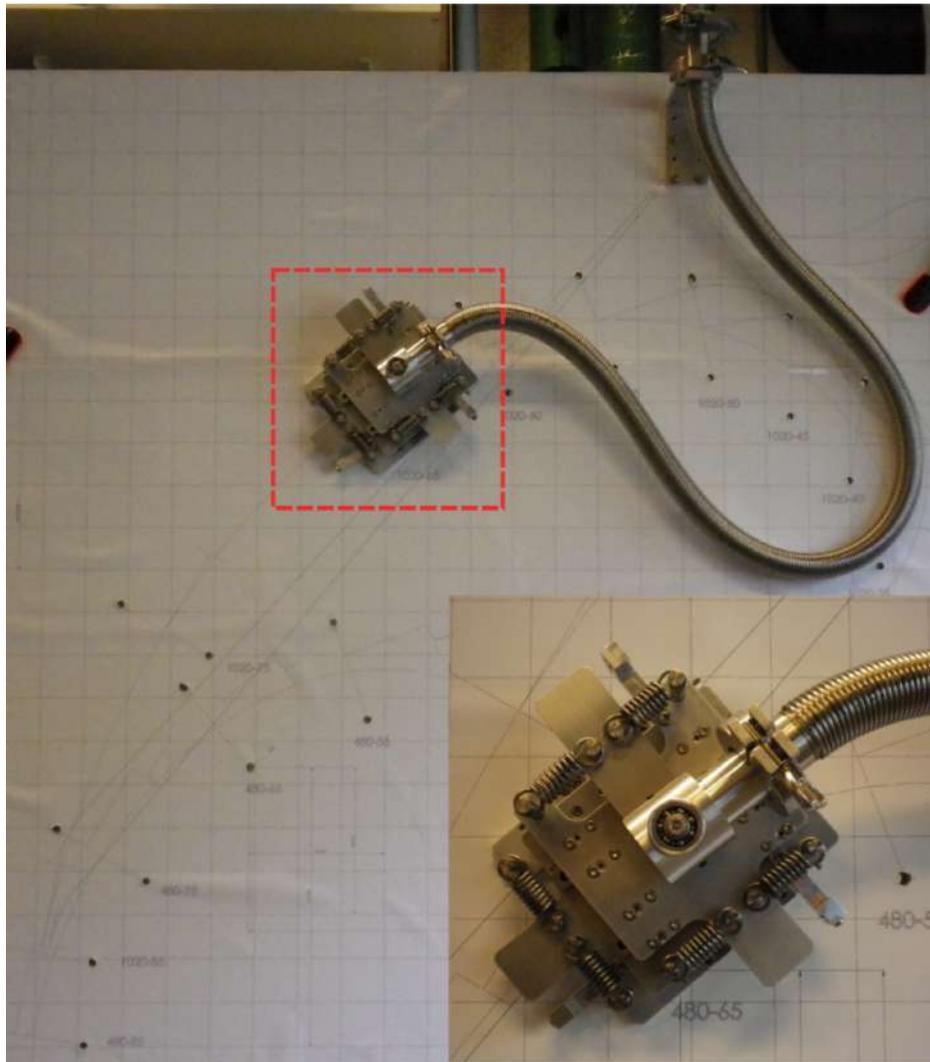
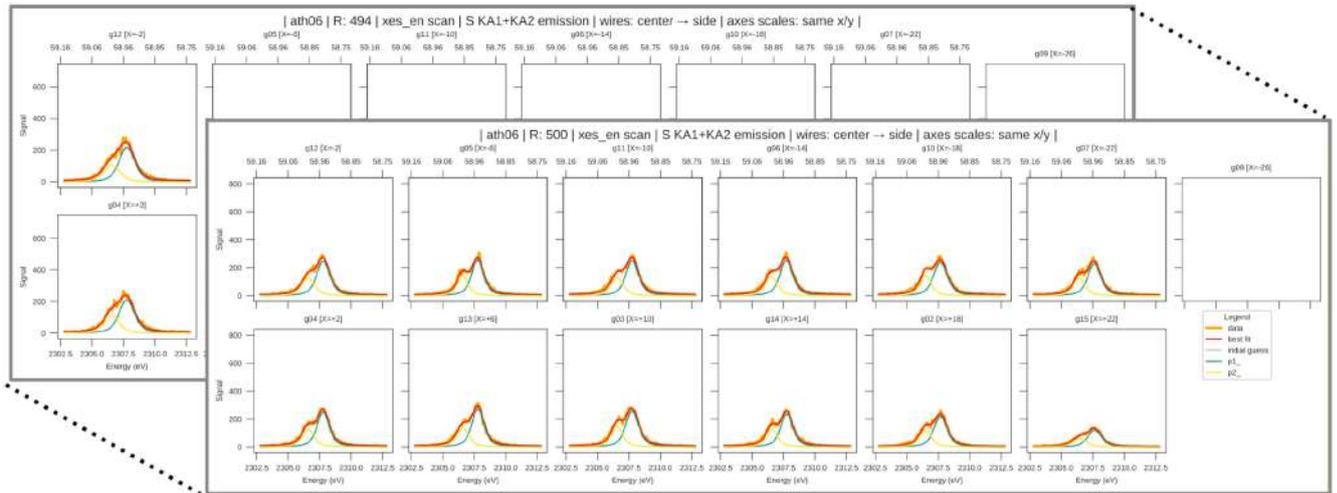


