Удмуртский государственный университет

На правах рукописи

## Ломова Наталья Валентиновна

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СПИНОВОГО МАГНИТНОГО МОМЕНТА АТОМОВ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Специальность 01.04.01. – "Приборы и методы экспериментальной физики"

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор И.Н. Шабанова

Ижевск-2007

## СОДЕРЖАНИЕ

	CTP.
ВВЕДЕНИЕ	5
<u>Глава1.</u> АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО И ТЕОРЕТИЧЕСКОГО	
ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	15
1.1 Фотоэмиссионные спектры внутренних уровней. Вторичная	
структура спектров и установление ее взаимосвязи со спиновым	
состоянием атомов металла.	15
1.1.1.Мультиплетное расщепление.	15
1.1.2. Природа расщепления в 3s фотоэмиссионных спектрах	
непроводящих соединений на основе Fe и Mn.	18
1.1.3. Рентгеноэлектронные спектры 3d-металлов.	29
1.1.4. Рентгеновские фотоэмиссионные спектры внутренних уровне	ŭ
соединений из переходных металлов.	33
1.1.5. Спин - поляризованное фотоэмиссионное исследование3s-	
внутренних уровней в Fe и Co	41
1.1.6. Магнитные моменты и рентгеновская фотоэлектронная	
спектроскопия расщеплений в Fe 3s - спектрах внутренних уровней	
материалов, содержащих Fe.	46
1.1.6.1. Магнитные моменты в соединениях Fe	48
1.1.7. Расщепление внутреннего уровня Fe-3s и локальное	
намагничивание в Fe <sub>2</sub> VAl.	51
<u>1.2. Магнетизм и электронная структура</u> .	55
1.3. Магнетизм в 3d - переходных металлах.	56
1.4. Магнитные свойства и магнитная структура сплавов на основе	
железа.	59
1.4.1. Магнитные моменты атомов Fe в инварных Fe-Ni сплавах	59
1.4.2. Происхождение инвар – эффекта в сплавах железо – никель.	62
1.4.3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры 3s-электронов и	
валентных полос железа, никеля и сплава Fe-Ni инварного состава.	64

	3
1.4.4. Антиферромагнитные сплавы ү - FeMn.	67
1.4.4.1. Магнитные свойства Fe - Mn.	67
1.4.4.2. Некоторые другие свойства сплавов ү - FeMn.	69
1.4.5. Ферромагнитные сплавы Fe-Co.	70
1.4.6. Магнитообъемные эффекты в инварных	
ү-(Ni <sub>0.9-x</sub> Fe <sub>x</sub> )Mn <sub>0.1</sub> сплавах.	71
<u>Глава2.</u> ПРИНЦИПЫ И ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА	
РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	76
2.1. Основные принципы метода РЭС и его возможности.	76
2.2. Электронные спектрометры	82
2.2.1. Рентгеноэлектронные магнитные спектрометры	82
2.2.1.1. Дополнительные приспособления в электронном магнитном	И
спектрометре.	90
2.3. Возможности метода по отношению к изучаемым образцам	93
2.4. Методика получения спектров	93
<u>Глава 3.</u> РАЗВИТИЕ МЕТОДА РЭС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ	
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 3d- ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	95
3.1 Синтез, структура и свойства инварных сплавов	95
3.2 Разработка методики получения спектров магнитных материал	<u>0B</u>
<u>при температурах ниже Т<sub>С</sub> и Т<sub>N</sub> и выше этих температур</u>	95
3.2.1 Приспособления для исследования образцов при повышении	
температуры	96
3.2.2 Приставка для механической чистки поверхности образцов	97
3.2.3 Выбор спектров внутренних уровней для определения парамен	пров,
непосредственно связанных с атомным магнитным моментом ат	омов
3d- элементов.	103
3.2.4 Выбор режимов съемки спектров	104
3.2.5 Методика идентификации рентгеноэлектронных спектров	
внутренних уровней.	105
3.3 Определение основных параметров рентгеноэлектронных спект	<u>ров</u>

эталонных 3d - переходных металлов (Mn, Fe, Co, Ni), связанных с	
атомным магнитным моментом.	105
3.4 Установление связи параметров мультиплетного расщепления 3	<u>8-</u>
<u>спектров d- металлов со спиновым магнитным моментом атомов</u>	
<u>металла в бинарных системах</u> .	109
3.5 Отработка методики изучения изменения атомного магнитного	
<u>момента на бинарном сплаве Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> методом РЭС</u>	111
<u>Глава 4</u> применение метода рэс для исследования магнитнь	IX
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 3d ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЦЕЛЬЮ	
ВЫЯВЛЕНИЯ СВЯЗИ ПАРАМЕТРОВ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРО	OB C
АТОМНЫМ МАГНИТНЫМ МОМЕНТОМ	118
<u>4.1 Сравнительное изучение системы Fe-Ni инварного (Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub>) и</u>	
<u>неинварного (Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>) составов.</u>	118
<u>4.2 Рентгеноэлектронное исследование инварных сплавов Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>,</u>	
<u>Со<sub>х</sub>(FeMn)<sub>1-х</sub> (x=0.3; x=0.7) на основе 3d- переходных металлов</u> .	127
<u>4.3. Сравнительное рентгеноэлектронное исследование систем ү-(Fe<sub>x</sub></u>	<u>Ni<sub>0.9-</sub></u>
<u>x) Mn<sub>0.1</sub> инварного и неинварного составов</u> .	136
4.4. Экспериментальное исследование электронной структуры жидк	ИХ
меди и никеля.	139
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	149
ЛИТЕРАТУРА	151

#### ВВЕДЕНИЕ

<u>Актуальность.</u> Магнитные материалы на основе железа являются предметом многочисленных исследований, т.к. обладают специфическими магнитными свойствами, изучение которых во многих случаях дает возможность получить новые сведения о микроструктуре реального твердого тела. Сплавы железа с ГЦК решеткой, которую удается зафиксировать путем легирования, представляют чрезвычайно важный материал для развития современной техники. Особый интерес представляют сплавы, обладающие аномалиями тепловых, электрических, магнитных и упругих свойств, получившие название инварных сплавов.

Применение магнитных материалов во многих случаях существенно важнейших областей влияет развитие таких техники, на как электромашиностроение, электронная техника, радиотехника, приборостроение, робототехника, вычислительная техника, автоматические устройства и системы управления, магнитная запись звуков чёрно-белых и цветных изображений и т. д. Разрабатываются новые технические устройства, основанные на магнитных свойствах материалов.

В последнее время развитие новых отраслей техники вызвало широкое применение сплавов с ГЦК решёткой на основе железа, обладающих особыми магнитными свойствами и уникальными характеристиками. Практическое значение этих материалов постоянно возрастает. Большое разнообразие магнитных свойств сплавов на основе железа обусловило их широкое распространение в технике. Становится все более ясно, что магнитные свойства материалов связаны с особенностями электронного строения и определяются электронной структурой.

Одной из основных характеристик магнитных материалов является величина атомного магнитного момента. Известные методы определения этой величины дают усредненное значение. Для материалов с однородной кристаллической структурой такие исследования являются информативными, но существуют структурно-неоднородные объекты, в которых атомы металла имеют различное ближнее окружение, химическую связь и могут отличаться величиной атомного магнитного момента. В этом случае значение усредненного магнитного момента дает лишь косвенную информацию.

Тем становится очевидной необходимость проведения самым детального исследования взаимосвязи электронной структуры И магнитных характеристик материалов основе 3dизменяющихся на переходных металлов при изменении температуры и состава с применением современных спектроскопических методов исследования структуры.

Фотоэлектронная спектроскопия - один из наиболее мощных методов изучения электронной структуры вещества, позволяющий измерять абсолютные значения энергии атомных уровней, однозначно определять их химические сдвиги, получать достоверные данные об изменении химической связи элементов и информацию о распределении плотности электронного состояния.

Метод, основанный на явлении внешнего фотоэффекта, непосредственно воспроизводит структуры электронных уровней в широком интервале энергий. Определение электронной структуры методом РЭС в поверхностном слое вещества (в котором заведомо известно, что оно однородно по составу и строению во всем объеме, включая поверхность) дает возможность получить информацию об электронной структуре объема. Глубина исследуемого слоя определяется средней длиной свободного пробега электронов и для металлов составляет десятки Å, а чувствительность метода составляет доли моноатомного слоя.

Метод РЭС может быть использован для изучения магнитных свойств металлических систем. Спектры внутренних уровней систем переходных металлов имеют сложную форму, обусловленную как особенностями электронной структуры, так и процессами, возникающими при образовании внутренней вакансии: мультиплетным расщеплением и shake- эффектами. Из параметров спектров можно получить информацию о магнитных характеристиках вещества, а именно об атомном магнитном моменте.

Интересным является проведение детального сравнительного исследования магнитных материалов в магнитоупорядоченном состоянии и в парамагнитном.

В лаборатории Электронной спектроскопии УдГУ совместно с ФТИ УрО PAH разработаны созданы первые И отечественные рентгеноэлектронные магнитные спектрометры с автоматизированной системой управления по основным параметрам не уступающие лучшим зарубежным спектрометрам (аппаратурное разрешение 0,1 эВ, светосила 0,1%). Преимущество электронного магнитного спектрометра по сравнению электростатическими спектрометрами заключается В постоянстве С светосилы и разрешающей способности вне зависимости от энергии электронов, высокой контрастности спектров. Особенно важным является конструктивное отделение энергоанализатора магнитного типа от вакуумной камеры спектрометра, что позволяет применять различные способы воздействия на образец в вакууме, непосредственно во время снятия спектров. Таким образом, механическая очистка или охлаждение образца не оказывают влияния на разрешение спектрометра.

В связи с изложенным цель работы состояла в следующем:

развитие метода РЭС для исследования электронной структуры, химической связи элементов, ближнего окружения атомов магнитных материалов на основе 3d- переходных металлов с аномальными свойствами при изменении температуры и состава для определения из спектров параметров, связанных с изменением спинового состояния и атомного магнитного момента. В соответствие с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Разработка методики изучения атомного магнитного момента методом РЭС:

a) развитие методики идентификации M3s - спектров (М - металл) исследуемых систем с использованием эталонных образцов Fe, Co, Ni, Mn и бинарных сплавов;

б) определение параметров рентгеноэлектронных спектров, коррелирующих с изменением атомного магнитного момента;

в) отработка методики выявления изменений атомного магнитного момента по рентгеноэлектронным спектрам на эталонной системе Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> по сравнению с чистыми металлами.

2. Разработка методики получения спектров исследуемых систем:

 а) создание приспособлений для нагрева и охлаждения образцов в сверхвысоком вакууме при исследовании сплавов в магнитоупорядоченном и парамагнитном состояниях;

б) создание приспособлений для очистки поверхности исследуемых систем в сверхвысоком вакууме при различных температурах;

в) выбор электронных спектров внутренних уровней, режимов их съемки для проведения исследований и методики разложения спектров.

3. Применение разработанной методики корреляции параметров электронной структуры с магнитными характеристиками к структурнонеоднородным сплавам на основе 3d-переходных металлов:

a) исследование изменения параметров рентгеноэлектронных спектров инварных сплавов Fe-Ni, Fe-Mn, Co-Fe-Mn, Fe-Ni-Mn в магнитоупорядоченном сотоянии и при переходе в парамагнитное состояние, приводящем к изменению ближнего окружения и спинового состояния атомов исследуемых систем; объяснение причин возникновения инварных аномалий;

г) исследование изменения параметров рентгеноэлектронных спектров, приводящих к переходу от упорядочения к расслоению в сплаве Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>;

д) изучение изменения атомного магнитного момента в металлах Ni,
Си в кристаллическом и жидком состояниях.

<u>Научная новизна работы</u> заключается в развитии метода РЭС для исследования магнитных материалов на основе 3d- переходных металлов, в том числе для сплавов с аномалией атомной структуры.

-На основании исследования эталонных систем 3d- металлов

определены параметры рентгеноэлектронных спектров, коррелирующие с магнитным моментом атомов металла и предложена модель изучения атомного магнитного момента на основе связи отношения интенсивностей максимумов мультиплетного расщепления, расстояния между максимумами в 3s-спектрах металлов и формы валентных полос со спиновым состоянием атомов.

-С помощью этой модели впервые:

1. Объяснено изменение атомных магнитных моментов металлов в сплаве Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> a) по сравнению с чистыми металлами; б) в зависимости от температуры, связанное с расслоением или упорядочением;

2. Получены закономерности формирования структуры рентгеноэлектронных спектров и изменения атомного магнитного момента в структурно-неоднородных системах на примере инварных сплавов и жидких металлов:

a) в инварных сплавах Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub>, Co<sub>x</sub>(FeMn)<sub>1-x</sub> (x=0.7; x=0.3), Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>, обнаружено два неэквивалентных состояния атомов железа в ГЦК- решетке, отличающихся магнитным моментом, что связано с наличием микрообластей с различным составом и ближним окружением компонентов;

б) при нагреве инварных сплавов до температуры перехода в парамагнитное состояние часть атомов железа из высокоспинового состояния переходит в низкоспиновое, за счет этого возникает аномально малое тепловое расширение;

в) сближение атомов меди и никеля в кластерах в жидком состоянии приводит к сильному перераспределению электронной плотности между атомами и появлению в атомах меди магнитного момента 3d –оболочки, а в никеле образованию двух видов кластеров с разными магнитными моментами.

#### Научная и практическая значимость работы.

1. Расширена область применения метода РЭС для изучения магнитных материалов на основе 3d- металлов с аномальной структурой.

2. На основе выявленных закономерностей формирования 3s-спектров и валентных полос в зависимости от изменения атомных магнитных моментов создана модель, объясняющая природу инварных аномалий сплавов при изменении состава, температуры.

3. Метод рентгеноэлектронной спектроскопии может быть использован для контроля над получением материалов в структурно-неоднородном состоянии по форме спектров, связанных с изменением атомного магнитного момента.

#### Положения, выносимые на защиту.

1. Разработка метода РЭС для исследования атомных магнитных моментов систем на основе 3d-металлов и создание модели, описывающей связь величины атомного магнитного момента с параметрами спектров 3sуровней и валентных полос.

2. Развитие метода РЭС для исследования спинового состояния атомов металлов в структурно-неоднородных материалах.

3. На основе разработанной модели корреляции параметров рентгеноэлектронных спектров 3s-уровней и валентных полос объяснение причин возникновения инварных аномалий в сплавах на основе железа.

4. Применение разработанной методики для сравнительного изучения изменения атомного магнитного момента в металлах Cu, Ni в кристаллическом и жидком состояниях, связанного с изменением атомной структуры.

<u>Апробация работы.</u> Материалы диссертации были доложены и обсуждены на 15 конференциях:

• XVI научная школа-семинар "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь", Ижевск, 1998;

• 3<sup>rd</sup> Russian-German seminar on electron and X-ray spectroscopy, Yekaterinburg, 1999;

• *IX Российская Университетско-академическая научно-практическая* конференция, Ижевск, 1999;

• Asia-Pacific Surface and Interface Analysis Conference, Beijing, China, 2000;

• 9<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA'2001, Avignon, France, 2001;

• Asia-Pacific Surface & Interface Analysis Conference, Tokyo, Japan, 2002;

• Школа-семинар молодых ученых ФТИ УрО РАН, Ижевск, 2003;

• 10<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA'03, Berlin, Germany, 2003;

• International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure ICESS-9, Uppsala, Sweden, 2003;

• European Vacuum Congress, Berlin, Germany, 2003;

• *IIX Междисциплинарный международный симпозиум «Фазовые* превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-8, Ростов-на-Дону, п.Лоо, 2005;

• International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure ICESS-10, Foz do Iguaci, Brazil, 2006;

• *IX Междисциплинарный международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-9, Ростов-на-Дону, п.Лоо, 2006;* 

• Конференция молодых ученых ФТИ УрО РАН, Ижевск, 2006

• XIX научная школа-семинар "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь", Ижевск, 2007

<u>Публикации.</u> По материалам диссертации опубликовано 8 статей и 15 тезисов.

<u>Структура и объем диссертации.</u> Диссертация состоит из вводной части, четырех глав и заключения.

### Основное содержание работы

#### ВВЕДЕНИЕ

В вводной части диссертации отмечается актуальность темы исследования, определена цель работы, сформулированы задачи, решаемые в

диссертации. Выделены основные результаты, показана их научная новизна, научная и практическая ценность, приводятся основные положения, защищаемые в работе, излагается структура диссертации.

#### <u>ПЕРВАЯ ГЛАВА</u>

В первой главе содержится обзор отечественной и зарубежной литературы, посвященный описанию магнитных материалов на основе 3d-металлов и существующие на сегодняшний день экспериментальные и теоретические исследования электронной и атомной структуры этих материалов. А также обоснованы цель и задачи настоящей работы.

#### ВТОРАЯ ГЛАВА

Во второй главе описываются основные принципы метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС), его возможности, преимущества и недостатки. Обосновывается выбор метода РЭС для исследования магнитных материалов.

#### <u>ТРЕТЬЯ ГЛАВА</u>

Третья глава посвящена развитию метода РЭС для исследования магнитных материалов основе 3dпереходных металлов на в магнитоупорядоченном состоянии и при переходе в парамагнитное состояние. Представлены технологические приставки для нагрева образца и эффективной очистки поверхности образца в вакууме. Разработана методика получения рентгеноэлектронных спектров, очистки поверхности образца. Обоснован выбор исследуемых рентгеноэлектронных спектров и режимов съемки. Также приводится методическая часть по обработке и расшифровке спектров.

#### <u>ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА</u>

В данной части диссертации с применением разработанных методик получения и обработки рентгеноэлектронных спектров магнитных материалов проведено систематическое исследование инварных сплавов на основе 3d- переходных металлов и жидких металлов Cu, Ni. Определены параметры рентгеноэлектронных 3s- спектров, непосредственно связанные со спиновым атомным магнитным моментом при изменении температуры, приводящей к изменению ближнего окружения и спинового состояния атомов исследуемых систем. На основе выявленных закономерностей полученные экспериментальные данные позволили создать модель, объясняющую существование инварных аномалий сплавов в зависимости от состава, температуры.