Рисунок Б.3 — Прототип для тестирования металлических шлангов в реальных условиях и измерения сил, действующих на детектор.

R parameter optimisation for each analyser

A) Raw data: collect emission scans at various R + peak fit individual wires signals.



B) For each fitting parameter: perform quadratic fit to find best R.

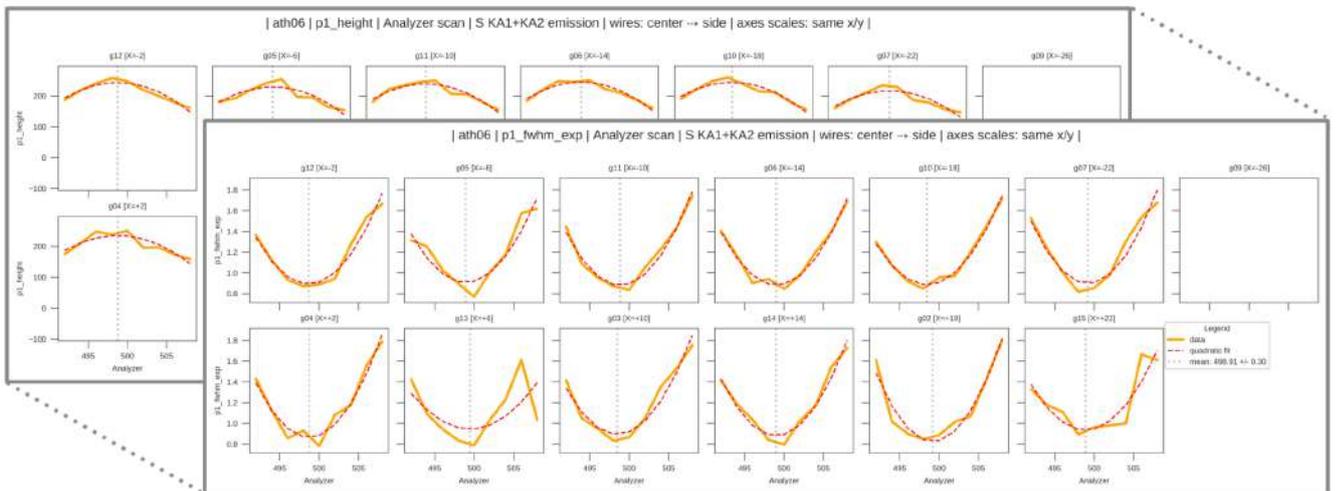


Рисунок Б.4 — Процедура нахождения лучшего параметра R для кристалло-анализаторов. На рисунке изображен пример $K\alpha_{1,2}$ линии серы для Si(111) КА с однократной обработкой.