#### Основные выводы

- 1. Расширена область применения метода РЭС для исследований магнитных материалов на основе 3d- переходных металлов:
  - разработаны приспособления к рентгеноэлектронному магнитному спектрометру для нагрева, охлаждения и очистки исследуемых образцов в сверхвысоком вакууме для их исследования в магнитоупорядоченном и парамагнитном состояниях;
  - отработана методика идентификации спектров M3s (М- металл) исследуемых систем с использованием спектров эталонных образцов;
  - отработана методика разложения спектров на составляющие;
  - для эталонных образцов чистых металлов из параметров рентгеноэлектронных 3s- спектров определены значения атомных магнитных моментов, которые находятся в хорошем согласии с литературными данными;
  - для многочисленных систем найдена корреляция отношения интенсивностей 3s спектров с атомным магнитным моментом;
  - создана модель изучения атомного магнитного момента на основе связи отношения интенсивностей максимумов мультиплетного расщепления, расстояния между максимумами в 3s-спектрах металлов и формы валентных полос со спиновым состоянием атомов;
  - разработанная модель проверена на бинарном сплаве Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>, с её помощью объяснены тенденции изменения атомных магнитных моментов металлов в сплаве по сравнению с чистыми металлами
- 2. Применение разработанной методики к сложным магнитным системам в

структурно-неоднородном состоянии – инварным сплавам на основе 3dметаллов и кластерным системам (жидкие медь и никель) показало:

- в инварных сплавах Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub>, Co<sub>x</sub>(FeMn)<sub>1-x</sub> (x=0.7; x=0.3), Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>, обнаружено два неэквивалентных состояния атомов железа в ГЦКрешетке с высокоспиновым и низкоспиновым атомными магнитными моментами;
- при нагреве инварных сплавов часть атомов железа из высокоспинового состояния, имеющего большой атомный объем переходит в низкоспиновое с меньшим объемом, за счет этого возникает аномально малое тепловое расширение.
- сближение атомов меди и никеля в кластерах в жидком состоянии приводит к сильному перераспределению электронной плотности между атомами, за счет чего в меди появляется спиновый магнитный момент 3d –оболочки, а у никеля атомы в жидкости образуют два сорта группировок атомов (кластеров) с двумя значениями спинового магнитного момента.

## <u>Глава 1</u>. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО И ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

# 1.1. Фотоэмиссионные спектры внутренних уровней. Вторичная структура спектров и установление ее взаимосвязи со спиновым состоянием атомов металла.

Помимо основных в рентгеноэлектронных спектрах есть некоторые дополнительные максимумы, вызванные мультиплетным расщеплением, взаимодействием конфигураций или неупругими взаимодействиями фотоэлектрона. Исследование этих дополнительных линий облегчает идентификацию химических соединений и позволяет извлечь некоторую дополнительную информацию.

### 1.1.1. Мультиплетное расщепление.

Мультиплетное расщепление (также называемое обменным или электростатическим расщеплением) пиков остовных уровней может возникать, когда система имеет неспаренные электроны на валентных уровнях [1,2]. В качестве примера рассматривается случай 3s-электрона в ионе  $Mn^{2+}$ . В основном состоянии все пять 3d- электронов неспарены и имеют параллельные спины (это обозначается <sup>6</sup>S). После испускания 3sэлектрона появляется еще один неспаренный электрон. Если спин этого электрона параллелен спинам 3d-электронов (конечное состояние <sup>7</sup>S), то может иметь место обменное взаимодействие, приводящее к более низкой энергии, чем в случае антипараллельных спинов (конечное состояние <sup>5</sup>S). Таким образом, остовный уровень будет представлять собой дублет, и расстояние между этими пиками есть энергия обменного взаимодействия [1]:  $E = (2S+1)K_{3s3d}$ , (1.1)

где S-суммарный спин неспаренных электронов на валентных уровнях (5/2 в рассматриваемом случае), а K<sub>3s3d</sub> –обменный интеграл (3s-3d).

Отношение интенсивностей этих двух пиков равно

$$\frac{I(S+1/2)}{I(S-1/2)} = \frac{S+1}{S}$$
(1.2)

Для 3s-электрона в  $Mn^{2+}$  это отношение равно (5/2+1)/5/2 или 1,4 и E, как было рассчитано, приблизительно равно 13 эВ. В реальном случае молекулы  $MnF_2$  отношение интенсивностей приблизительно равно 1,8, а расщепление  $\approx 6,5$  эВ [3]. Это расхождение обусловлено эффектами релаксации и конфигурационного взаимодействия, которые усложняют описанную выше простую модель [1]. Однако данные по соединениям хрома, представленные на рис. 1.1, иллюстрируют тот факт, что эта модель правильно предсказывает тенденцию изменений спинового состояния.

Мультиплетное расщепление уровней, отличных от s-уровня, является более сложным из-за дополнительного запутывания ситуации связью с орбитальным угловым моментом. Так, в Mn<sup>2+</sup> 3р-уровень расщепляется на четыре уровня [1]. Мультиплетное расщепление проявляется наиболее сильно, когда оба участвующих уровня образуются в одной и той же оболочке (как в случае 3s, 3p-3d), однако эти эффекты в переходных металлах невелики из-за 2p-3d-взаимодействия. Хорошим примером служит кобальт, который может находиться в разнообразных спиновых состояниях. Мультиплетное расщепление вызывает уширение (с асимметрией) как 2p<sub>1/2</sub>, так и 2р<sub>3/2</sub> –пика, что приводит к кажущемуся изменению расстояния между максимумами ПИКОВ. В табл. 1.1 приведено несколько примеров, показывающих, что дублетное расщепление можно использовать для диагностики [4]. Были опубликованы данные по аналогичным изменениям расстояний между максимумами пиков в случае соединений хрома [1].



Рис.1.1 Мультиплетное расщепление 3s-пика соединений хрома:  $Cr(CO)_6$  является диамагнетиком (нет неспаренных электронов);  $Cr(C_5H_5)_2$  имеет два неспаренных электрона на уровне  $e_{2g}$ ;  $Cr(hfa)_3$  имеет три неспаренных электрона на уровне  $t_{2g}$  (hfa=CF<sub>3</sub>COCHCOCF<sub>3</sub>).

Таблица 1.1. Изменение 2р-спин-орбитального расщепления для спинового состояния в комплексных соединениях Со [5].

	Эн	ергия свя		
	Co 2p <sub>1/2</sub>	Co 2p <sub>3/2</sub>	$2p_{1/2}$ - $2p_{3/2}$	Неспаренные
				электроны
$Co(acac)_2$	800,2	784,2	16,0	3
$Co(acac)_3$	799,0	784,0	15,0	0
$(\operatorname{Pet}_2\operatorname{Ph})_2\operatorname{Co}(\operatorname{C}_6\operatorname{Cl}_5)_2$	797,4	782,1	15,3	1
(Pet <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> Co (2-метил-1-	797,0	781,5	15,5	1
нафтил) <sub>2</sub>				

Мультиплетное расщепление велико для 4s-уровней редкоземельных металлов (неспаренные электроны на валентных 4f-уровнях) и его можно также наблюдать в спектрах органических радикалов, у которых свободный электрон относительно локализован.

# 1.1.2. Природа расщепления в 3s фотоэмиссионных спектрах непроводящих соединений на основе Fe и Mn.

При исследовании электронной структуры вещества большую роль играет электронная спектроскопия. Так, электронные спектры валентных полос металлов позволяют получить ценные сведения о плотности состояний электронов в полосе и судить о важных свойствах металлов. Однако при ионизации атомов переходных металлов рентгеновскими фотонами существенное влияние на структуру электронных спектров оказывает не только плотность состояний электронов в полосе и величина сечений ионизации этих состояний, но и мультиплетные эффекты в конечном возбужденном состоянии. Поэтому для получения кривой плотности состояний ПО рентгеноэлектронным спектрам необходимо выделить элементы тонкой структуры, связанные с этими эффектами.

Важность исследования влияния мультиплетных эффектов на структуру рентгеноэлектронных спектров вызывается также и тем, что для спектров молекул и молекулярных кристаллов, а также внутренних уровней определяющими являются твердотельные эффекты, металлов не a мультиплетные.

Мультиплетное расщепление давно известно как важный вторичный фотоэмиссии магнитных материалов [5,6]. Многие процесс В ОТ теоретические и экспериментальные исследования были сконцентрированы [7-11]. соединениях Были выполнены на высоко ионных также экспериментальные исследования металлов [12,13], и они показали, что мультиплетное расщепление играет в важную роль выведении локализованных моментов на атомах металлов. Это дополняет нейтронную дифракцию и представляет особый интерес, поскольку Фадли и Ширли [12]

показали (для железа), что момент в ESCA (<u>электронная спектроскопия для</u> <u>химического анализа</u>) мультиплетном расщеплении действительно локальный, и не находится под влиянием дальнего магнитного порядка.

Такие исследования 3d металлов также показывают, что мультиплетное расщепление в металлах можно точно отличать от расщепления ионных соединений, содержащих ионы тех же металлов (c известными интегральными моментами). Это должно быть пригодным для металлических сплавов, чья магнитная природа представляет значительную важность, но никогда не проверялась на ESCA 3s расщепления в таких материалах. Металлические бориды железа, FeB и Fe<sub>2</sub>B, представляют собой благоприятную систему для исследования, потому что ОНИ были охарактеризованы подробно с помощью электронной спектроскопии [14], и потому что подробное электронное распределение было вычислено. В статье [14] авторы исследуют рентген-фотоэмиссию ESCA 3s мультиплетных расщеплений Fe боридов железа и их сравнение с железом FeF<sub>2</sub> и FeF<sub>3</sub>.

Зѕ внутренние уровни моноборидов железа и субборидов железа и металла железа показаны на рис. 1.2 [14]. Спектры выровнены по «исходным» пикам или пикам с низкой энергией связи, где относительная энергия связи произвольно установлена на нуль. Спектры показывают отчетливые (хотя и с не очень хорошим разрешением) сателлиты мультиплетного расщепления на стороне высокой энергии связи и интенсивности этих сателлитов в железе, FeB и Fe<sub>2</sub>B явно различаются. Спектр железа подобен тому, что был представлен ранее [12], хотя статистика счета лучше. Авторы [14] подчеркивают, что эти сателлиты не есть результат примеси, поскольку 2р пики Fe в этих образцах, которые уже и лучше разделены, не показывают признака эффектов примеси.



Рис.1.2 Fe3s внутренние уровни: Fe (a), Fe<sub>2</sub>B (b), FeB (c) [14]

Fe 3s спектры [14] были проанализированы при допущении, что каждый спектр содержит только один сателлит, поскольку нет свидетельств в отношении неоднородных моментов боридов железа. В работе сделана попытка калибровать мультиплетное расщепление в Fe3s спектре на основе 3s расщеплений фторидов железа (FeF<sub>2</sub> и FeF<sub>3</sub>) по методу Ковальчика [10]. Этот метод основан на формализме уравнения Ван Влека, мультиплетное расщепление пропорционально локализованному моменту.

$$\Delta E_{ns}^{\nu\nu} = \frac{[(2S_i)+1]}{(2l+1)} G_{(ns,nl)}^l$$
(1.3),

где G<sup>1</sup><sub>ns,nl</sub> обменный интеграл Слейтера, а 1=2 для незаполненной d оболочки.

Это уравнение дает линейную корреляцию между мультиплетным расщеплением ( $\Delta E^{vv}_{ns}$ ) и локальными моментами (2S<sub>i</sub>) в системах с общими атомами, при условии, что G<sup>1</sup><sub>ns,nl</sub>, интеграл атомного обмена, и эффекты электронной корреляции остаются постоянными (2l+1 = 5 для 3d переходных металлов). Преимущества фторидов железа для такого приближения были перечислены ранее [10]: они относительно инертны; у них большое мультиплетное расщепление, которое в силу этого можно точно определить; и поскольку системы высоко ионные, на железе хорошо определяются моменты. Эти расщепления хорошо согласуются с работами [8, 12]. Результаты приближения хорошо согласовались с Ковальчиком, и в работе [14] построена прямая линия, основанная на точках для FeF<sub>2</sub> и FeF<sub>3</sub>.

Размещение экспериментального расщепления для металла железо (4,5 эВ) на этой линии дает локальный момент 2,3  $\mu_B$ , который хорошо согласуется с известным значением [15]. Этот метод калибровки по фторидам является достоверным для железа и показывает почти постоянный  $G^2_{(3s,3d)}$  для атома железа в Fe, FeF<sub>2</sub> и FeF<sub>3</sub>. На этой основе локальные моменты по железу в FeB и Fe<sub>2</sub>B могут быть получены непосредственно из их 3s мультиплетных расщеплений.

Использование этой калибровки для FeB и Fe<sub>2</sub>B, расщепления которых

-4,3 и 4,7 эВ, соответственно, дает 2S<sub>i</sub> значения 2,1 и 2,6 µ<sub>B</sub>, соответственно [14]. Эти значения намного выше, чем локальные моменты, выведенные на основе нейтронной дифракции [16], т.е. 0,95 µ<sub>B</sub> для FeB и 1,62 µ<sub>B</sub> для Fe<sub>2</sub>B, хотя результаты [14] показывают ту же тенденцию. Если бы надо было придерживаться калибровки по фторидам, то моменты этих величин дали бы расщепления только 3,45 и 3,95 эB, соответственно.

Во-первых, существует возможность [10] неправильных результатов в экспериментах по нейтронной дифракции [16], если в железе имеется более одного локального момента. Из-за того, что измерение длится ~  $10^{-12}$  сек (примерно порядок величины времени флуктуаций моментов) в этом случае, может возникнуть явный усредненный момент. В ESCA этого быть не может, поскольку ESCA длится только  $10^{-15}$  сек, так что мультиплетные моменты произведут более одной сателлитной линии Fe 3s внутреннего уровня.

Сателлиты с высокой энергией связи боридов железа (рис.1.2) действительно очень широкие, но не шире, чем в металле железе, который, как известно, имеет единственный локальный момент [14]. Вот поэтому нет свидетельства наличия дополнительных моментов в боридах железа и нет причины сомневаться в данных нейтронной дифракции.

Во-вторых, в [14] исследуют надежность данных ESCA. Было показано посредством измерения соотношений площадей пиков ESCA, что поверхности боридов железа были в сущности стехиометрическими, хотя были обнаружены малые количества примесей углерода и кислорода. Однако, очевидно, что это не влияет на Fe 3s пики из-за отсутствия особенностей, связанных с примесями на Fe 2p пиках (которые относительно узкие и хорошо разделены).

В-третьих, точность спектральной подгонки можно оценить посредством рассмотрения некоторых параметров двух эмпирически подогнанных пиков, а именно ширины, асимметрий и относительных интенсивностей. Действительно, только асимметрия пика является достаточно бесспорной для использования в данном контексте [14]. Для металлов с незаполненными валентными оболочками было установлено [17,18], что асимметричные пики внутренних уровней получают из-за взаимодействия нескольких тел валентный электрон-дырка внутреннего уровня. Это же наблюдали и для других внутренних уровней Fe, Fe<sub>2</sub>B и FeB [14]. Два пика, подобранные к Fe 3s дуплету должны быть поэтому асимметричными, и поскольку этот эффект возникает из-за взаимодействия электрон – дырка внутреннего уровня, асимметричы обоих пиков должны быть одинаковыми не зависимо от спинов конечных состояний [14].

Из вышесказанного следует то, что различия между локальными моментами на Fe, полученными нейтронной дифракцией, и теми, что наблюдаются в данных мультиплетных расщеплений не указывают на какиелибо проблемы ни в одном из методов. Скорее [14], разница возникает в нарушении метода калибровки спина для боридов железа.

Особенности ESCA мультиплетного расщепления возникают из-за обменных взаимодействий между неспаренным спином на фото-дырке внутреннего уровня и неспаренными электронами в валентной зоне, которые приводят к тому, что высоко-спиновое состояние оказывается на уровне высокой энергии (низкая энергия связи) из-за сниженного кулоновского отталкивания в параллельном спиновом состоянии [14]. Корреляция валентных электронов с неспаренными электронами внутреннего уровня также возникнет, поднимая уровень энергии (снижая энергию связи) низкоспинового состояния, в то время как высоко-спиновое состояние остается неизменным, потому что его электроны (с параллельными спинами) по сути хорошо скореллированы. Этот эффект корреляции был найден во многих исследованиях ионных систем и он часто снижает мультиплетное расщепление в два раза, как следует из оценки по Ван-Влеку [7,12]. Последние вычисления [19] показывают весьма отчетливо, что электронная корреляция должна быть включена для получения согласования С экспериментальными 3s расщеплениями 3d-ионов. В металлах значительное движение электронов в направлении дырки внутреннего уровня будет возникать во время фотоэмиссии из-за высокой металлической поляризуемости. Возникнет нормальная релаксация, которая повлияет на оба спиновых состояния в равной мере.

ESCA Fe3s внутренние уровни железа, моноборида железа и субборида железа показали [14] присутствие сателлитов из-за мультиплетного расщепления, в соответствии с этим, соединения имеют локальные моменты на железе из-за своей ферромагнитной природы. Однако величины мультиплентных расщеплений для боридов железа (и металла железа) не могут быть калиброваны посредством ионных фторидов железа (в которых локализованные моменты хорошо определены), они больше, чем ожидается. Это было объяснено работой «низко-спиновой корреляции» в боридах [14], вызываемой движущимися d электронами в металлах, это новый подход к мультиплетному расщеплению. Вдохновляющее подтверждение этого эффекта было дано линейной корреляцией между ΔE<sub>HCK</sub> (эффект на экспериментальном расщеплении) и числом вовлеченных электронов как для боридов железа, так и для элементов Fe, Co и Mn.

Из-за важности зонных d-электронов BO многих металлах, предположено [14], что мультиплетное расщепление в металлах и сплавах не просто расщеплениями целом быть объяснено может в В ионных соединениях, в которых низко-спиновая корреляция не возникает. Однако, этот новый подход может быть весьма полезен при изучении магнитных свойств металлов и сплавов на основе фотоэмиссионных сателлитов мультиплетных расщеплений [14].

Сателлитные структуры в фотоэмиссионных спектрах 3s внутренних уровней соединений Mn и Fe привлекали к себе огромное внимание [7, 12,20-25] и были предметом разногласий на протяжении некоторого времени. Основная концепция, лежащая в основе 3s фотоэмиссии- это теорема Ван Влека, в которой утверждается, что конфигурация sl<sup>n</sup>, получаемая при удалении одного s электрона из s<sup>2</sup>l<sup>n</sup> конфигурации при общем спине S (>0), имеет два мультиплетных члена спина S±1/2 при отделении энергии (см.