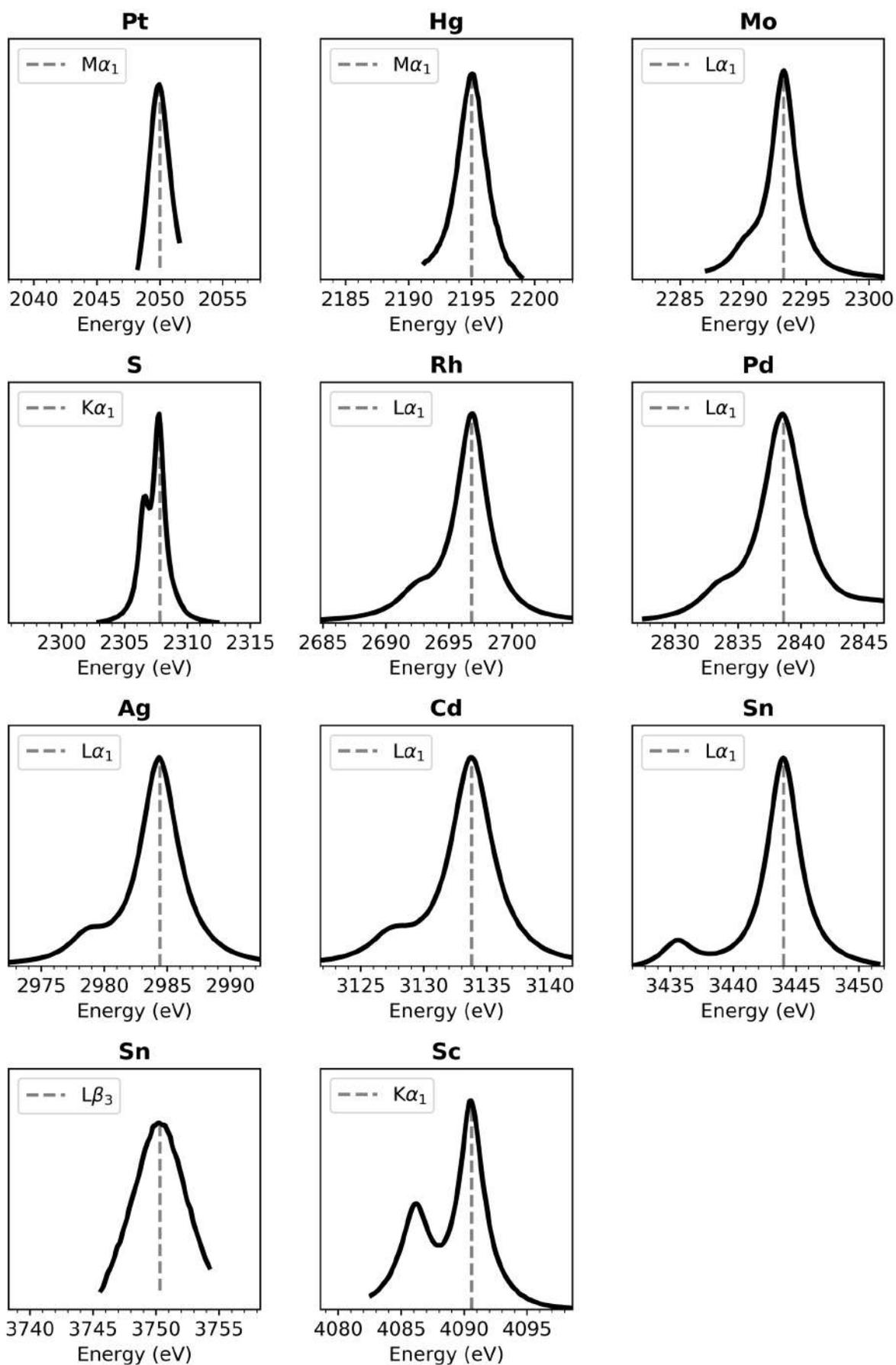


Рисунок Б.5 — Измеренные эмиссионные линии. Диапазон энергий для каждого рисунка 20 эВ.

Приложение В

Математический алгоритм настройки кристаллов-анализаторов относительно друг друга для спектрометра TEXS

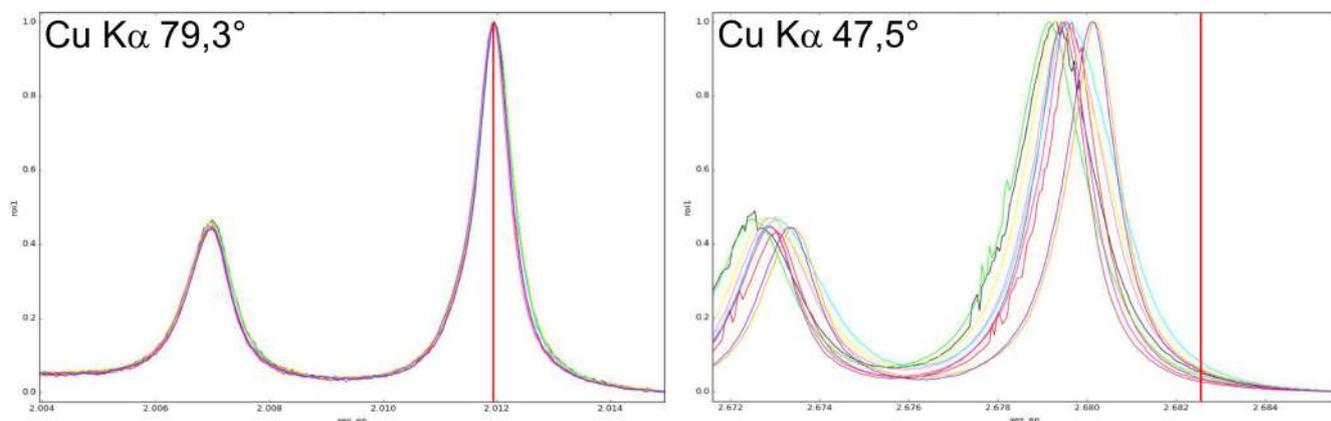


Рисунок В.1 — $K\alpha_{1,2}$ линии меди в четвертом порядке отражения от кристалла Si(111), выстроенные путем поворота кристаллов-анализаторов по максимуму линии $K\alpha_1$ (слева). Справа: те же линии в третьем порядке отражения. Красная вертикальная линия обозначает номинальную энергию $K\alpha_1$ в данном порядке отражения.

Эмиссионные линии, получаемые от каждого кристалла-анализатора, подстраиваются друг к другу и к номинальной эмиссионной энергии спектрометра путем варьирования их углов поворота. В процессе настройки спектрометра выяснилось, что, будучи подогнанными друг к другу на угле падения рентгеновских лучей, соответствующих максимуму какой-либо эмиссионной линии, на другом угле падения эмиссионные линии от каждого КА расходятся друг относительно друга и уходят от номинальной энергии спектрометра (рисунок В.1). Возникла необходимость разобраться в причинах подобных эффектов, а также создать процедуру, которая обеспечивала бы взаимную настройку КА во всем диапазоне углов падения лучей ($85-35^\circ$). Эту задачу выполнил автор данной диссертации.