уравнение (1.3))

Оценку  $\Delta E$  с помощью значения конечного состояния  $G^{l}(s,l)$  иногда называют теорией мультиплет – дырка. Эта простая атомная интерпретация весьма привлекательна в том плане, что экспериментально определенное разделение пика может быть использовано для определения магнитного момента из-за спинов неспаренного 3d электрона в твердом теле [26]. Однако некоторые расхождения между этой теорией и экспериментом были замечены, как то, что измеренное разделение обычно меньше на фактор 2 по сравнению с тем, которое предсказывается расчетами интеграла обмена свободных атомов и то, что соотношение интенсивностей отклоняется от соотношения мультиплетности [7, 10]. Багус, Фримен и Сасаки [20] включили эффект корреляции внутри оболочки в простую мультиплетную  $3s3d^{n} \rightarrow 3p^{2}3d^{n+1}$ рассмотрев такие возбуждения как теорию, или  $3s3d^{n} \rightarrow 3s3p^{2}3d^{n+2}$  в 3s фотоэмиссионном конечном состоянии. Таким образом, они смогли получить гораздо лучшее согласование между теорией и экспериментом и ясно показали, каким образом эффект корреляции внутри оболочки в конечном состоянии снижает как энергию распределения, так и соотношение интенсивностей основного и сателлитного пиков в MnF<sub>2</sub>. Эта  $Mn^{2+}$ . интерпретация ограничивалась только подобные не многоконфигурационные Хартри-Фок расчеты были выполнены [11] для Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, .....Ni<sup>2+</sup>. Кажется, общепринят тот факт, что эта корреляция внутри оболочки вызывает уменьшение наблюдаемых расщеплений энергий. Для многих фторидов и оксидов переходных металлов, 3s расщепление близко к половине значения в теории мультиплет-дырка [27]. Такое понимание позволило предложить даже калибровочную кривую для Mn и Fe соединений, и эта кривая была использована для «определения» локального магнитного момента нескольких Fe интерметаллических соединений [14, 28].

Однако, эта интерпретация не является полной в том, что она не полностью учитывает эффект экранирования внутреннего уровня в конечном состоянии фотоэмиссии. Интерпретация спектров внутренних 3s уровней, учитывающая эффект экранирования конечного состояния, впервые была предложена Виллом и Поликасом [21]. Они предположили на основе своих атомных расчетов, что основной пик в спектрах 3s внутренних уровней соответствует «локально экранированному» состоянию с одним лишним 3d электроном. Поэтому, они утверждали, что 3s расщепление в основном определяется обменным взаимодействием в 3d<sup>n+1</sup> конфигурации, а не в 3d<sup>n</sup> конфигурации основного состояния. Эта модель локального экранирования для 3s дырок внутреннего уровня, тем не менее, имеет некоторые разногласия. Величина 3s расщепления как функция числа d электронов, кажется, благоприятствует конфигурации 3d<sup>n</sup> [29] конечного состояния, и эксперимент по Mn<sup>5</sup> в газовой фазе показывает спектры Mn3s и 3р очень похожие на спектры MnF<sub>2</sub> и MnO. Дифрактограммы спин-поляризованной дифракции фотоэлектронной также, кажется согласуются С «неэкранированными» 3s конечными состояниями [22]. Этот вопрос экранирования вместе с последним исследованием [24], касательно показавшим плохую корреляцию между Fe3s расщеплениями и магнитными моментами во многих Fe соединениях, ставит под сомнение оригинальную интерпретацию сателлитов обмен-расщепления.

Таким образом, авторы [26] поставили вопрос, который крайне важен истинного понимания 3s спектров: насколько важным является ЛЛЯ экранирование конечного состояния для спектров 3s внутренних уровней? Ответ на этот вопрос устранит разногласия относительно возникновения сателлитов и их значимость для локальных магнитных моментов в непроводящих соединениях на основе 3d переходных металлов. В [26] авторы пытались ответить на этот вопрос с помощью систематического исследования серии Mn и Fe дигалогенидов MnF<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, MnBr<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeBr<sub>2</sub> и монооксидов MnO и FeO. Эффект экранирования конечного В состояния спектрах внутренних уровней сильно зависит OT электроотрицательности аниона [30-32]. Однако, многие исследования ограничены в том [7, 21-23, 29], что рассматривают сильно ионные

соединения, такие как фториды и оксиды. Исследуя хлориды и бромиды авторы [26] смогли дополнить эти данные (рис.1.3, 1.4.). Авторы [26] расшифровали 3s спектры внутренних уровней для двугалогенидов и монооксидов на основе Mn и Fe в системе посредством объединения обменного взаимодействия, эффекта корреляции внутри оболочки и механизма экранирования конечного состояния. Они смогли сделать это в согласовании с интерпретацией 2р спектров. Для MnF<sub>2</sub> и FeF<sub>2</sub> 3s расщепление энергий определяются в основном обменным взаимодействием между 3s дыркой и локализованными 3d электронами в основном состоянии. Однако, по мере уменьшения электроотрицательности лиганда, сателлиты переноса заряда приобретают важное значение, и пики в 3s спектрах теряют свою чистоту спиновых состояний. В этом случае, наблюдаемое расщепление энергии не отражает магнитный момент ни в «неэкранированном» (3d<sup>n</sup>), ни также в «экранированном»  $(3d^{n+1})$  состояниях и должно интерпретироваться с полным учетом эффекта корреляции внутри оболочки и механизма переноса заряда. Эти эффекты препятствуют простой интерпретации 3s спектров. Значение и тенденции расщеплений энергии 3s, наблюдаемое по мере становления соединения все более ковалентным, объясняются разным количеством экранирования в зависимости от спина конечного состояния фотоэмиссии. И это делает наблюдаемое расщепление пиков меньше, чем ожидается из простой теоремы Ван Влека [26].



(itin free transmission of the second secon

Рис. 1.3. Рентгеноэлектронные 3s спектры Мп двугалогенидов.

Рис.1.4. Рентгеноэлектронные 3s спектры Fe двугалогенидов.

#### 1.1.3. Рентгеноэлектронные спектры 3d-металлов.

Различия В условиях эксперимента при исследовании рентгеноэлектронных спектров переходных металлов часто приводят к противоречиям в результатах разных авторов. В работе [33] исследованы электронные большинства переходных Спектры спектры металлов. валентных электронов сопоставлены с результатами зонных расчетов и данными других исследователей. Из анализа параметров спектров остовных электронов в работе получена дополнительная информация о зарядовом и магнитном состояниях атомов переходных металлов. На рис. 1.5. показаны экспериментальные спектры валентных зон 3d-металлов и их плотности состояний. Хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных спектров авторы [33] наблюдают для элементов середины и конца переходных серий. На рис. 1.6. представлены спектры 3s электронов металлов первого переходного ряда. Видно [33], что начиная с хрома расщепление становится заметным. Вычисленные значения атомного магнитного момента и внутриатомного обменного интеграла приведены в 1.2. таблице Эти близки магнитные параметры к известным экспериментальным значениям. Как следует из табл. 1.2 наибольший в 3dпериоде локальный магнитный момент имеют атомы марганца.

Мультиплетная структура электронных спектров Зs-оболочки вызвана кулоновским 3s — 3d-взаимодействием [34]. При ионизации 3s-оболочки атомов элементов группы железа проявляется простая структура мультиплета  $3s^{1}3d^{N}$ . Образуются два терма — <sup>n</sup>L и <sup>*n+2</sup>L (n*— число неспаренных 3d-электронов) с энергетическим зазором (n+1)G<sup>2</sup>(3s3d)/5, причем терм <sup>n</sup>L появляется с относительной вероятностью n, a <sup>*n+2*</sup>L — с *n* + 2. На рис.1.7 сопоставлены рассчитанные структуры и экспериментальные формы электронных спектров 3s-уровня различных соединений марганца и железа [12].</sup>

Большая энергетическая протяженность рассчитанного мультиплета и завышенные интенсивности компонентов с большей энергией связи вызваны

взаимодействием конфигураций  $3s^{1}3p^{6}3d^{N}u \ 3s^{2}3p^{4}3d^{N+1}$  [19]. Авторы [34] заметили, что несмотря на то, что в работе [20] учтено взаимодействие более 200 конфигураций, расщепление для MnO в теории завышено в 1,43 раза.

В работе [35] рассмотрено мультиплетное расщепление конфигураций <u>3s</u>3d<sup>N</sup> переходных элементов группы железа, а также оценено влияние на это расщепление дипольной поляризации 3р-, 3d-оболочек и делокализации 3dэлектронов, обусловленной влиянием окружения. Результаты расчета спектров представлены на рис.1.8.





Рис.1.5. РФ спектры валентных зон и кривые плотности состояний N(E) 3d-металлов [33].

Рис. 1.6. РФ спектры 3s-уровня металлов первого переходного периода

Таблица 1.2.

Значення атомного магнитного момента  $M_s$ и внутриатомного обменного интеграла J для 3*d*-металлов, вычисленные по расщеплению 3*s*-спектров

Характери- стики	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
<i>Ms</i> , μ <sub>B</sub>	1,0	2,3	2,1	1,5	0,8
<i>J</i> , эB	2,1	1,7	2,2	2,0	2,1



Рис.1.7. Сравнение рассчитанной структуры и экспериментальной формы электронного спектра 3s- оболочки марганца и железа в соединениях.



Рис.1.8. Теоретические электронные спектры 3s-уровней Ca (1), Sc (2), Ti (3), V (4), Cr (5), Mn (6), Fe (7), Co (8), Ni (9), Cu (10). Штриховые линии – положение термов <sup>n</sup>L и <sup>n+2</sup>L в одноконфигурационном приближении. Нуль энергии соответствует разности полных энергий конфигураций W(3s) и W(0).

# 1.1.4. Рентгеновские фотоэмиссионные спектры внутренних уровней соединений из переходных металлов.

В работе [36] проведено теоретическое исследование рентгеновских фотоэмиссионных спектров (РЭС), снятых с 2p и 3s внутренних уровней переходных металлов в созданных в последнее время соединениях переходных металлов на основании MX<sub>6</sub> кластерной модели (M=Mn~Ni; Х=галоген или кислород). Особое внимание авторы обращают на взаимодействие между эффектами внутриатомного мультиплетного сцепления и ковалентного смешивания. Системное изменение 2p-РЭС и 3s-РЭС при переходе от соединений Ni к соединениям Mn или от фторидов к бромидам, в основном, приписывают энергии переноса заряда от Х к М иону.

Спектры возбуждения внутренних уровней в атомах, молекулах и твердых телах, такие как рентгеновские фотоэмиссионные спектры (РФЭС) и рентгеновские спектры фотопоглощения (РСФ), обеспечивают информацией об их электронных состояниях [36]. Дырка на внутреннем уровне, созданная падающим фотоном, сильно возмущает электронные состояния валентных электронов. Другими словами, дырка на внутреннем уровне действует как тестовый заряд для изучения реагирования валентных электронов. Кулоновское взаимодействие между дыркой внутреннего уровня И валентными электронами зачастую достаточно сильное, чтобы вызвать перераспределение электронов. Важность внутриатомного перераспределения электронов подчеркивается особо для случая более мелких возбуждений на внутреннем уровне. Перераспределение может происходить как в рамках одной электронной конфигурации, так и между многими электронными конфигурациями. Для удобства первое взаимодействие обозначают как мультиплетное взаимодействие, a второе конфигурационное как взаимодействие. Простой пример мультиплетного взаимодействия – это 3s-РЭС в атомах переходных металлов, где наблюдаются два интенсивных пика [8,12]. Соответствующими конечными состояниями являются  $3s^{1}3p^{6}3d^{n}(^{2S+2}L)$ и 3s<sup>1</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>n</sup>(<sup>2S</sup>L) состояния в порядке увеличения энергии связи, где S и L

обозначают 3d общие спиновые и орбитальные угловые моменты количества движения, соответственно.

Эффекты конфигурационных взаимодействий (КВ) между  $3s^{1}3p^{6}3d^{n}$  и  $3s^{1}3p^{6}3d^{n+1}$  электронными конфигурациями на 3s- РЭС широко исследовались для Mn~Ni [11,20]. Вычисленные 3s-РЭС для двухвалентных ионов переходных металлов показаны на рис.1.9, 1.10. Экспериментальный спектр для Mn атома так же показан на рис.1.9. Обнаружено, что результат воспроизводит экспериментальный спектр достаточно хорошо (обращают внимание на то, что 3s-РЭС для Mn<sup>0+</sup>почти такой же, что и для Mn<sup>2+</sup>, показанный на рис.1.9). Обменное расщепление  $3s^{1}3p^{6}3d^{5}$  состояний в ионе Mn<sup>2+</sup> снижается почти до 47% от (6/5)G<sup>2</sup> (3s,3d), в то время как обменное расщепление  $3s^{1}3p^{6}3d^{9}$  состояний в Cu<sup>2+</sup> составляет около 63% от (2/5) G<sup>2</sup>(3s, 3d). Интенсивности сателлитов КВ становятся сильными при переходе от иона Cu<sup>2+</sup> к Mn<sup>2+</sup>[36].

На рис.1.10(а) -1.10(d) сателлитные пики КВ даны в увеличенном виде на вставке.

На рис. 1.11(а) -1.11(с) и рис.1.12(а)-1.12(с) показаны вычисленные в [36] 3s- РЭС для Ni и Co дигалогенидов, на рисунках также приведены экспериментальные спектры. Эти спектры вычислены с помощью конфигураций d<sup>n</sup>, d<sup>n+1</sup>L и d<sup>n+2</sup>L<sup>2</sup>. Поскольку энергия  $3s^{1}3p^{6}3d^{10}L^{2}$  слишком высока в NiF<sub>2</sub>, то нет пика соответствующего  $3s^{1}3p^{6}3d^{10}L^{2}$  конечному состоянию. Структура сателлитов конфигурационных взаимодействий (KB) NiF<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> и NiBr<sub>2</sub> сильно напоминают те, что в ионе Ni<sup>2+</sup>, за исключением того, что каждый пик в первом случае несколько шире, чем во втором.



Рис.1.9. Теоретический и экспериментальный Mn3s РЭС спектры для атома Mn.



Рис.1.10. Теоретические 3s-РЭС спектры для двухвалентных ионов переходных металлов.  $Cu^{2+}$  (a),  $Ni^{2+}$  (b),  $Co^{2+}$  (c),  $Fe^{2+}$  (d)



Рис.1.11. Теоретические и эксперименталь-ные Ni3s- РЭС спектры для: NiF<sub>2</sub> (a), NiCl<sub>2</sub> (b) и NiBr<sub>2</sub> (c)



Рис.1.13. Теоретические и экспериментальные Fe3s-PЭC спектры для:  $FeF_2$  (a),  $FeCl_2$  (b)  $FeBr_2$  (c)



Рис.1.12. Теоретические и экспериментальные Co3s - РЭС спектры для:CoF<sub>2</sub> (a), CoCl<sub>2</sub> (b) и CoBr<sub>2</sub> (c)



Рис.1.14. Теоретические и экспериментальные Mn3s-PЭC спектры для:  $MnF_2$  (a),  $MnCl_2$  (b)  $MnBr_2$  (c)
В дигалогенидах Со конфигурация с самой низкой энергией в конечном  $3s^{1}3p^{6}3d^{8}L$ . Ее обменное расщепление (~5 ЭТО состоянии \_ эВ) приблизительно соответствует разделению энергии между основным пиком и  $3s^{1}3p^{6}3d^{7}$  c другой стороны, состояния обменным сателлитом. С расщеплением, в основном делают вклад в первый и второй сателлиты. В CoCl<sub>2</sub> и CoBr<sub>2</sub> конечные состояния 3s<sup>1</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>9</sup>L также делают вклад в первый сателлит. Вот почему характер первого сателлита очень сложный. Число пиков сателлита конфигурационного взаимодействия в CoF<sub>2</sub> такое же, как и в ионе Co<sup>2+</sup>, хотя спектральная ширина каждого пика намного больше в первом случае. При переходе от фторидов к бромидам спектральная форма каждого пика значительно изменяется, и при -35 В на рис 3 пик расщепляется на два пика.

На рис. 1.13(a)-1.11(c) и 1.14(a)-1.12(c), соответственно, показаны 3s – РЭС для Fe и Mn- соединений с конфигурациями d<sup>n</sup> и d<sup>n+1</sup>L [36]. По сравнению с 3s- РЭС в системах Co или Ni, спектральное расщепление настолько велико, что основной пик и сателлит четко разделены в системах Fe и Mn. Обнаружено, что ширина первого сателлита в соединениях Mn несколько больше, чем в атоме Mn, что, как показывают результаты [36] возникает из-за эффектов смешивания. Что касается MnBr<sub>2</sub> и FeBr<sub>2</sub>, 3s-РЭС является таким «загрязненным» структурными потерями от Br 3d пика, что авторы [36] не смогли сделать количественный анализ. В FeCl<sub>2</sub> и MnCl<sub>2</sub> есть второй сателлит. Основной пик и первый сателлит соответствуют паре обмен-расщепление, возникающей из состояния связи между  $3s^13p^63d^n$  и  $3s^13p^63d^{n+1}L$  конфигурациями. Антисвязующие состояния обменногорасщепления делают вклад в первый и второй сателлиты.

На основе наблюдаемых спектров авторы [36] вычислили обменное расщепление в Fe3s PЭC до ~6 (6.0) эВ в FeF<sub>2</sub>, ~5.3 (5.6) эВ в FeCl<sub>2</sub> и ~ 4.5(4.2) эВ в FeBr<sub>2</sub> (значения в скобках из [8]); в Mn 3s- РЭC: ~6.4 (6.3) эВ в MnF<sub>2</sub>, ~6.1(6.0) эВ в MnCl<sub>2</sub> и ~5.3(4.8) эВ в MnBr<sub>2</sub>.

В случае 3s-РЭС обменное расщепление может быть таким большим по

величине, как и расщепление, вызванное гибридизацией. В Ni соединениях, к примеру, разделение энергии между основным пиком и первым сателлитом, в основном, вызвано переносом заряда, в то время как в Mn соединениях оно вызвано обменным расщеплением в состоянии связи  $3s^{1}3p^{6}3d^{5}$  и  $3s^{1}3p^{6}3d^{6}L$ . Хотя KB между  $3s^{1}3p^{6}3d^{n}$  и  $3s^{2}3p^{4}3d^{n+1}$  конфигурациями вне сомнений играет важную роль в соединениях, а также в атомах для уменьшения обменных расщеплений  $3s^{1}3p^{6}3d^{n}$ , зависимость самого обменного расщепления от анионов возникает из-за эффекта гибридизации, и существование второго сателлита в хлоридах и бромидах очевидно указывает на его важность [36].