Рассмотрим круг Роуланда с источником излучения, кристаллом-анализатором и детектором в его симметричном относительно горизонтальной оси виде. Направим оси координат так, как показано на рисунке В.2(а). Идеальная схема расположения предполагает точное нахождение КА С на круге Роуланда. В действительности вертикальное положение всех КА выставляется с помощью

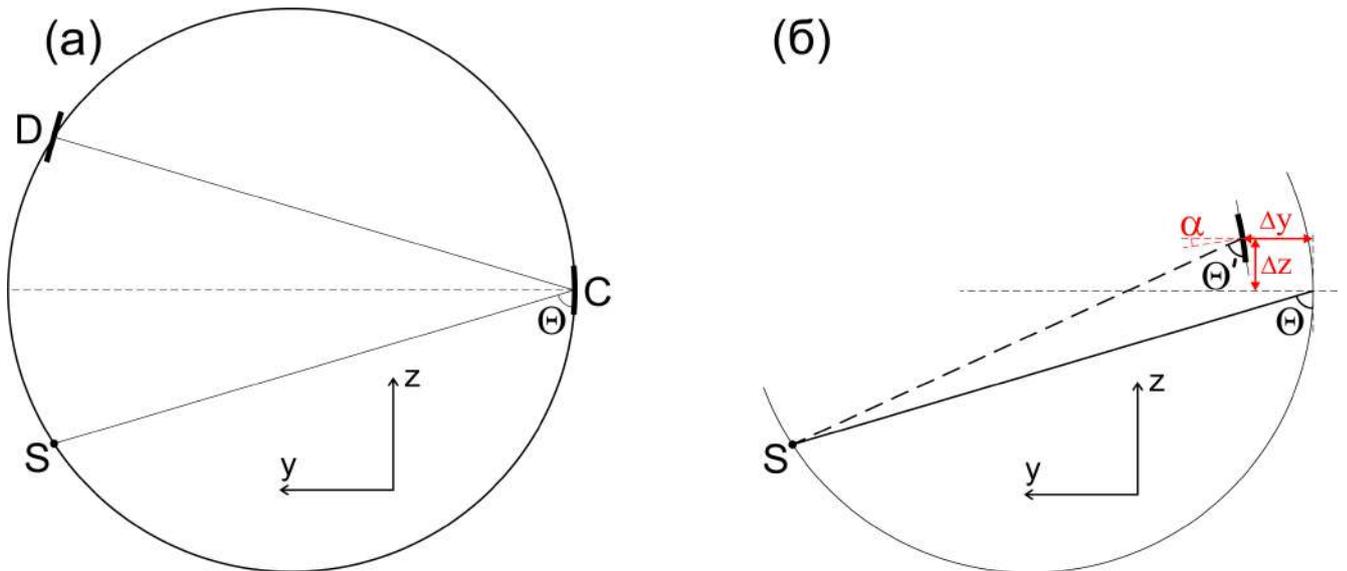


Рисунок В.2 — Круг Роуланда, изображенный симметрично относительно горизонтальной оси, S – источник излучения, C – кристалл-анализатор, D – детектор (а). Кристалл-анализатор в смещенном состоянии с обозначением всех отклонений от номинального положения.

теодолита, когда стол для КА находится в горизонтальном положении, при этом точность выставления центров КА по оси z составляет не менее $\pm 0,2$ мм. Расположение КА относительно круга Роуланда по оси y контролируется с помощью микрометра, максимальная точность измерений не превышает $\pm 0,1$ мм. Угол поворота КА выставляется при помощи лазера, когда все КА находятся в горизонтальной плоскости, что также имеет определенную погрешность, не меньшую 0,5 мрад. Таким образом, реальное положение КА относительно круга Роуланда может быть смещено на Δy и Δz (рисунок В.2(б)), а сам КА может быть повернут на угол α относительно номинального угла в 0° . Это приводит к изменению эффективного угла падения на образец рентгеновских лучей Θ , которое можно выразить формулой:

$$\Theta' = \tan^{-1} \left(\frac{R \sin^2 \Theta - \Delta y}{R \sin \Theta \cos \Theta + \Delta z} \right) + \alpha \quad (\text{В.1})$$

где Θ – номинальный угол падения рентгеновских лучей, R – угол изгиба отражающих плоскостей, то есть диаметр круга Роуланда.