Такие же выводы сделаны в работе К. Shimida [37], однако вычисленный с помощью простой кластерной модели Fe 3s спектр лучше воспроизводит экспериментальный результат, чем спектр, полученный при использовании мультиплетной модели расщепления. На рис.1.15(а) и 1.15(б) представлены спектры высокоспинового и низкоспинового состояния Fe 3s, а также спектры, полученные с помощью мультиплетной и простой кластерной модели соответственно.

Простая кластерная схема вычисления была применена в работе [37], которая успешно описывает отношение интенсивности в спин – разрешенном Fe 3s спектре. Из параметров 3s спектра ОЦК - объема Fe, получили, что эффект взаимодействия в объеме важен для понимания 3s спектра. Эта модель была применена к Fe 3s спектру, полученному от ультратонкого (0.7, 1.7, и 2 монослоя (МЛ)) Fe, выращенного на меди (100). Fe 3s спектры тонких пленок были хорошо описаны в пределах кластерной модели.

Действительно, из различий между Fe 3s спектрами ультратонких пленок и объема – ОЦК Fe было найдено, что локальный магнитный момент ультратонких пленок меньше, чем в ОЦК объеме. Однако, авторы работ не находили существенных изменений экспериментальных 3s спектров между 0.7-, 1.7-, и пленки 2 МЛ (монослоя) толщиной, что означает, что локальные магнитные моменты тонких пленок не изменяются до толщины 2 МЛ.



Рис. 1.15(а). Спин - интегрированный Fe3s спектр экспериментальный и в мультиплетной модели



Рис. 1.15 (б). Спин - интегрированный Fe3s спектр экспериментальный и в кластерной модели



Рис.1.16. Спин – интегрированный Fe 3s спектры ультратонкого слоя

с ГЦК решеткой и ОЦК решеткой в объеме.



Рис. 1.17. Спин – итегрированный Fe 3р фотоэмиссионный спектр,

- (a) чистая поверхность Fe,
- (б) после взаимодействия с  $\mathrm{O}_2\,,$
- (с) при отжиге  $650^{0}$  С с  $O_{2}$

В ультратонких слоях расщепление между конечными состояниями уменьшается от 4.6 эВ до 4.0 эВ в объеме ОЦК, чем глубже исследуемый слой (рис.1.16.). И отношение интенсивности изменяется при переходе от ОЦК до ГЦК пленки, оба факта подразумевают уменьшение локального магнитного момента Fe в ультратонком Fe ГЦК слое по сравнению с ОЦК.

В работе [38] показано, что для ионных соединений с малой и очень большой степенью ковалентности эффекты конфигурационных взаимодействий перестают играть роль и давать вклад в обменное взаимодействие между 3s и 3d-уровнями.

В работе [39] методом спин – поляризованной электронной спектроскопии для химического анализа (SPESCA) исследован оксид Fe (001). Исследование спин – поляризованной фотоэмиссии, как 3р чистого Fe так и после взаимодействия с кислородом, по мнению автора, дает еще более новую информацию о локальном магнитном моменте в поверхностных слоях. На рис.1.17. показаны спектры 3р Fe в течение начального окисления поверхности. Спектр OT чистой поверхности (рис.1.17(а)) показан асимметричный, дальнейшее подвергание кислорода начинает процесс окисления. Обнаружено в Fe 3p спектре фотоэмиссии (рис. 1.17 (b)) развитие сильного пика энергии связи приблизительно на 4.5 эВ выше по энергии металлического пика. Пику соответствует начальная окись железа и связана с Fe<sup>+3</sup> или Fe<sup>+2</sup> в согласии с предыдущим измерением. Продолжая изучение фотоэмиссии 3p Fe (001) после взаимодействия с кислородом выяснилось, что начальное окисление не дает изменения в спин – разрешенном спектре Fe 3р. Такое наблюдение указывает на то, что кислород не влияет на магнитные свойства поверхностного слоя.

Выводы, сделанные в этой работе, очень важны для исследования материалов на основе Fe методами фотоэлектронной спектроскопии. Поверхность образца не может быть идеально чистой и окиси Fe, образующиеся в поверхностных слоях, не несут вклад в магнитное состояние материала.

## 1.1.5. Спин - поляризованное фотоэмиссионное исследование 3s- внутренних уровней в Fe и Co

В работе [40] спин - поляризованная фотоэмиссия используется для исследования 3s внутренних уровней Fe и Co. Обменное расщепление между двумя спиновыми компонентами в основных  $3s3p^63d^n$  состояниях, как было найдено, больше в Co, чем в Fe. В обоих металлах распознаются сателлиты, соответствующие эмиссии от  $3s^23p^43d^{n+1}$  состояния. Исследуется применение правила сложения для получения спинового момента из сложного спектра, включающего все конфигурации.

Магнитные свойства поверхности и тонких пленок становятся предметом интенсивной исследовательской деятельности [40]. Этот возросший интерес отражает два важных достижения; во-первых, развитие новых методик, позволяющих создавать атомную технику технологически важных материалов, во-вторых, развитие спин - чувствительной электронноспектроскопической техники, позволяющей характеризовать эти новые В последней области, спиновая чувствительность материалы. стала дополнительной к ряду спектроскопических методик, которые ранее использовались в исследованиях электронной структуры и других свойств поверхностей и тонких пленок. Характерные примеры включают спин – поляризованную фотоэмиссию, которая использовалась для исследования валентных полос обменного расщепления ферромагнитных материалов, и вторичную электронную микроскопию с анализом поляризации, которая дала микроскопическую информацию о магнитной структуре поверхности.

Фотоэмиссия внутренних уровней магнитных материалов широко изучалась и в спин - интегрированных и в спин– разрешенных исследованиях. Самые ранние исследования эмиссии от 3s- внутреннего уровня таких систем доказали наличие сателлитов, которых нет в спектрах от немагнитных материалов [7,27].

Сателлит вообще интерпретируется как свидетельство обменного взаимодействия между внутренней дыркой в конечном состоянии и чистым

спином S в валентных полосах. В простой модели Ван Влека расщепление ΔЕ между сателлитом и основным пиком будет отражать чистый спин в валентных полосах S (согласно уравнению (3)).

Однако некоторые экспериментальные исследования показывают, что расщепление много меньше, чем следовало бы ожидать на основе такой модели [27], и наблюдаемое уменьшение было объяснено взаимодействием конфигураций различных мультиплетов в конечном состоянии. Такой механизм требует наблюдения сателлитов при более высоких энергиях связи, что действительно наблюдалось в исследованиях фотоэмиссии 3s внутреннего уровня Мп и в ионных соединениях, и в газовой фазе [23].

Возбуждение от 3р внутреннего уровня исследовалось и в фотоэмиссии внутренних уровней [41] и в линейном дихроизме [42]. В отличие от 3sуровня исследования 3p- уровня усложняются наличием спин-орбитального взаимодействия, которое для этого уровня в 3d-переходных металлах имеет величину, сравнимую с величиной обменного взаимодействия. Действительно, в экспериментальных конфигурациях, где ориентация спина или намагниченность перпендикулярна плоскости поляризации падающего излучения, спин - орбитальное взаимодействие приводит к сильным дихроическим эффектам, которые изменяют интенсивности различных спиновых компонент в спектрах фотоэмиссии [43].

До сих пор существовал ряд исследований 2р внутренних уровней [41, 44]. Действительно, поглощение на 2р крае, как было доказано, является одним из наиболее изученных эффектов в мягком рентгеновском MCD (магнитный круговой дихроизм) [45]. Для 2р уровней в 3d переходных сериях спин- орбитальное взаимодействие много сильнее, чем обменные эффекты, и взаимодействие с валентными полосами будет ближе к пределу jj, чем к LS взаимодействию.

Общий магнитный момент может быть разделен на два вклада, спиновый и орбитальный моменты. Единственный вопрос, встающий перед любой новой методикой – это может ли она дать информацию об этих двух свойствах. Например, хорошо установлено, что MCD дает информацию об орбитальном моменте, но остается неясным то, как получить информацию о спиновом моменте исходя из этой же методики [465]. В работе [40] дан обзор результатов спин - поляризованных фотоэмиссионных исследований 3s внутренних уровней в ферромагнитных системах и исследуется, возможно ли получить информацию о спиновом моменте из этой же методики.

Экспериментальные исследования, обсуждаемые в статье [40] были выполнены на мягком рентгеновском X1B Beamline в синхротронном центре. Измерение энергии и спина фотоэлектронов выполнялось с использованием полусферического анализатора, поддерживаемого низкоэнергетичным спиновым детектором.

Пленки Со и Fe выращивались при помощи испарения е пучком на Cu(001) и Ag(001) подложках соответственно.

На рис.1.18 и 1.19 представлены спин - интегрированные и спин разрешенные спектры, полученные от Fe(001) и Co(001) поверхностей соответственно. Отношение интенсивности основного 38 пика К интенсивности фона обычно 3:2. И для Fe и для Co можно четко разрешить 2 пика в спин "вверх" - области, соответствующих конечному состоянию с высоким спином и конечному состоянию с низким спином при более энергии связи. Эти состояния относятся соответственно высокой К состояниям с общим спином S+1/2 и общим спином S-1/2, где S представляет чистый спин электронов в валентных полосах в начальном состоянии. Для более детального анализа спектров, показанных на рис. 1.18 и 1.19, авторы [40] пригнали отдельные спиновые компоненты к формам линий Doniach-Sunjic. Эта процедура включает пригонку и пика, и фона к каждой отдельной компоненте в спектрах. При подходящих величинах обменных интегралов Слейтера следует ожидать на основании равенства (3), что расщепление между состояниями с высоким спином и состояниями с низким спином должно быть немного меньше (на множитель 0,87), чем наблюдаемое для Fe.



Рис.1.18 Спин интегрированные и спин разрешённые фотоэмиссионные спектры Со. Энергия возбуждения 250эВ.



Рис.1.19 Спин интегрированные и спин разрешённые фотоэмиссионные спектры Fe. Энергия возбуждения 250эВ.

Однако пригонка показывает, что обменное расщепление, наблюдаемое в Co (4,5 эВ) действительно больше, чем расщепление 3,5 эВ, наблюдаемое в Fe. Как для Fe, так и для Co конечное состояние с низким спином шире на множитель приблизительно 3. чем состояния c высоким спином. Вычисления, проделанные в работе [40], предполагают, что даже при наличии взаимодействия конфигураций, только низкоспиновое состояние будет терять интенсивность до сателлитов. Высокоспиновое состояние будет сохранять свою интенсивность. Модель дает отношение для двух компонент в этом состоянии, спин вниз к спину вверх; (2S+1)/1. Если приравнять магнитный момент к 2S, то предсказанные отношения для Fe и Co должны быть 3,2 и 2,6 соответственно. Экспериментально наблюдаемые отношения для Fe и Co составляют 3,4 и 2,8, что предполагает, что это отношение даст приемлемое измерение спинового момента. Однако, интенсивности, полученные пригонкой спектров на рисунках 1.18 и 1.19, сильно зависят от формы фона, который используется.

Относительные интенсивности в низко - и высокоспиновых состояниях отражают изотропные интенсивности. Таким образом, в простой конфигурации отношение двух пиков в спин "вверх" канале будет S:(S+1)/(2S+2), которое сокращается до 2S:1. Сравнение с экспериментом показывает, что экспериментальные отношения несколько уменьшаются из этого отношения, что согласуется с наличием взаимодействия конфигураций.

В простом анализе, примененном в статье, рассмотрен только один сателлит. Возможно, что интенсивность, переданная от низкоспинового состояния, распределяется между двумя или более сателлитами, как предполагалось в исследовании роли конфигурационного взаимодействия в Fe3s эмиссии [47]. Однако анализ [40] предполагает, что если измеряется интенсивность и энергии связи сателлитов вместе с компонентами в основной 3s эмиссии, то было бы возможно получить изменение спинового момента через правило сумм Толя и ван-дер Лаана.

Спин - поляризованные фотоэмиссионные исследования 3s-

внутренних уровней, обсуждаемые статье [40], обеспечивают сильную поддержку модели, в которой конфигурационные взаимодействия определяют относительное расщепление между низко- и высокоспиновыми состояниями. Это наблюдение предполагает, что не всегда верно брать измеренное расщепление как измерение спинового момента, как было найдено экспериментально [24]. Однако анализ правила сумм первого момента Золя и Ван-дер Лаана, предложенный в статье, поддерживает идею, что если оно распространяется на все конфигурации, то можно хорошо проверить эффективный способ получения информации о состоянии спинового момента из фотоэмиссионных спектров.

# 1.1.6. Магнитные моменты и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия расщеплений в Fe 3s - спектрах внутренних уровней материалов, содержащих Fe.

В работе [24] представлена попытка установления экспериментальной основы для интерпретации так называемого мультиплетного расщепления пиков в Fe3s внутренних уровнях рентгеновских фотоэлектронных спектров. Расщепления в Fe 3s рентгеноэлектронных спектрах получены в различных кристаллических и аморфных сплавах с применением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Найдено плохое соотношение между Fe3s расщеплением и магнитным моментом на атоме Fe в двух сплавах и неорганических соединениях. Авторы даже обнаружили Fe3s расщепления в нескольких парамагнетиках Паули. Соотношение сателлита, главного пика интенсивности, всегда было менее, чем ожидали для каждого граничного атома. После обсуждения результатов исследования сделан вывод, что Fe 3s расщепление не всегда заслуживает доверие в обсуждении локальных моментов Fe. Первое предположение возникло около 15 лет назад [7,12,17], что только одно расщепление ѕ внутреннего уровня может использоваться как показатель локального момента сверхтонкого поля, т.к. расщепление связано со спиновым состоянием незаполненных внутренних оболочек, как предлагали H van Vleck. В ранних работах и в исследованиях 1970-х годов [8]

были показаны результаты для ряда соединений на основе металлоидов переходных металлов, а также на основе редкоземельных металлов и ионных соединений, согласованные с построенными планами. На основе этих данных была изменена попытка использования мультиплетного расщепления в XPS как решение локальных магнитных моментов. Однако, изучая первые измерения мультиплетного расщепления в XPS, авторы пришли к пониманию очень многого об экранировании внутренних дырок <u>с</u> валентных электронов и оригинальные идеи, что мультиплетное расщепление дает прямое измерение магнитного момента основного состояния, подверглись сомнению.

Здесь главная идея заключается в том, что основное состояние может рассматриваться как смесь базисных состояний с одинаковой энергией, но разным числом d- или f-электронов, таким образом, число d- или f-электронов в основном состоянии является нецелочисленным. В конечном состоянии энергии соответствующих  $cd^n$  и  $cd^{n+1}$  базисных состояний не являются сходными, таким образом, они смешиваются не столь сильно, и в РФЭС-спектре наблюдаются отдельные пики из-за переходов в разные конечные состояния [24].

Как показано у Какехаши [48], в то время как для железных соелинений c локальными магнитными моментами отношение интенсивности 3s мультиплетных пиков может быть s/s+1 наивно рассчитывать отношение 1:1 для неопределенных магнетиков. Фактом является то, что даже в ионных соединениях наблюдалось отношение обычно ниже, чем атомное отношение s/s+1 ожидаемое в простой теории. К тому же, расщепление чаще меньше, чем рассчитанные в приближении Хартри-Фока и первые пики наблюдались при высоких Есв. В некоторых случаях это может быть характеристиками конфигурационного взаимодействия между 3s<sup>1</sup>3p°3d<sup>n</sup> и  $3s^23p^43d^{n+1}$  конфигурациями, но это не может объяснить все исследование [20].

Сложности подтвердились дискуссионными факторами и показали

несовершенство эффектов. Это явилось толчком для получения более полных экспериментальных данных и установления эмпирических правил.

#### 1.1.6.1. Магнитные моменты в соединениях Fe.

Магнитный момент железа возникает из парциального заполнения 3dуровня. Многие неорганические железные соединения рассматривались ионными, так что магнитный момент на каждом атоме железа может быть установлен из формального заряда и числа 3d-электронов на каждом положении Fe. Орбитальный угловой момент 3d-электронов считается незначительным, так что момент каждого атома можно аппроксимировать 2s. Долгая в прошлом дискуссия вокруг магнетизма в Fe рассматривается на основе локализации или пространственной протяженности электронов [24]. В точных определениях магнитные моменты могут выводиться ИЗ насыщенного магнитного момента, в том числе для ферромагнетиков или простых парамагнетиков только с одним магнитным элементом. Но таких случаев мало. Основные альтернативы этой процедуре включают в себя использование магнитных моментов оцениваемых нейтронным рассеянием и Мессбауэровским сверхтонким расщеплением. Шаблон, который в основном принимается за стандарт в научных исследованиях магнетизма, включает в себя интерпретацию интенсивностей лучей рассеянных нейтронов, применяя фактор формы, получаемый из волновых функций для целых атомов. Для контраста Мессбауэровские оценки магнитных моментов опираются на сверхтонкую область ядер и зависимы от неуловимых искажений выбранных волновых функций из – за обменного взаимодействия непарных спинов в орбиталях [24]. Соответствия незаполненных валентных между атомными моментами найденными по Мессбауэру и эффективными моментами нейтронного рассеяния далеки от совершенства. Кто- то мог бы подумать, что Мессбауэровские данные давали бы лучшую корреляцию с расщеплениями внутренних уровней, найденными в XPS, потому что расщепление также определяется расположением электронов в атомном ядре. Авторы [24] могут показать, что это не тот случай. Они сравнивают XPS

данные отдельно с насыщенными моментами нейтронного рассеяния и с Мессбауэровскими данными, потому что разница в физике вызывается различиями в технике. В работе [24] парамагнетики Паули рассматриваются с особым вниманием. Их электроны считаются делокализованными и немагнитными в обычных (земных) условиях. Магнитный момент у атомов в этих системах безусловно равен нулю.

экспериментах [24] образцы выскабливались. Возникновение В внешних загрязнений контролировалось по O1s и Fe 2p<sub>3/2</sub> XPS пикам. При длительных экспериментах образцы очищались постоянно. Авторы показывают, что выскобленные (механически очищенные) поверхности интерметаллических сплавов демонстрируют наименьшую поверхностную сегрегацию и существенно не влияет на результаты, описанные в работе [49]. XPS спектры измерялись на модифицированном Leybold спектрометре, использующем монохроматизированное AlKa излучение. Изучаемые Fe3s пики соответствовали Doniach-Sunjic (DS) линейной форме с вкладами двух пиков, представляющих главный пик и последующий.