Можно оценить влияние смещений по осям y и z и угла поворота α КА на энергетическое расхождение в положении эмиссионных линий, используя числа для Δy , Δz и α , приведенные выше. Возьмем для примера такие наборы $\{\Delta y, \Delta z, \alpha\}$, которые способствуют либо только уменьшению Θ' , либо его увели-

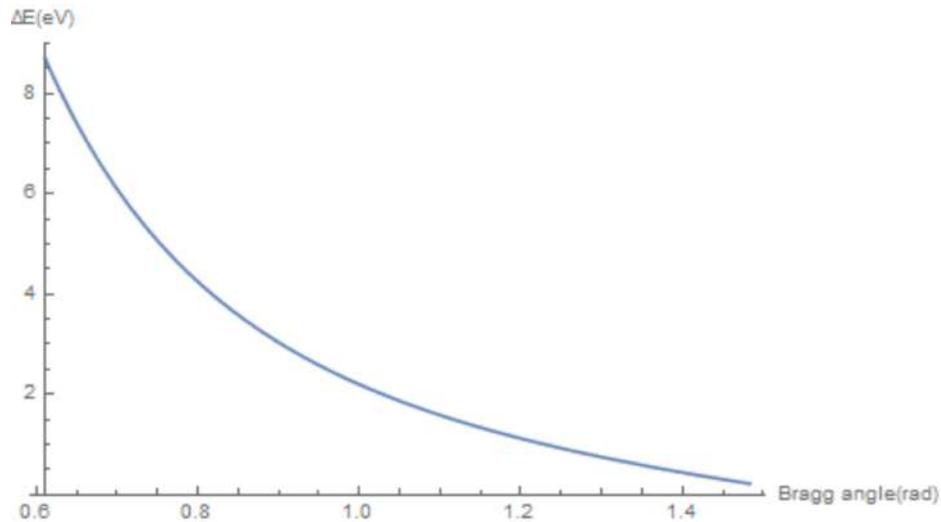


Рисунок В.3 — Расхождение по энергии эмиссионных линий от двух кристаллов-анализаторов, описанных в тексте, в диапазоне углов 35-85°.

чению для оценки максимальной разницы по энергии, то есть $\{-0,2;-0,1;0,5\}$ и $\{0,2;0,1;-0,5\}$. График $\Delta E(\Theta)$ для $R=1000$ мм и первого порядка отражения от КА Si(111) приведен на рисунке В.3. Как видно из рисунка, даже такие небольшие отклонения в позиционировании КА могут приводить к серьезному (>8 эВ) расхождению по энергии эмиссионных линий на малых углах падения.

Уравнение В.1 для каждого КА из 11 содержит 3 переменные. Таким образом, для его решения и нахождения $\{\Delta y, \Delta z, \alpha\}_i$ ($i=1, 2, \dots, 11$) необходимо провести три независимых измерения эмиссионных линий для каждого КА на трех различных углах Θ . Поскольку измерения углов Θ'_i с абсолютной точностью невозможны, вместо трех уравнений нужно решить три неравенства вида

$$\Theta'_i - \delta_i \leq \tan^{-1} \left(\frac{R \sin^2 \Theta - \Delta y}{R \sin \Theta \cos \Theta + \Delta z} \right) + \alpha \leq \Theta'_i + \delta_i$$

Здесь Θ'_i — угол Брэгга, определяемый из положения какого-либо эмиссионного пика для i -го КА, Θ — номинальный (табличный) угол для этого пика, δ_i — точность определения Θ'_i . Число неравенств (измеренных эмиссионных пиков) может быть и больше трех, что увеличит точность нахождения $\{\Delta y, \Delta z, \alpha\}_i$. Для решения данных неравенств диапазоны возможных значений Δy , Δz и α можно разбить на трехмерную сетку и решить их методом перебора (на современных компьютерах такие задачи решаются менее чем за секунду). После нахождения $\{\Delta y, \Delta z, \alpha\}$ для каждого КА их можно свести к нулю (выставить каждый КА точно на круг Роуланда) моторами модуля, на который крепится каждый

КА (рисунок А.8(в)). Данную процедуру нахождения $\{\Delta y, \Delta z, \alpha\}_i$ можно повторить несколько раз со все более мелкой сеткой для Δy , Δz и α для увеличения точности позиционирования кристаллов-анализаторов.