Авторы [24] получили XPS данные для ряда железных сплавов и соединений с особенно низкими магнитными моментами Fe, т.к. имеется обширный набор данных по неорганическим соединениям, но меньший о сплавах железа. Некоторые характерные данные для Fe и WFe<sub>2</sub> представлены на рисунке 1.20. Результаты компьютерной обработки 3s линейных форм представлены в табл.1.3. Вторые компоненты разложения как правило на 20-60% шире. Отношение интенсивности главного пика и последующего может изменяться на 20%, а в некоторых случаях и свыше 40% без серьёзных изменений точности приближения.

Авторы [24] сделали вывод о том, что данные, полученные Мессбауэровской спектроскопией, нейтронным рассеянием и измерениями намагничивания показывают некоторый разброс в оценках магнитных моментов железа для различных соединений.



Рис.1.20. Рентгеноэлектронный спектр Fe3sвнутреннего уровня для Fe и WFe<sub>2</sub>.

<u>Таблица 1.3</u>. Расщепление рентгеноэлектронного спектра Fe3s внутреннего уровня ( $\Delta$ , эВ) и другие XPS параметры Fe 3s пика интерметаллических соединений. 2 $\gamma$ -Лоренцево уширение основного Fe3s пика;  $\alpha$  - безразмерный параметр определяющий асимметрию DS линейной формы,  $I_b/I_a$ - отношение интенсивностей сателлитного и главного пиков.  $\mu$ - магнитный момент в магнетонах Бора и  $\mu/(\mu+2)$  соответствует отношению интенсивностей XPS пиков S:(S+1) в простой теории Ван Влека.

Соединения	$\Delta E$ (3s),	μ	2ү (эВ)	α	I <sub>b</sub> /I <sub>a</sub>	μ/(μ+2)
	(эB)					
Fe	4.9	2.2	2.2	0.27	0.22	0.52
FeNi	4.7	2.6	2.5	0.14	0.38	0.57
Fe <sub>6</sub> Ni <sub>4</sub>	4.6	2.4	2.5	0.16	0.4-0.5	0.55
GdFe <sub>2</sub>	4.7	2.1	2.7	0.14	0.21	0.51
Fe <sub>3</sub> P	4.4	1.8	2.3	0.21	0.36	0.48
YFe <sub>2</sub>	4.8	1.45	2.3	0.29	0.14	0.42
FeSi		0.0	2.2	0.26	0.0	0.0
FeSi <sub>2</sub>		0.0	1.9	0.24	0.0	0.0
NbFe <sub>2</sub>	4.7	0.0	2.0	0.28	0.16	0.0
WFe <sub>2</sub>	4.3	0.0	2.6	0.16	0.21	0
CeFe <sub>2</sub> <sup>a</sup>		1.25			< 0.1	0.38
TiFe <sub>2</sub> <sup>b</sup>	4.7	0.6				0.24

# 1.1.7. Расщепление внутреннего уровня Fe-3s и локальное намагничивание в Fe<sub>2</sub>VAI.

Успех в понимании Mn<sup>2+</sup> 3s- мультиплетных расщеплений кроется в оболочке. Локальное заполненной половину 3dна экранирование подавляется из-за большой зоны переноса заряда от лиганда на 3d. Однако, кроме магнитных диэлектриков с Mn<sup>2+</sup>, во многих случаях связь между 3sрасщеплением и локальным магнитным моментом не является столь прямой. В работах [50,51] гамильтониан Андерсона в приближении примеси был решен. a обменное расщепление, внутриатомное вырождение И экранирование объяснены лигандами на равной основе. В обеих работах обнаружено, что экранирование является неотъемлемой частью РФЭС спектров. При увеличении атомного числа катионов (от Mn) или уменьшении электроотрицательности лигандов энергия переноса заряда от лиганда на 3d уровень атома становится меньше; таким образом, локальное экранирование посредством переноса заряда 3d- электроном становится более вероятным. Непосредственное происхождение энергии обмена из расщепления двух без самых сильных пиков, учета локального экранирования, не гарантируется. В эксперименте, если сателлит, полученный от переноса внутреннего уровня, маленький, основное мультиплетное заряда 2p расщепление 3s является все еще хорошим критерием энергии обмена [50], при этом перераспределение электронов внутри оболочки лишь делает вклад в сателлиты при более высокой энергии [3,11].

Недавние улучшения в спин - поляризованной фотоэмиссии высокого разрешения дали возможность проводить более детальные эксперименты. Работая по отдельности, три группы исследователей [52-54] измерили 3s расщепление металла Fe. Один единственный пик доминирует в эмиссии неосновных спинов при низкой энергии связи, однако были открыты две структуры в эмиссии основных спинов на 0.9 и 4.5 эВ выше по энергии связи. Хотя теоретическое моделирование Fe [47], основанное на атомном Fe 3d<sup>7</sup> ионе, дает верную оценку энергетическому отделению высоко- и низко-

спиновых конечных состояний, а также относительным интенсивностям, происхождение 0.9 эВ разницы между эмиссиями основных и неосновных носителей высоко-спинового компонента все еще непонятно. При настоящем понимании, было бы разумно допустить, что обменное расщепление является причиной сателлита Fe 3s внутреннего уровня на 4.5 эВ ниже основного пика.

В работе [55] были получены рентгеновские и мягкие рентгеновские фотоэлектронные спектры с образцов Fe<sub>2</sub>VAl. Чтобы понять магнитную структуру Гейслер-подобного сплава Fe<sub>2</sub>VAl, авторы [55] исследовали мультиплетное расщепление на внутреннем уровне Fe3s с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Авторы сняли также спектры, использовав синхротронное излучение в Центре Синхротронного Излучения. Fe3s –спектры показывают выступ со стороны высоких энергий связи от основного пика, расщепленного на  $\approx 4.7$  эВ. Основываясь на современном понимании мультиплетного расщепления в соединениях переходных металлов, авторы полагают, что имеется непосредственное свидетельство локального момента в Fe<sub>2</sub>VAl (рис.1.21, табл.1.4).

Сплав Fe<sub>2</sub>VAI имеет удивительные физические свойства. При повышенной плотности состояний в  $E_F$ , наблюдаемой в измерениях фотоэмиссии и удельной теплоемкости и при отрицательном температурном коэффициенте его необычно большого сопротивления, предположена физика тяжелого фермиона. Используемые образцы были выращены методом Бриджмана (образецВ2), методом Czochralski (образец С) и методом дугового плавления (образцы A1 и A2). Большинство образцов близки к стехиометрическому Fe<sub>2</sub>VAI с разной степенью недостатка Fe и Al, за исключением C, богатого Fe. Не имея сателлитной структуры в 2р и 3р спектрах (они приведены в статье [55]), авторы отклоняют важность локального экранирования.

Как показано в таблице 1.4, все Fe 3s параметры расщепления очень похожи, хотя момент насыщения изменяется на порядок величины. Все

образцы показывают вторичный пик со значительной интенсивностью на 4.7 эВ ниже основного пика. Это очень похоже на случай с чистым Fe. При допущении пропорциональности расщепления обмена и прежней применимости 2S+1, этот вторичный пик свидетельствует о том, что большая доля атомов Fe в Fe<sub>2</sub>VAl несет локальный момент равный примерно 2.2  $\mu_B$ . Обнаружено, что хотя Fe<sub>2</sub>VAl в упорядоченной фазе L2<sub>1</sub> не будет иметь момента на Fe атомах, локальный момент на противоположных Fe атомах очень сильный, всегда 2.2 – 2.3  $\mu_B$ . В исследовании Fe<sub>2</sub>VAl по Fe3s спектрам [55] было обнаружено структурное разупорядочение в Fe<sub>2</sub>VAl сплавах.



Рис.1.21. Экспериментальные Fe-3s спектры. Энергия фотонов 1487 эВ.

ТАБЛИЦА 1.4. Сравнение параметров формы линии *Fe-3s* спектров и магнитных моментов в Fe<sub>2</sub>VAl и чистом Fe.  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  - Лоренцева ширина главных и сателлитных пиков.  $\alpha_1$  - параметр асимметрии двухсторонней формы линии главного пика.  $\alpha_2 \approx 0$  во всех подгонках. *II/I2* - отношение интегрированных интенсивностей. µ. -насыщенный момент измеренный при 2 К.

Sample	$\Delta E$ (eV)	$\gamma_1$ (eV)	$\gamma_2$ (eV)	$\alpha_1$	I1/I2	$\mu(\mu_B / f.u.)$
$\sigma^{a}$	0.2	0.02	0.2	0.01		
<i>B</i> 2	4.7	1.27	2.0	0.13	5.4	0.05
С	4.7	1.23	2.3	0.13	5.4	0.33
A1	4.6	1.27±0.03	2.3±0.3	$0.10 \pm 0.02$	4.1	0.37
A2	4.6	1.25	2.3	0.13	5.1	0.02
Fe	4.9±0.3	1.20±0.03	3.4±0.3	$0.15 \pm 0.02$	2.3	2.2
Fe <sup>30b</sup>	4.8			0.19	3.0	2.2
Fe <sup>20c</sup>	4.9	1.1	1.3-1.8	0.27	4.5	2.2

#### 1.2. Магнетизм и электронная структура.

Магнитные свойства материала сильно связаны с его кристаллической структурой, поскольку ферромагнетизм является прототипным коллективным электронным взаимодействием. Такие важные аспекты как (ферромагнитный момент на атом, тип дальнего порядка ИЛИ антиферромагнитный) или коэрцитивное поле, помимо прочего, являются чрезвычайно чувствительными К любой модификации межатомных расстояний или химического окружения.

К настоящему времени в физике твердого тела наименее полно разработана электронная теория магнетизма.

Электронная структура переходных металлов является наименее завершенной частью теории металлических веществ. Трудности в рассмотрении электронной структуры переходных металлов связаны прежде всего с незаполненностью 3d- оболочки и нескомпенсированностью магнитного момента в окружении газа почти свободных 4s- электронов.

Согласно современным данным, переходные металлы имеют сложную электронную структуру. Существует несколько представлений, на которых основаны различные модели электронной структуры переходных металлов. Наиболее признанной моделью является модель Мотта (1935) [56], согласно которой переходные металлы, в частности 3d- элементы имеют зонную структуру, состоящую из узкой энергетической полосы 3d- электронов с большой плотностью состояний и широкой полосы 4s- электронов с низкой плотностью состояний. Уровень Ферми в переходных металлах проходит 3d-Спектры фотоэлектронов, внутри полосы. рентгеновские фотоэмиссионные, рентгеновские и оптические поглощения позволяют экспериментально определить форму 3d- полосы и уровень Ферми.

Специфическая особенность электронной структуры переходных элементов вызвана тем, что d- электроны по сравнению с s- электронами имеют большую вероятность нахождения вблизи ионного остова на атомных орбитах при той же самой энергии. При перекрытии d- орбит ближайших соседних атомов происходит взаимодействие между d- электронами, которое описывают принципом Паули. Эти взаимодействия в принципе являются причиной образования энергетической полосы.

Перекрытие волновых функций d- электронов соседних атомов приводит к участию в межатомных силах определенной части d- электронов. Для понимания физики явления и качественной оценки межатомного взаимодействия в переходных металлах и сплавах можно использовать в приближении сильной связи метод линейных комбинаций атомных орбит (ЛКАО). Метод ЛКАО [56] позволяет наглядно представить картину возникновения валентной полосы из одиночных уровней электронов при образовании твердого тела из разрозненных атомов переходного элемента.

#### 1.3. Магнетизм в 3d - переходных металлах.

Магнитные свойства 3d- переходных металлов главным образом определяются d- электронами. Как показано в таблице 1.5, для ферромагнетиков Fe, Co, Ni смешанный вклад 4s- и 4p- электронов в магнитный спиновый момент меньше, чем 5%, а орбитальный магнитный момент имеется исключительно благодаря d- электронам [57].

Таблица 1.5 представляет важные взаимодействия и энергии, которые определяют электронную и магнитную структуры и свойства 3d- металлов. На сегодняшний день трудно, если вообще возможно, рассмотреть все взаимодействия, представленные в таблице 1.5 из первых принципов. Главная проблема - это рассмотрение электронных эффектов корреляции на том же основании, что и эффекты зонной структуры. Корреляционные эффекты вызывают мультиплетное расщепление в экспериментальной рентгеновской спектроскопии [57], и для соединений переходных металлов их включение является существенным. Для переходных металлов их важность остаётся предметом дискуссии.

Особое значение представляют магнитное обменное взаимодействие и спин - орбитальное взаимодействие, которые являются источником спинового и орбитального магнитного моментов соответственно. Как показано в таблице 1.5, общий магнитный момент, который является просто суммой спиновой и орбитальной частей, в основном (примерно на 90 %) определяется спиновым моментом. Несмотря на маленькую абсолютную величину, орбитальный момент играет решающую роль в магнетизме; он может быть рассмотрен как микроскопический источник магнитокристаллической анизотропии.

Происхождение спинового магнитного момента в переходных металлах наиболее легко понять в жёсткой зонной картине «странствующего» ферромагнетизма, так называемой модели Стонера [57]. В этой модели dзона расщепляется обменным взаимодействием на спин-вверх и спин - вниз зоны. Если магнитные домены образца выстраиваются внешним магнитным полем в направлении вверх, определённом как + Z в декартовой координатной системе, центр тяжести зоны со спином вниз ниже по энергии, чем центр тяжести зоны со спином вверх на величину обменного расщепления  $\Delta$ . Отсюда спин - вниз является более занятым, чем зона со спином вверх. Намагниченность М в этой картине находится в направлении спин - вверх, параллельном внешнему магнитному полю, т.к. для электронов спин S и магнитный момент m<sub>s</sub> являются антипараллельными на основании соотношения  $m_s = -2\mu_{BS}$ , где  $\mu_{B}$  - магнетон Бора. В отношении направлений спинового и магнитного моментов удобно представить спиновый момент как возникающий из дырок в зоне со спином вверх, т. к. m<sub>s</sub> и S параллельны для дырок. Обозначая число d - дырок как N, спиновый момент для нашего случая даётся формулой  $m_S = (N\uparrow - N\downarrow)\mu_B$  и является положительным. В простой модели Стонера магнитный момент существует исключительно благодаря спину электронов, без какого - либо орбитального вклада.

Орбитальный магнитный момент существует, если существует чистый орбитальный ток от движения d- электронов вокруг ядра. Это требует симметрии временной перестановки, которая должна быть нарушена так, чтобы движение вращающегося по орбите электрона в среднем было больше в одном направлении, чем в другом [37].

### Таблица 1.5.

	М <sub>общ</sub>	$M^d_{\ c \Pi u H}$	M <sup>sp</sup> спин	Морб
Fe	2.28	2.26	-0.07	0.09
Co	1.71	1.64	-0.07	0.14
Ni	0.69	0.64	-0.02	0.07

### Магнитные моменты в 3d-переходных металлах.

# Таблица 1.6. Взаимодействия и энергии в 3d-переходных металлах.

Взаимодействия	Характерное	Характеристическая	Магнитные	
	расщепление	энергия на атом/эВ	эффекты	
1.Перекрытие d-орбиталей с соседями	Ширина зоны	5		
2.Кулоновское и обменное	Мультиплетное	0-2		
взаимодействия d-орбиталей на одном	расщепление			
узле				
3. Магнитное обменное взаимодействие	Обменное	1	Спиновый	
	расщепление		момент	
4.Взаимодействие d-орбиталей в точке	Расщепление	0.1		
соседних зарядов	кристаллического			
	поля			
5.Спин - орбитальное взаимодействие	Спин-орбитальное	0.05	Орбитальный	
	расщепление		момент	
6.Магнитное диполь-дипольное		10 <sup>-5</sup>	Анизотропия	
взаимодействие			формы	

# 1.4. Магнитные свойства и магнитная структура сплавов на основе

#### железа.

Изучение физических свойств различных модификаций железа представляет значительный интерес для теории переходных 3d- металлов. Кроме того, эта область научных исследований весьма важна для практических целей. Существует большое количество сплавов на основе железа, свойства которых определяются свойствами соответствующих модификаций железа.

#### 1.4.1. Магнитные моменты атомов Fe в инварных Fe-Ni сплавах

Наиболее известные инварные сплавы обладают ГЦК структурой. Эти металлами, причем сплавы образуются переходными ИХ основной компонентой Многочисленные является железо. результаты теоретических исследований показывают, экспериментальных И ЧТО физических свойств таких инварных сплавов связаны аномалии С магнетизмом ГЦК модификации железа (у-Fe) [58].

В отличие от обычной ферромагнитной ОЦК модификации железа ( $\alpha$ -Fe)  $\gamma$  - Fe является коллективизированным антиферромагнетиком с малым атомным магнитным моментом. Главной физической причиной такого резкого различия магнитных свойств  $\alpha$  и  $\gamma$ - модификаций железа является межатомное взаимодействие, которое осуществляется путем туннелирования электронов между соседними узлами кристаллической решетки. Сильное различие магнитных свойств этих двух модификаций железа связано с различием между числом ближайших соседств для каждого рещеточного узла в  $\alpha$  - Fe (8) и  $\gamma$  - Fe (12)

Результаты экспериментальных исследований [59,60] показывают, что изолированные атомы железа в меди имеют локализованный атомный магнитный момент, равный (2,5-3)µ<sub>в</sub> (высокоспиновое HS- состояние). Эта величина сохраняется, если кластер состоит из достаточно малого числа атомов железа. Однако атомный магнитный момент атома железа скачком уменьшается, если число n ближайших соседств типа Fe-Fe увеличивается

сверх некоторого критического числа n<sub>c</sub>. Дальнейшее увеличение размеров кластера и образование предвыделения γ-Fe (более 100 A) приводит к образованию в нем антиферромагнитного упорядочения с малым атомным магнитным моментом, приблизительно равным 0,5µ<sub>B</sub> (низкоспиновое LS-состояние). Эти экспериментальные результаты приводят к выводу, что γ-Fe является коллективизированным антиферромагнетиком.

Теоретические исследования [61-63] магнетизма γ-Fe, проведенные на основе зонной теории, показывают, что эта модификация железа в зависимости от межатомного расстояния может находиться в ферромагнитном, антиферромагнитном и немагнитном состояниях.

Связь между величинами атомного магнитного момента и межатомным расстоянием есть общее свойство переходных металлов. Скачкообразное или крутое уменьшение атомного магнитного момента наблюдается ниже некоторой критической величины удельного объема V<sub>1c</sub> (магнитообъемная нестабильность) [64].

Экспериментальные результаты [65] показывают, что в сплавах железа с переходными металлами, имеющими ГЦК решетку, магнитное состояние индивидуальных атомов железа зависит от их локального окружения. Примесные атомы железа в этих металлах находятся в HS- состоянии с почти постоянным значением магнитного момента, равным (2,6÷3) µ<sub>B</sub>.

Гипотеза о существовании атомов железа в инварных Fe-Ni сплавах в HS-и LS- состояниях была впервые высказана Вейссом [66]. Эта гипотеза давала простую интерпретацию инварных особенностей, которая была основана на HS↔LS переходах. В частности, «инварный эффект», т.е. аномально малое тепловое расширение возникает вследствие того, что объем атома железа в LS- состоянии меньше, чем в HS- состоянии. Существование атомов железа в двух различных магнитных состояниях в инварных сплавах при T=0 K есть следствие влияния локального окружения.

Известно, что многочисленные аномалии физических свойств инварных сплавов имеют магнитную природу. Они появляются вследствие

существования двух основных магнитных эффектов. Один их них – это отмеченный выше эффект изменения абсолютной величины атомных магнитных моментов. Другой связан с изменением их ориентации. Относительный вклад этих эффектов в механизм появления инварных особенностей окончательно не установлен [64].

Возможность интерпретации инварных особенностей на основе предположения о существовании отрицательного обменного взаимодействия между соседними атомами железа в этих сплавах была впервые высказана Кондорским и Седовым [67]. Эффект изменения ориентации магнитных моментов отдельных атомов железа в ферромагнитной фазе инварных сплавов теоретически исследовался в работах [68,69]. Экспериментальные данные о магнитных свойствах инварных Fe-Ni сплавов при низких подтверждает образование неколлинеарной магнитной температурах структуры в этих сплавах. Здесь прежде всего следует отметить выводы из экспериментальных работ относительно образования спинового стекла и ближнего антиферромагнитного порядка в инварных Fe-Ni сплавах [70,71]. Вместе с тем имеются убедительные экспериментальные доказательства существования атомов железа в HS- и LS-(или NM-) состояниях в этих сплавах. Примером могут служить данные [72] о зависимости межатомного расстояния a(c<sub>Fe</sub>) в различных сплавах на основе γ-Fe от концентрации железа с<sub>Fe.</sub> Экстраполяция этой величины к чистому γ-Fe ДЛЯ ферромагнитных сплавов  $\gamma$ -Fe-Ni,  $\gamma$ -Fe-Pt и  $\gamma$ -Fe-Pd дает значение a=3.64 Å. Для антиферромагнитного сплава у-Fe-Mn, а также для сплавов у-Fe-C и у-Fe-N такая экстраполяция дает a=3.59 Å. Эти два значения константы решетки у-Fe соответствуют HS- и LS- состояниям атомов железа.

Вывод о существовании HS- и LS-состояний атомов железа в инварных Fe-Ni сплавах был также сделан Дюпре и соавторами [73] на основании магнитно - нейтронографических исследований.

#### 1.4.2. Происхождение инвар – эффекта в сплавах железо – никель.

В 1897 году Гийом обнаружил, что гранецентрированные кубические

сплавы из железа и никеля с концентрацией никеля около 35 ат.% показывают аномально низкое (почти нулевое) термальное расширение в широком интервале температур. Этот эффект, известный как инвар-эффект, с тех пор обнаруживали в различных упорядоченных и разупорядоченных сплавах и даже аморфных материалах. Другие физические свойства атомный объем, инварных систем, такие как, модуль упругости, теплоемкость, намагничивание и температура Кюри (или Нееля), также демонстрировали аномальное поведение. Инварные сплавы применяются в измерительных приборах, например, для изготовления волосковых пружин в часах [69]. Уже давно принято считать, что этот эффект связан с магнитными свойствами, но полного понимания нет до сих пор. В работе [69] представлены вычисления зависимостей магнитных и термодинамических наиболее типичной свойств ОТ объема для инварной системы, гранецентрированного кубического железо-никелевого стохастического котором авторы допускают неколлинеарные сплава, В спиновые выравнивания- т.е. спины могут быть наклонены с учетом среднего направления намагничивания. Авторы обнаруживают, что магнитная структура даже при нулевой температуре характеризуется непрерывным ферромагнитного состояния при высоких объемах в переходом из разупорядоченную неколлинеарную конфигурацию при низких объемах. дополнительный сравнимый вклад в Присутствует результирующую намагниченность от изменений в амплитудах локальных магнитных моментов. Эта неколлинеарность вызывает аномальную зависимость энергии связи от объема и объясняет другие специфические особенности инварных систем.

Открытие инвар-эффекта послужило толчком для многих экспериментальных и теоретических исследований этого явления, и для его объяснения было предложено несколько теоретических моделей [74]. Наиболее популярной оказалась модель Вейсса [66], который ввел так называемую модель 2*γ*- состояния. Согласно этой модели существует два

возможных состояния у гранецентрированного (ГЦК) γ-Fe: ферромагнитное антиферромагнитное высоко-объемное состояние И низко-объемное состояние. Предполагается, что термальные возбуждения между этими двумя состояниями компенсируют обычное расширение рещетки, связанное с негармоничными эффектами колебаний решетки. Современная теория электронной структуры, дающая лучшее основное понимание этой модели, кажется, подтверждает основную идею. Расчеты первопринципным методом ферромагнитного у-Fe, упорядоченного Fe<sub>3</sub>Ni и неупорядоченных ГЦК Fe-Ni сплавов ясно показывают существование двух магнитных состояний, состояние низко-объемное с низким спином (LS), и высокообъемное состояние с высоким спином (HS). Близко к концентрации Инвар (~35 at%) Ni для сплава Fe-Ni) кривые энергии связи в этих системах, как обнаружено [69], состоят из двух отчетливых ветвей с очень маленькой разницей в энергии между их соответственными минимумами, и это рассматривалось как успех модели двух состояний.

С другой стороны, существует несколько экспериментальных свидетельств, которые противоречат модели 2γ- состояний. Например, фазовый переход из HS состояния в LS состояние как функция концентрации должен быть первого порядка, в то время как в эксперименте это не так. Более того, расчеты переоценивают уменьшение объема как функции концентрации. И, наконец, форма с двумя минимумами кривой энергии связи должна вести к некоторым прерывностям в зависимости физических свойств от давления, что, насколько известно, ни в одном из экспериментов не наблюдалось [69].

В случае разупорядоченных сплавов так называемая модель с разупорядоченным моментом была сформулирована для объяснения возможности антипараллельных упорядочений спинов. Её применение для исследования ГЦК Fe-Ni системы предполагает, что множественные магнитные состояния должны представлять важность для этого сплава. Похожие заключения были сделаны на основе последних экспериментов.

Также, авторы [69] обращают внимание на то, что Fe-Ni сплав и γ- Fe имеют некоторые общие характеристики. Исследования последнего обнаруживают много разных неколлинеарных состояний с очень маленькими энергиями, многие из которых более стабильны, чем любая коллинеарная конфигурация. Похожая ситуация описана для упорядоченного Fe<sub>3</sub>Pt инварного соединения. Но в целом, за немногими исключениями, расчеты свойств основного состояния неупорядоченных инварных сплавов пренебрегают возможностью упорядочения неколлинеарных спинов. Поэтому непрерывная природа магнитного перехода ранее не рассматривалась.

# 1.4.3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры 3s-электронов и валентных полос железа, никеля и сплава Fe-Ni инварного состава.

В работе [75] сообщается о результатах исследования РФЭ спектров железа, никеля и их сплава инварного состава, которое включало изучение распределения электронов по энергиям в валентной полосе и на внутренних 3s уровнях. Для очистки поверхность образца подвергалась механической очистке и ионному травлению в камере приготовления образцов. В верхней части рис. 1.22 приведены экспериментальные спектры 3s-электронов железа в металле и сплаве. Для определения величины обменного расщепления 3sэлектронов экспериментальные спектры подвергались сглаживанию по методу наименьших квадратов и исправлялись на аппаратурное искажение. В нижней части Рис. 1.22 показаны обработанные спектры 3s-электронов. В табл. 1.7. приведены энергии связи, энергии расщепления  $\Delta E$ , отношение интегральных интенсивностей β=I<sub>3s1</sub>/ I<sub>3s2</sub> и ширина линий 3s<sub>1</sub> и 3s<sub>2</sub> на половине высоты. Данные приведенные в табл. 1.7. показывают, что при переходе от металла к инвару обменное расщепление 3s-уровня уменьшается на 0,14±0,04 эВ. Таким образом, [75] уменьшение расщепления 3s-уровня при переходе от железа к инвару составляет около 3%, тогда как средний магнитный момент железа, определенный из магнитного насыщения, уменьшается более чем на 15%. Поэтому основное падение намагниченности насыщения при переходе к сплавам в соответствии с представлением Е.И.

Кондорского, надо отнести за счет антиферромагнитного взаимодействия между атомами железа. На рис. 1.23 изображены спектры валентных полос железа, никеля и сплава. Авторы [75] делают вывод, что в результате сплавления железа и никеля происходит локализация части валентных электронов. В работе [76] проведено исследование влияния температуры на электронную структуру железа, никеля и инвара. Сделан вывод о том, что при переходе через точку Кюри сплава величина обменного расщепления и отношение интегральных интенсивностей компонентов разложения 3s спектров существенно не изменились. Это объясняют следующим образом, переход в парамагнитное состояние будет вызывать не резкое исчезновение расщепления, а постепенное его уменьшение вслед за уменьшением времени электронной релаксации, т.е. убыстрения переворачивания спина с ростом температуры.



Рис. 1.22. Спектры 3s- электронов железа в чистом металле и в сплаве: 1-чистое железо, 2-для сплава; 1', 2'-обработанные спектры чистого железа и сплава.



Рис.1.23. Спектры валентных полос железа (1), сплава (2) и никеля (3)

Таблица 1.7.

Материал	E1, 36*	E2, 36*	ΔЕ, эв*	β**	Γ1, 36***	Γ <sub>.2</sub> , 96***
Железо Инвар	91,39 91,45	95,61 95,53	4,22 4,08	2,8 2,8	3,6 3,6	4,0
* Точность 0.08 эв. *• Точность 10%. *•• Точность 0, 1 эв.			•	•		

#### 1.4.4. Антиферромагнитные сплавы у - FeMn.

Для сплавов Fe - Mn γ - фаза представляет собой твёрдый раствор, обладающий ГЦК - решёткой, в которой отсутствуют дальний и ближний порядок в расположении атомов железа и марганца. Марганец в малых концентрациях по сравнению с другими элементами обладает способностью стабилизировать γ - фазу железа.

Существенно также то, что марганец является ближайшим соседом железа в периодической таблице Менделеева. В связи с этим можно ожидать, что собственные свойства γ- Fe минимально изменяются при добавлении небольших концентраций марганца. Следует также отметить, что γ- Mn является антиферромагнетиком с коллинеарной магнитной структурой, близкой к магнитной структуре γ – Fe [58].

#### 1.4.4.1. Магнитные свойства Fe - Mn.

Антиферромагнетизм сплавов γ - FeMn был первоначально установлен путём магнитных исследований [77]. В работе [77] были получены графики температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi$  этих сплавов.

Ha кривых  $\chi(T)$ наблюдался каждой ИЗ характерный ИЗЛОМ температурной зависимости восприимчивости при некоторой температуре. Эта особая точка  $\chi(T)$  представляет собой температуру Нееля T<sub>N</sub>. Выше T<sub>N</sub> восприимчивость почти не меняется с увеличением температуры. Это обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что обычные классические ИЛИ полуклассические представления 0 локализованных В узлах кристаллической решётки магнитных моментах В данном случае неприменимы. Слабая температурная зависимость восприимчивости сплавов γ- FeMn в парамагнитном состоянии не может быть интерпретирована как на основе простейшей модели вырожденного электронного газа (парамагнетизм Паули), так и с помощью моделей, основанных на введении молекулярного поля (закон Кюри - Вейсса). Отметим, что значения у для этих сплавов значительно превосходят величины  $\chi$  чистых переходных металлов, у которых не наблюдается магнитное упорядочение. Для нормальных металлов в приближении вырожденного электронного газа  $\chi$  есть величина порядка 10<sup>-6</sup> в системе единиц СГС. Восприимчивость сплавов  $\gamma$  - FeMn имеет порядок 10<sup>-4</sup>.

Для исследования магнитных свойств  $\gamma$  - FeMn с малым содержанием марганца в эти сплавы добавляется в небольшом количестве углерод. Проводились исследования магнитной восприимчивости сплавов  $\gamma$  - FeMn в области высоких температур [58].

Следует отметить, что сплавы  $\gamma$ - FeMn являются антиферромагнетиками с необычно высокими значениями температуры Нееля T<sub>N</sub> [58]. Максимальное значение T<sub>N</sub> $\approx$  500K соответствует примерно 50% Mn.

Под действием всестороннего сжатия наблюдается сравнительно большое уменьшение значений T<sub>N</sub> сплавов γ - FeMn [58].

Основные сведения о магнитной структуре сплавов γ- FeMn были получены с помощью нейтронографии. Нейтронографией был установлен антиферромагнитный порядок в сплавах FeMn [58]. В зависимости от содержания компонент сплавы γ- Fe<sub>c</sub>Mn<sub>1-c</sub> обладают различными типами антиферромагнитного упорядочения.

При больших концентрациях железа  $C_{Fe}>0,85$  в сплавах  $\gamma$ - FeMn имеет место антиферромагнитная структура с дальним порядком вдоль оси [001]. Проекции атомных магнитных моментов на плоскость (001) образуют только ближний антиферромагнитный порядок (такая магнитная структура свойственна чистому  $\gamma$ - Fe ).

В области концентраций железа, подчиняющихся условию 0,4<С<sub>Fe</sub><0,85, имеет место изотропная магнитная структура. Этот тип магнитного упорядочения состоит из четырёх магнитных подрешёток. Магнитный момент каждой из подрешёток ориентирован вдоль одного из направлений типа [111] так, что полный магнитный момент элементарной ячейки равен нулю.

В области концентраций железа 0<С<sub>Fe</sub><0,4 имеет место коллинеарная антиферромагнитная структура с антиферромагнитным вектором,

направленным вдоль оси [001]. Такая магнитная структура свойственна  $\gamma$  - Mn.

Были получены экспериментальные результаты [58], показывающие, что переход от неколлинеарной магнитной структуры к коллинеарной при температуре  $T_N'$  сопровождается изменением симметрии кристаллической решётки. Происходит превращение ГЦК в ГЦТ (гранецентрированная тетрагональная решётка).

Экстраполяция значений средних атомных магнитных моментов сплавов γ- FeMn к нулевому содержанию марганца даёт для γ- Fe значение атомного магнитного момента, равное 0,5 µ<sub>B</sub>.-

Следует также отметить, что для сплавов  $\gamma$  – Fe<sub>C</sub>Mn<sub>1-C</sub> при уменьшении C<sub>Fe</sub> от 0,8 до 0,5 температура Нееля растет, хотя средний атомный магнитный момент уменьшается. Такая связь между T<sub>N</sub> и <m> является одной из особенностей магнитных свойств сплавов  $\gamma$  - FeMn.

Средняя величина атомного момента <m> для  $\gamma$ - Fe<sub>0,5</sub>Mn<sub>0;5</sub> при T выше T<sub>n</sub> равна (1,3 ± 0,3)  $\mu_{\text{Б}}$ . Это значение <m> согласуется с результатами измерений магнитных моментов ниже температуры Нееля. Согласно [58] для  $\gamma$ - Fe<sub>0,5</sub>Mn<sub>0;5</sub> при T<T<sub>N</sub> величина <m> равна 1  $\mu_{\text{Б}}$ .

#### 1.4.4.2. Некоторые другие свойства сплавов ү - FeMn.

Одной из интересных особенностей  $\gamma$  - FeMn является существование у этих сплавов больших аномалий теплового расширения при переходе от антиферромагнитного состояния к парамагнитному.

Тепловое расширение  $\gamma$  - FeMn исследовалось в работе [78]. При температурах ниже точек Нееля линейное расширение образцов увеличивается с температурой более медленно, чем в парамагнитной области. Таким образом, в результате магнитного упорядочения объем, занимаемый образцом при T = OK, оказывается несколько больше того объема, который этот же образец имел бы в отсутствие магнитного порядка.

Аномальное поведение термического расширения приводит к аномалиям коэффициента теплового расширения:

 $\alpha(T) = \alpha_{\rm H}(T) + \alpha_{\rm M}(T), \tag{1}$ 

70

где α<sub>н</sub> - нормальный коэффициент теплового расширения, возникающий в результате тепловых колебании кристаллической решетки;

α<sub>м</sub> - аномальная часть коэффициента теплового расширения, связанная с магнитным упорядочением вещества.

Для магнитоупорядоченных веществ существует «магнитный» вклад в теплоемкость. В связи с этим при переходе из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное состояние теплоемкость скачком увеличивается. Исследовалась теплоемкость сплавов γ- FeMn вблизи температуры Нееля [58].

Электросопротивление металлов и сплавов является физической величиной, которая весьма чувствительна к изменениям электронной структуры. Для сплавов ү- FeMn характерны аномалии температурной зависимости электросопротивления вблизи T<sub>N</sub>. Температурная зависимость электросопротивления ферро- и антиферромагнетиков связана с их магнитным состоянием.

При переходе в антиферромагнитное состояние происходит упрочнение сплавов γ - Fe Mn [58].

#### 1.4.5. Ферромагнитные сплавы Fe-Co.

Многочисленную группу магнитоупорядоченных веществ составляют металлические сплавы. Их изучение представляет двоякий интерес. В научном аспекте он связан с тем, что, изучая зависимость магнитных свойств от состава и кристаллической структуры сплавов и соединений, можно глубже подойти к решению проблемы возникновения магнитоупорядоченного состояния вообще. В практическом же аспекте важность этой проблемы вполне очевидна, поскольку все технические феррои и ферримагнитные материалы являются сплавами или соединениями [79].

Рассмотрим сплав переходных ферромагнитных металлов Fe - Co, имеющий ОЦК структуру. В сплавах Fe-Co зависимости точки Кюри и среднего атомного магнитного момента от состава имеют непростой вид. Кривые  $\langle m \rangle$  и T<sub>C</sub> носят не монотонный характер и в области составов 75-80 % Со на кривой  $\langle m \rangle$  имеется скачок, а на кривой T<sub>C</sub>- излом [79]. Это связано с наличием на диаграмме состояний области  $\alpha + \gamma$ . При 17% Со кривая T<sub>C</sub> пересекает границу  $\alpha + \gamma$  - области. В этом случае (в интервале составов 20-75% Co) кривая температурной зависимости самопроизвольной намагниченности Is(t) имеет резкий спад до нуля. Экстраполируя кривые Is(t) в область температур выше температуры  $\alpha \rightarrow \gamma$ - превращения, Форре определил более высокие "виртуальные" точки Кюри как температуры, при которой сплав перешел бы в парамагнитное состояние, если бы ОЦК  $\alpha$  -фаза не переходила в ГЦК  $\gamma$  - фазу.