К сожалению, данная процедура настройки кристаллов-анализаторов относительно друг друга так и не была реализована на практике, поскольку в процессе настройки установки выяснилось, что КА имеют разброс по оптимальному радиусу фокусировки в пределах 5 мм. Для улучшения разрешающей способности прибора каждый КА был выставлен на оптимальный радиус, тем самым для них были установлены различные, постоянные, неустраняемые Δy . В конечном итоге было принято решение совмещать эмиссионные линии путем регулирования угла наклона кристалла-анализатора α в каждом измерении индивидуально.

Приложение Г

Пояснения к параметрам расчетов, приведенных в пункте 2.1.3

Wien2k

GGA: general gradient approximation (приближение обобщенного градиента) – функционал для учета обменно-корреляционной энергии электрона в окружающем его электронном газе, учитывающий как плотность газа $\rho(R)$ в данной точке, так и скорость ее изменения в пространстве $\nabla\rho(R)$. Данный функционал лучше описывает свойства систем, плотность электронного газа в которых существенно изменяется в пространстве.

RKmax: произведение радиуса R_{MT} наименьшей атомной сферы в рассчитываемой ячейке и наибольшего K -вектора (K_{max}) плоской волны, на которые раскладывается волновая функция. RKmax определяет, таким образом, размер базиса (число плоских волн), то есть его точность.

Сверхъячейка: массив атомов, состоящий из атомов представленных в элементарной ячейке данного соединения, и полученный путем размножения элементарной ячейки в направлении одного или нескольких векторов трансляций данного кристалла. Полученная таким образом сверхъячейка используется для расчета соединений с вакансиями, примесными атомами, атомным беспорядком, или для расчета атомов в возбужденном состоянии.

к-сетка: вычисление таких параметров, как, например, плотность заряда, происходит в конечном числе точек внутри зоны Бриллюэна, называемое к-сеткой. Последняя задается тройкой целых чисел (l,m,n) , которые определяют разбиение векторов обратной решетки $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ на отрезки, которые и создают 3-мерную сетку. В расчетах размер к-сетки постепенно увеличивается и подбирается таким образом, чтобы разница полных энергий ячейки, рассчитанных для сеток размером (l,m,n) и $(l+1,m+1,n+1)$ не превышала определенной, наперед заданной величины (лежащей, как правило, в интервале от 0,001 до 0,01 эВ).

FDMNES

Radius: радиус сферы, используемой для расчета плотности электронных состояний и спектров рентгеновского поглощения. Только атомы внутри сферы

принимаются во внимание в расчетах. Сфера центрирована относительно поглощающего атома.

Atom: позволяет задать исходное распределение электронов по орбиталям данного атома, которое, как правило, влияет на конечный результат расчетов.

SCF: self-consistent field (самосогласованное поле); при наличии этого ключевого слова во входном файле плотность электронных состояний будет рассчитана самосогласованно, в противном случае будет использована предложенная пакетом предполагаемая плотность состояний.

Green: при наличии этого ключевого слова во входном файле плотность электронных состояний будет рассчитана с помощью функций Грина (метод многократного рассеяния), в противном случае для расчета будет использован метод конечных разностей для решения уравнения Шредингера.

Excited: если данное ключевое слово присутствует во входном файле, возбужденный (поглотивший фотон) атом будет рассчитан с дыркой в соответствующем основном уровне.

E cut: определяет энергию, относительно рассчитанного пакетом уровня Ферми, ниже которой состояния считаются занятыми; используется в расчетах спектров поглощения.

Gamma hole: ширина основного уровня (в эВ), с которого происходит возбуждение электрона.

Gamma max: максимальная ширина (в эВ) конечного состояния при высоких (относительно уровня Ферми) энергиях возбужденного с основного уровня электрона.