По нейтронографическим измерениям найдены парциальные атомные моменты компонент сплава Fe-Co [80]. В случае сплава Co-Fe магнитный момент атома Co не меняется, а момент атома Fe растет от 2,2  $\mu_{\delta}$  при 50% Co и выше.

Железокобальтовые сплавы являются магнитными материалами с наибольшей намагниченностью насыщения  $B_S$  [80]. При эксплуатационной (комнатной) температуре из всех существующих магнитных материалов железокобальтовые сплавы обладают наибольшей намагниченностью насыщения ( $B_S$ =2,43 Тл, при 50% Со), превышающей на 13 % намагниченность насыщения железа.

Магнитные материалы с наибольшей намагниченностью насыщения применяют главным образом для изготовления магнитопроводов, основным требованием которых является получение наибольшей плотности магнитного потока. Железокобальтовые сплавы применяют в тех случаях, когда требуется наибольшая концентрация магнитного потока при минимальных размерах.

#### 1.4.6. Магнитообъемные эффекты в инварных γ-(Ni<sub>0.9-x</sub>Fe<sub>x</sub>)Mn<sub>0.1</sub>

#### сплавах.

В работе [81] из экспериментально измеренных температурных зависимостей коэффициента термического расширения (рис.1.24) и

линейной магнитострикции во внешнем магнитном поле до 9Тл определены значения спонтанной объемной магнитострикции  $\omega_s$  и коэффициента вынужденной магнитострикции d $\omega$ /dH при 4,2K. Показано, что их концентрационные зависимости представляют кривые с максимумом при x=0,5 и 0,55 соответственно. Проведено сравнение с подобными зависимостями для  $\gamma$ -Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> сплавов и показано, что магнитообъемный эффект в инварных сплавах имеет обменную природу и связан с нестабильностью магнитного состояния атомов железа.

Ферромагнитные  $\gamma$ -Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> сплавы с x>0,5 проявляют большую спонтанную магнитострикцию  $\omega_s$ , которая почти полностью компенсирует термическое расширение в широкой области температур для сплава с x=0,65 (инварный эффект). В этих же сплавах наблюдается также и большой коэффициент вынужденной магнитострикции d $\omega$ /dH. При температуре 4,2K эти характеристики резко возрастают с увеличением содержания железа в сплаве. Но из-за наличия  $\gamma/\alpha$  превращения не удается проследить их изменение вблизи концентрации  $x_c$ =0,67-0,75, соответствующей переходу сплавов из ферромагнитного состояния в спинстекольное.

Чтобы предотвратить  $\gamma/\alpha$  превращение вплоть до составов, где реализуется состояние спинового стекла, часто прибегают к добавкам марганца. При этом из-за антиферромагнитного взаимодействия между атомами марганец-марганец ( $J_{MnMn}<0$ ) характер конкурирующего обменного взаимодействия типа  $J_{NiNi}>0$ ,  $J_{NiFe}>0$  и  $J_{FeFe}<0$  кардинально не изменяется в тройных сплавах и все особенности в поведении основных физических свойств остаются похожими на двойные железоникелевые сплавы [81].

В работе [81] изучались закономерности формирования и изменения спонтанной и вынужденной магнитострикции в инварных γ-(Ni<sub>0.9-x</sub>Fe<sub>x</sub>)Mn<sub>0.1</sub> сплавах, где благодаря задержке γ/α превращения удается реализовать концентрационный фазовый переход ферромагнетик-спиновое стекло в пределах ГЦК решетки. Для эксперимента выбирались сплавы, где х изменялось через 0,05 для составов с x=0,2 - 0,5 и через 0,025 для составов с
x=0,5-0,65. Сплавы приготовляли из особо чистых компонентов методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Для определения спонтанной магнитострикции измеряли тепловое расширение сплавов в температурном интервале 90-900К с помощью кварцевого дилатометра DL-1500 со скоростью нагрева ~3К/мин. Измерение вынужденной магнитострикции осуществляли при 4,2К с помощью дилатометра в магнитном поле до 9Т, приложенного вдоль образца.

Механизмы формирования спонтанной  $\omega_{s}$  и вынужденной d $\omega/dH$ магнитострикций у сплавов с х≤ 0,5 имеют одну и ту же природу, связанную с изменением продольной компоненты намагниченности, которая обязана нестабильности магнитного момента атомов железа в такого сорта сплавах [81]. Весь магнитообъемный эффект [81] в инварных у – Fe-Ni сплавах может быть нивелирован внешним магнитным полем, сравнимым только с величиной эффективного молекулярного поля в такого рода системах. Из факта уменьшения  $\omega_S$  при нарастании d $\omega$ /dH следует также, что главным для проявления большой спонтанной магнитострикции является не столько разориентированной существование сильно магнитной структуры ферромагнетиков, сколько изменение продольной компоненты намагниченности. Такое изменение, скорее всего, происходит внутри магнитных неоднородностей, существующих на фоне ферромагнитной матрицы. Центрами таких неоднородностей могут служить статистические флуктуации атомов железа, где в ближайшем окружении находится максимальное число атомов железа и марганца. Атомы железа, находящиеся в центре таких флуктуаций, проявляют при этом максимальную магнитную неустойчивость вследствие почти нулевого молекулярного поля, ближайшим создаваемого окружением наличия В сплавах из-за конкурирующего обменного взаимодействия [81].



Рис<br/>1.24. Температурные зависимости коэффициента термического расширения <br/>  $\alpha$  в  $\gamma\text{-Ni}_{0,9\text{-x}}Fe_xMn_{0,1}$  сплавах. Стрелками показаны температуры Кюри сплавов.<br/>Заштрихованная область соответствует спонтанной магнитострикции <br/> $\omega_S$ этого сплава.

Выводы. Из вышеизложенного материала можно сделать следующие выводы. Магнитные свойства поверхности и тонких пленок недавно стали предметом интенсивной исследовательской деятельности. Фотоэмиссия внутренних уровней магнитных материалов изучалась. Самые ранние исследования эмиссии от 3s- внутреннего уровня таких систем доказали наличие сателлитов, которых нет в спектрах от немагнитных материалов. На сегодняшний день данных по изучению магнитных свойств сплавов на основе 3d- переходных металлов методом фотоэлектронной спектроскопии практически не встречается В литературе. Сложность изучения мультиплетного расщепления рентгеноэлектронных спектров 3s-внутренних уровней заключается во влиянии эффектов ковалентного смешивания или конфигурационного взаимодействия. Для ионных соединений с малой и большой степенью ковалентности эффекты конфигурационных очень взаимодействий перестают играть роль и давать вклад в обменное взаимодействие между 3s и 3d-уровнями. Поэтому в данной работе для исследования были выбраны системы с металлическим типом связи. Т.к. на высоком уровне влияние поля вакансий меньше, то в работе исследуются 3sвнутренние уровни.

Поэтому актуальным является развитие метода РЭС для исследования электронной структуры, химической связи элементов и ближнего окружения атомов, а также установления взаимосвязи между физическими свойствами и электронной структурой сплавов на основе 3d-металлов.

## <u>ГЛАВА 2.</u> ПРИНЦИПЫ И ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В Главе 2 описываются основные принципы метода рентгеноэлектронной спектроскопии, его возможности, преимущества и недостатки. Обосновывается выбор метода РЭС для исследования сплавов на основе переходных металлов.

### 2.1. Основные принципы метода РЭС и его возможности.

Рентгеноэлектронная спектроскопия основана на явлении фотоэффекта С использованием монохроматического рентгеновского излучения И определять энергии электронных уровней позволяет на основании измеренных кинетических энергий фотоэлектронов. Теория метода была заложена еще в 1905 году, когда А.Эйнштейн вывел уравнение для фотоэффекта [82]:

$$hv = E_{c_{\theta}} + E_{\kappa u_{H}} + \varphi; \qquad (2.1)$$

где hv - энергия фотона;

Е<sub>св</sub> – энергия связи валентного или внутреннего электрона в веществе, определяемая как энергия, необходимая для удаления электронов с данного энергетического уровня на бесконечность;

Е<sub>кин</sub> – кинетическая энергия фотоэлектрона после фотоионизации;

ф - работа выхода электрона из твердого тела в вакуум.

Работа выхода ф имеет большое значение. Она может изменить энергию связи на несколько электрон-вольт. В пространстве между источником электронов и входной щелью спектрометра существует большое электрическое поле, даже в том случае если источник электронов и спектрометр заземлены, т.е. выровнены уровни Ферми источника и камеры спектрометра. Любое различие в работе выхода для материалов источника и спектрометра приводит к возникновению контактной разности потенциалов и электрического поля в пространстве между источником электронов и камерой спектрометра [82]. В результате кинетическая энергия электронов  $\dot{E}_{\kappa u \mu}$  в камере спектрометра несколько отличается от той энергии, которую он имел при выходе из источника  $E_{\kappa u \mu}$  [82]. В эксперименте измеряется энергия  $\dot{E}_{\kappa u \mu}$ , а не  $E_{\kappa u \mu}$ . Если выбрать за начало отсчета уровень Ферми, то закон сохранения энергии запишется в следующем виде:

$$E_{c6} = h v - E'_{KUH} - \phi_{cn}; \qquad (2.2)$$

где  $\phi_{cn}$  - работа выхода материала, из которого сделан спектрометр. Следует заметить, что величина  $\phi_{cn}$  в соотношении (2) не зависит от материала источника; если этот материал не претерпевает никаких изменений с течением времени, то поправка на работу выхода во всех измерениях должна быть одна и та же.

На рис.2.1 на примере свободного атома в газовой фазе представлена схема физического процесса, который лежит в основе метода РЭС. На образец направляется пучок монохроматического рентгеновского излучения с энергией фотонов hv [83]. Атомы образца поглощают фотоны, и это поглощение является причиной эмиссии Электроны электрона. возбуждаются со всех уровней атома, на которых энергия связи Е<sub>св</sub> меньше hv, но с разной вероятностью, а поэтому линии в спектре неодинаковы по интенсивности. По закону сохранения энергии сумма кинетической энергии Е<sub>кин.</sub> электрона и энергии, которая необходима для перевода его с атомного уровня в вакуум, должна быть равна энергии рентгеновского фотона. Если величина hv известна и величина E<sub>кин</sub> измерена при помощи электронного спектрометра, то можно определить энергию связи электрона на том или ином уровне в атоме, которая характеризует химическую связь в соединении. Каждый химический элемент имеет свой специфический набор значений Е<sub>св</sub> для внутренних электронов, и по ним можно судить об элементном составе образца. На практике при измерениях с твердыми образцами нужно еще учитывать работу выхода спектрометра  $\phi_{cn}$  [83], что обычно делается в процессе калибровки спектрометра.



Рис.2.1. Схема физического процесса, который лежит в основе метода РЭС.

Спектр с высоким разрешением состоит из очень узких линий, которые отделены от непрерывного энергетического спектра электронов. Главная особенность этих линий состоит в том, что пик линии определяет энергию связи элемента на внутренних уровнях. Более детальное изучение фотоэлектронной линии показывает, что она состоит из основной линии и более или менее равномерного энергетического распределения.

Ширина линии определяется тремя факторами:

- 1. Шириной и формой возбуждающей линии. Рентгеновская линия имеет приблизительно лоренцову форму.
- 2. Шириной атомного уровня, с которого выбрасывается электрон. После ионизации внутренней оболочки образовавшаяся вакансия заполняется приблизительно через 10<sup>-16</sup> сек. Согласно соотношению неопределенности это время соответствует "неопределенности" в энергии уровня порядка нескольких электрон вольт. Последняя величина есть собственная ширина уровня; она характеризует верхний предел точности, с которой может быть измерена энергия данного уровня.
- Аппаратурным уширением, связанным с практической невозможностью осуществить идеальную фокусировку электронов и шириной щелей перед источником и детектором.

Что касается формы РЭС-спектров, то для электронов внутренних оболочек характерны узкие линии, для электронов в зоне проводимости широкие энергетические распределения. Площадь под кривой электронного спектра пропорциональна числу выбитых электронов, а положение максимума специфично для каждого атома.

С помощью рентгеноэлектронной спектроскопии можно исследовать образца без разрушения поверхность твердых тел, В том числе адсорбированные процессы, на нем молекулы И протекающие на поверхности (коррозия, адсорбция, катализаторы и.т.д.). Глубина выхода фотоэлектронов из образца составляет не более 5 нм, поэтому метод

позволяет исследовать только верхний поверхностный слой. Если вещество не покрыто чужеродной пленкой, то метод дает сведения о всем веществе в объеме. В этом случае на основе зависимости значения Е<sub>св</sub> от эффективного заряда, его степени окисления и характера химической связи изучаемого атома с соседними можно изучать электронные и геометрические соединений. С РЭС характеристики химических помощью можно исследовать и определять в химическом соединении все элементы кроме водорода в любом агрегатном состояни. Эксперимент обычно проводят с твердыми веществами в виде порошков или пластинок. Для исследования легколетучих образцов прибегают к замораживанию. Минимальная доза элемента в образце, которую можно исследовать, составляет примерно 10<sup>-5</sup> г. Предел обнаружения элемента достигает 10<sup>-7</sup> и даже 10<sup>-9</sup> г. Обычная масса образца 10-100 мг. Образцы можно охлаждать до температуры жидкого азота или нагревать до нескольких сот градусов Цельсия. Основное требование к образцу: вещество не должно разлагаться в вакууме и под воздействием рентгеновского излучения.

Преимуществом РЭС является то, что энергия фотонов сравнительно велика, вследствие этого энергия фотоэлектронов имеет такую величину, что небольшие загрязнения поверхности не изменяют форму спектра, так как электроны проходят поверхностный слой практически без потерь энергии.

Интенсивность данной фотоэлектронной линии пропорциональна потоку фотонов, заселенности исследуемой орбитали и ее сечению фотоэффекта. Зависимость сечений фотоионизации электронных оболочек ряда элементов от энергии кванта hv приведена в [84].

В РЭС-спектрах главный интерес представляют энергии СВЯЗИ валентных электронов И электронов внутренних оболочек. При обнаружилось, экспериментально интерпретации энергии связи ЧТО полученные значения энергии связи сильно отличаются от собственной энергии соответствующего электрона В исходном состоянии атома, вычисленной в приближении Хартри-Фока. Разность их представляет собой энергию, которая высвобождается, когда атом релаксирует при аккомадации дырки, образовавшейся во внутренней оболочке. В [85] процесс фотоэмиссии представлен как последовательность двух стадий:

- Возбуждение купмансовского состояния, то есть состояния с энергией связи, вычисленной в предположении замороженности орбиталей;
- 2) Переход атома с дыркой в конечное собственное состояние. Электронная релаксация не ограничивается только фотоионизацией самого атома. Соседние атомы также будут участвовать в этом процессе, так как они поляризуются в поле единичного точечного заряда. Результирующая сила может возбудить колебания кристаллической решетки. В металле электроны проводимости реагируют на эту поляризацию, экранируя дырку, образовавшуюся в результате фотоэффекта. Все эти явления сказываются на величине энергии связи.

Метод РЭС - неразрушающий метод исследования, так как рентгеновское излучение, которое служит для возбуждения фотоэлектронов, почти не создает повреждений в большинстве материалов.

РЭС оболочек внутренних атомов можно рассматривать как спектроскопию конечных состояний этих оболочек. Полученные с ee конечному отрелаксировавшему помощью данные относятся К И экранированному состоянию иона в твердом теле. Релаксация и экранировка проявляются в величине энергии связи. Контур спектральной линии содержит лоренцовское уширение; уширение, обусловленное возбуждением фононов; и в случае металлов, ассиметрию, вызванную эффектом твердых тел.

В спектрах ИОНОВ С независимыми оболочками проявляется мультиплетное расщепление внутренних уровней и структура конечного самой незастроенной оболочки. Bo состояния всяком случае, электростатическое взаимодействие между электронами превращает процесс фотоэмиссии в многоэлектронное явление, в котором фотоэмиссия сопровождается переходами во внешней оболочке.

#### 2.2. Электронные спектрометры

В рентгеноэлектронной спектроскопии применяют различные типы энергоанализаторов для фокусировки электронов: магнитные И электростатические. Большинство ИЗ современных электронных спектрометров являются приборами с электростатической фокусировкой. Это серийная продукция фирмы Varian, Hewlett-Packard, Perkin-Elmer, Vaccum Generation, а так же отечественные приборы специального конструкторского бюро Академии Наук. Существуют два основных типа энергоанализаторов для электростатических спектрометров: анализатор типа цилиндрическое зеркало и концентрический полусферический анализатор. Оба они являются дисперсионными анализаторами, то есть в них электроны диспергируют по энергиям под действием отклоняющего электростатического поля таким образом, что при заданном значении поля измеряются лишь энергии, лежащие в узком интервале. Используются также и анализаторы с задерживающим полем: в них используется сферическая электронная оптика, где в сетке перед коллектором прилагается задерживающий потенциал, и только электроны с энергией выше этого потенциального барьера могут достичь коллектора.

## 2.2.1. Рентгеноэлектронные магнитные спектрометры

В магнитных электронных спектрометрах для фокусировки электронов используют магнитное поле. Спектрометр с двойной фокусировкой без деталей наиболее успешно применяется железных часто И ДЛЯ рентгеноэлектронной спектроскопии [86]. Двойная фокусировка обеспечивается неоднородным магнитным полем, создаваемым набором цилиндрических катушек. Двойная фокусировка электронов магнитным

полем позволяет достичь лучшего разрешения по сравнению с электростатической при прочих равных условиях.

В настоящее время магнитные энергоанализаторы применяются сравнительно редко вследствие их дороговизны и громоздкости. Однако они имеют ряд существенных преимуществ перед электростатическими. Анализатор магнитного типа конструктивно отделен от вакуумной камеры спектрометра. Это позволяет применять различные способы воздействия на образец, сопровождающиеся интенсивным выделением агрессивных газовых потоков непосредственно в вакуумном объеме спектрометра без ущерба для фокусирующих свойств прибора.

В электростатических же приборах такое газовыделение может привести к нарушению чистоты поверхности стенок вакуумной камеры, являющейся электродами энергоанализатора, что отразится на фокусировке электронов.

Кроме того, преимуществом электронных магнитных спектрометров по сравнению с электростатическими является постоянство светосилы И разрешения по всей энергетической области. Это особенно важно для изучения спектров валентных полос, которые также контрастны, интенсивны разрешены, как и спектры внутренних уровней. Таким образом, И электронные магнитные спектрометры, обладая очень высокой точностью в измерении электронных спектров, принципиально позволяют использовать в эксперименте практически любые технологические приставки И приспособления для дополнительного физико-химического и механического воздействия на образец. Возможность использования нагрева, расплава, распыления, механической чистки, охлаждения, излома, химической обработки поверхности и т. п. ставят электронные магнитные спектрометры с двойной фокусировкой в ряд совершенно уникальных приборов современной экспериментальной науки.

В основу электронного магнитного спектрометра конструкции ФТИ УрО РАН была положена модель безжелезного бета-спектрометра с двойной фокусировкой неоднородным магнитным полем осевой симметрии конструкции К.Зигбана [87].

Спектрометр [88] состоит из следующих основных узлов: источника излучения, возбуждающего электроны и образцедержателя; энергоанализатора электронов, системы автокомпенсации вариаций внешних магнитных полей, системы вакуумной откачки, системы автоматизации, регистрации и обработки электронных спектров.

Электронно-оптическая схема спектрометров этого типа представлена на рис.2.2.

возбуждения Для образце электронов В используется характеристическое рентгеновское излучение, энергия которого зависит от выбора материала анода. Фотоэлектроны вылетают с поверхности образца под углом 90° от направления падения квантов и через входную щель попадают в энергоанализатор, при этом толщина анализируемого слоя зависит от угла падения квантов и меняется от десятков до сотен ангстрем. Магнитное поле энергоанализатора, создаваемое в зазоре между двумя коаксиальными катушками и меняющееся с расстоянием р от оси симметрии как 1/ $\sqrt{\rho}$ , обеспечивает двойную фокусировку электронов определенной энергии на угол  $\pi\sqrt{2}$ . В зависимости от величины тока в катушках, создающих поле, фокусируются электроны с разной энергией.

Сфокусированные электроны попадают через выходную щель энергоанализатора в детектор, сигнал с которого поступает на предусилитель и далее на пересчетное устройство.

В спектрометре установлена рентгеновская трубка открытого типа с изолированным анодом из алюминия. В качестве катода используется спираль из торрированного вольфрама. Мощность рентгеновской трубки 0,6кВт.

Электронный магнитный спектрометр имеет анализатор электронов, разработанный на базе конструкции энергоанализатора β- спектрометра с двойной фокусировкой.



Рис.2.2. Электронно-оптическая схема спектрометра.

Энергоанализатор состоит из двух коаксиальных цилиндрических катушек, параметры которых подобраны так, что в пространстве между катушками поле меняется по закону  $1/\sqrt{\rho}$ , где  $\rho$  - радиальная координата. Расчеты [89] показали, что хорошее приближение могут обеспечить катушки, параметры которых приведены в таблице 2.1:

Параметры катушек	Внутренняя	Внешняя	
	катушка	катушка	
число витков	357	79	
средний радиус, мм	240	360	
высота, мм	490	490	
размеры сечения медного провода			
с хлопчатобумажной изоляцией,			
MM	2,26×3,8	2,63×1,81	
число намотанных проводов	2	4	
число слоев	4	2	
сопротивление, Ом	0,578	0,179	

Таблица 2.1. Параметры катушек.

В качестве детектора электронов используют вторичный электронный умножитель фирмы "Mullard" и ВЭУ-6, отличающийся небольшими размерами, устойчивостью пребывания в атмосфере и стабильностью усиления. Детектор может перемещаться относительно оптической оси спектрометра и вдоль её, что необходимо для настройки прибора. Управление перемещением детектора выведено за пределы исследовательской камеры и может производиться без срыва вакуума.

Для устранения внешнего магнитного поля и его вариаций в приборе применена система компенсирующих колец Гельмгольца. Она состоит из трех пар взаимно перпендикулярных катушек [90]. Вертикальная составляющая напряженности внешнего магнитного поля компенсируется парой круглых катушек диаметром 3,2 ÷ 3,4 метра. Одна из катушек находится на полу с центром в месте расположения спектрометра, вторая расположена над ней на расстоянии 2 метра. Горизонтальная составляющая магнитного поля компенсируется двумя парами квадратных катушек размерами 2×2 метра, расстояние между парой которых равно 1.14 метра.

имеются две обмотки -Ha каждой ИЗ катушек силовая И автокомпенсирующая. Силовые обмотки каждой пары катушек создают магнитное компенсирующее среднее значение поле, составляющей напряженности внешнего магнитного поля. Обмотки автокомпенсации предназначены для сведения к нулю вариаций внешнего магнитного поля.

Силовая обмотка каждой из катушек имеет 50 витков провода диаметром 1,35 мм, обмотка автокомпенсации - 500 витков провода диаметром 0,47 мм. Так как на разрешение спектрометра влияет только вертикальная компонента магнитного поля, то в приборе введена автокомпенсация вариаций внешнего магнитного поля только по этой компоненте [91].

Для управления ходом эксперимента были использованы микро - ЭВМ "Электроника" с развитой операционной системой рафос, сопряженной со стандартом КАМАК [92]. Главной задачей системы управления является: задание в диалоговом режиме начальных параметров эксперимента для начальной настройки спектрометра, установление тока в отклоняющих катушках спектрометра в заданных пределах с заданным шагом; регистрация и отображение полученных спектров; первичная обработка сигналов с помощью микро-ЭВМ.

Для создания необходимого отклоняющего тока в катушках применяется преобразователь "Код-ток" диапазон измерения тока 880 - 1699 мА, минимальный шаг измерения 0,1 мА. Исходя из этих требований весь диапазон по току разделен на два поддиапазона: 881-1290,5 мА и 1290,5-1699 мА, то есть величина каждого поддиапазона 409,5 мА, что при минимальном шаге 0,1 мА соответствует 4096 дискретным значениям, которые могут быть получены с помощью 12 - разрядного цифроаналогового преобразователя.

Для получения сверхвысокого вакуума используется система двухступенчатой безмасляной откачки. В качестве основного элемента вакуумной системы используется агрегат безмасляной откачки "Эра". Он включает в себя два цеолитовых насоса "НЭМ-100" входящего в комплект агрегата "Эра" - 1-10<sup>-2</sup> мм рт ст. [93].

Для увеличения быстроты откачки системы в агрегате "Эра", на место фланца высоковакуумного датчика установлен второй магниторазрядный насос типа "Hopд-100". Он обязал быстроту откачки насосов при давлении 5×10<sup>-6</sup> мм рт ст., что составляет не менее 160 л/сек. Объем вакуумной камеры спектрометра, представляющей часть тора, составляет 15л. Агрегат безмасляной откачки находится за пределами системы компенсации внешних полей спектрометра и соединен с вакуумной системой, составляет 80 литров.

При смене образцов или профилактике рентгеновской трубки напускается азот или воздух. Последующая откачка производится цеолитовым насосом или механическим насосом ВН - 461 М через азотносорбционную ловушку до давления 10<sup>-1</sup> мм рт. ст. Это является допустимым значением ввиду малости используемого объема по отношению к общему объему вакуумной системы (объем камеры рентгеновской трубки и образца составляет примерно 1л).

После достижения форвакуума открывается вакуумный шлюз, и дальнейшая откачка производится магниторазрядными насосами. Такая методика позволяет получить рабочий вакуум в системе 5×10<sup>-6</sup> мм рт. ст. за 15-20 минут [94]. Для поддержания стабильного вакуума непосредственно рядом с рентгеновской трубкой, размещена ловушка емкостью 0,2 литра, выполняющая роль криогенного насоса.

На рис.2.3 изображена схема спектрометра. В состав спектрометра входит энергоанализатор, представляющий собой две коаксиальные фокусирующие катушки 1,2, между которыми расположена вакуумная каме-



Рис.2.3. Схема рентгеноэлектронного магнитного спектрометра

- 1, 2 фокусирующие катушки;
- 3 вакуумная камера;
- 4, 5 входная и выходная щели энергоанализатора;
- 6 детектор;
- 7 рентгеновская трубка;
- 8 кольца Гельмгольца.

ра 3, имеющая форму разрезанного тора. Внутри торовой камеры расположены входная 4 и выходная 5 щели энергоанализатора, а также детектор 6. К фланцу торовой камеры со стороны входной щели через шлюзовое **устройство** пристыкована исследовательская В камера. 7. исследовательской камере расположены рентгеновская трубка образцедержатель, приставки для охлаждения и механической чистки. Спектрометр помещен в зону трех взаимоперпендикулярных пар колец Гельмгольца 8 (на рисунке в уменьшенном масштабе). Все узлы и детали спектрометра, находящиеся в зоне колец Гельмгольца, выполнены из немагнитных материалов.

## 2.2.1.1. Дополнительные приспособления в электронном магнитном спектрометре.

Для эффективной очистки поверхности образцов в вакууме в электронном магнитном спектрометре используются специальные приставки, позволяющие исследовать образцы при низких и высоких температурах в сверхвысоком вакууме с одновременной возможностью механической чистки поверхности. Кроме того, имеются дополнительные приспособления: нагрев, скол, излом, распыление, срез, травление образцов [95-97].

а) Приставка для механической чистки образцов

Механическая чистка в вакууме является наиболее эффективным способом очистки поверхности. В спектрометре имеются приставки для скола монокристаллических образцов и среза поверхности поликристаллических образцов.

На рис.2.4 представлена разборная рентгеновская трубка (анод 6, катодный узел 9). Исследуемый образец 1 размером 10-15-2 мм закрепляется в держателе 7. На штоке 3 крепится сменный нож 2. С помощью рукоятки 5, расположенной вне вакуумной камеры, шток передвигается вдоль поверхности образца, и закрепленный на штоке нож срезает верхний слой образца. Прижим ножа к поверхности осуществляется за счет упругих

свойств ножа и штока. Радиальные нагрузки на шток осуществляются подшипником 4. Вакуумный переход обеспечивается уплотнением Вильсона 8. В зависимости от твердости образца нож изготовляется из стали 12Х18Н9Т, Р6М5К5 и сплава ВК8. С помощью этого же приспособления осуществляется монокристаллических образцов. Для скол очистки поверхности образцов с повышенной твердостью применение ножа малоэффективно, поэтому была создана приставка для послойного снятия поверхности. Приспособление представляет собой механизм, который одновременно вращает и продвигает алмазную ленту по поверхности образца, что исключает загрязнение ранее снятыми слоями. Длина ленты 135 мм, ширина 10 мм, за один проход по поверхности образца лента продвигается с помощью рукоятки, расположенной вне вакуумной камеры. Устройство позволяет осуществить подход к образцу, прижим, снятие поверхностного слоя, отжим и возврат.



*Рис.2.4.* Рентгеновская трубка для механической очистки в ваккуме. 1 – образец; 2 – сменный нож; 3 – шток; 4 – подшипник; 5 – рукоятка; 6 – анод; 7– держатель; 8 – уплотнение Вильсона; 9 – катодный узел.

### 2.3. Возможности метода по отношению к изучаемым образцам

Методом РФЭС можно изучать все элементы от Li до самых тяжелых элементов периодической системы. В качестве образца могут быть использованы твердые тела, замороженные жидкости и газы. Образцы могут быть порошкообразными или монолитными с гладкой поверхностью. Они могут быть электрически проводящими, полупроводниками или диэлектриками. Порошкообразные образцы могут иметь вид гранул, быть запрессованными в оправку или насыпаны на подложку. Так как эксперимент проще всего проводить для твердых тел в виде порошков или пластинок, то обычно предпочитают малолетучие образцы. Для исследования легколетучих образцов прибегают к замораживанию. Минимальное количество элемента в образце, которое можно исследовать – 5 - 10 г. Основные ограничения для образцов сводятся к двум требованиям: 1) вещество не должно разлагаться в вакууме; 2) вещество не должно разлагаться под действием рентгеновского излучения.

Желательно, чтобы образец находился в электрическом контакте с держателем. Если такой контакт отсутствует, то при его облучении поверхность вследствие эмиссии фотоэлектронов может оказаться положительно заряженной. Такой эффект зарядки может привести к ошибкам при оценке энергии связи. Насколько он существенен, зависит от образца, от устройства источника рентгеновского излучения и исследовательской камеры спектрометра.

## 2.4. Методика получения спектров

В спектрометре напряженность магнитного поля В пропорциональна току I, протекающему через фокусирующие катушки:

## В=k\*I или В\*R=c\*I

где R-радиус центральной орбиты энергоанализатора,

к и с-величины постоянные для данного прибора, определяемые с помощью калибровочной линии. Зная B\*R по таблицам [82] легко найти кинетическую

энергию электронов, а затем и энергию связи. В качестве калибровочной линии используют линии с известной энергией. В настоящей работе спектры калибровались по линии C1s углерода от слоя углеводородов, находящихся в объеме спектрометра.

В качестве возбуждающего излучения применялась Кα - линия (1486,6 эВ). Рентгеновская трубка работала алюминия В режиме: напряжение-13 кВ, анодный ток-30 мА. Разрешение прибора-(1-1,2 эВ), точность измерения положения рентгеноэлектронных спектров находится в пределах от 0,1 до 0,29В. Ошибка измерения интенсивности линии до 3%. Регулировка, измерение и стабилизация температуры выполнялась при системы ПП-63 с использованием термопары хромель-алюмель. помощи Пределы отклонений термо-ЭДС не превышали 0,09 Мв в течение всего эксперимента. Ошибка измерения температуры на различных образцах составляла 10%.

*Технические характеристики спектрометра*. Разрешение спектрометра -  $10^{-4}$ , светосила прибора – 0,085 %.

Выводы: Метод рентгеноэлектронной спектроскопии является одним из наиболее мощных прямых методов изучения химической связи элементов, ближнего окружения атомов и электронной структуры вещества. Кроме того, использование рентгеноэлектронного магнитного спектрометра, преимуществом которого по сравнению с электростатическими является постоянство светосилы и разрешения по всей энергетической области, позволяет применять в эксперименте практически любые технологические приспособления для температурного и механического приставки и воздействия на образец непосредственно в вакуумном объеме спектрометра без ущерба для фокусирующих свойств прибора. Поэтому, метод РЭС с использованием рентгеноэлектронного магнитного спектрометра является наиболее подходящим для решения поставленных задач.

## <u>ГЛАВА 3.</u> РАЗВИТИЕ МЕТОДА РЭС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 3d- ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В третьей главе описывается методика исследования магнитных материалов на основе 3d- переходных металлов. Рассмотрены приспособления для нагрева образцов и очистки поверхности образца в сверхвысоком вакууме. Приведена методическая часть, описывающая методику очистки поверхности и получения спектров, которые дают информацию об атомных магнитных моментах и локализации 3d - электронной плотности атомов металла.

## 3.1 Синтез, структура и свойства инварных сплавов

Для эксперимента были выбраны сплавы Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub>, Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>, Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>, Со<sub>х</sub>(FeMn)<sub>1-х</sub> (x=0.3 и x=0.7), (Ni<sub>0.9-x</sub>Fe<sub>x</sub>)Mn<sub>0.1</sub> (x=0.2; x=0.5), имеющие ГЦК решетку. Образцы изготавливались в институте физики металлов (г. Екатеринбург) из особо чистых компонентов методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Эти сплавы имеют разные магнитные характеристики и магнитную структуру: (Ni<sub>0.9-x</sub>Fe<sub>x</sub>)Mn<sub>0.1</sub> – ферромагнитные сплавы (для Т<sub>с</sub>=650К,  $Fe_{50}Ni_{40}Mn_{10}$ Т<sub>с</sub>=400К);  $Fe_{20}Ni_{70}Mn_{10}$ для  $Co_{0,3}(FeMn)_{0,7}$ антиферромагнитный инвар с T<sub>N</sub>=300К (при T< T<sub>N</sub> – сплав находится в антиферромагнитном состоянии, а при T>T<sub>N</sub> – в парамагнитном состоянии);  $Co_{0.7}(FeMn)_{0.3}$  – Ферромагнитный сплав с  $T_C$ = 730К (при T<  $T_C$  – сплав находится в ферромагнитном состоянии, а при T>T<sub>C</sub> – в парамагнитном состоянии); Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>, Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub>-ферромагнитные сплавы (для Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>, T<sub>C</sub>=873K, для Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> T<sub>C</sub>=500K), Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>- антиферромагнитный инвар с магнитным моментом атомов железа  $\mu_{Fe}=0,5\mu_{F}$  T<sub>N</sub>=500K.

# **3.2** Разработка методики получения спектров магнитных материалов при температурах ниже T<sub>C</sub> и T<sub>N</sub> и выше этих температур

Как уже указывалось выше электронный магнитный спектрометр, обладая очень высокой точностью в измерении электронных спектров,

принципиально позволяет использовать в эксперименте практически любые технологические приставки и приспособления для дополнительного физикохимического и механического воздействия на образец, без ущерба для фокусирующих свойств прибора. Возможность использования нагрева, механической расплава, охлаждения, распыления, чистки, излома, обработки поверхности образцов и т.п. [95-97] химической ставит электронные магнитные спектрометры с двойной фокусировкой в ряд совершенно уникальных приборов современной экспериментальной науки.

## 3.2.1 Приспособления для исследования образцов при повышении температуры

Ниже характерной для каждого магнитного вещества критической температуры ( $T_{yn}$ ) - точки Кюри ( $T_C$ ) для ферромагнетиков и точки Нееля ( $T_N$ ) для антиферромагнетиков происходит спонтанное упорядочение магнитных моментов. Нас интересовало исследование материалов как в парамагнитном состоянии, так и в магнитоупорядоченном. Для этого необходимо было в каждом конкретном случае по-своему изменять температуру образца, чтобы перейти через  $T_C$ .

Для исследования образцов с нагревом образцедержатель был снабжен печью для нагрева образца до 1500°С и термопарой. Нагрев осуществлялся резистивной печкой, корпус которой изготовлен из керамики с бифилярной намоткой нагревающей спирали из тантала. Мощность печи 100Вт. Температура образца измерялась с помощью платино-платино-родиевой термопары. В работе [98] уделено внимание оценке влияния поля печи на спектры и показано, что значительная величина поля печи непосредственно в районе самой печи, которое сопоставимо с полями вносимыми ферромагнитными образцами, не сказывается на спектрах возможно по той причине, что при использовании рентгеновской трубки для возбуждения электронов последние вырываются со значительной площади образца облучаемой скользящим рентгеновским лучем. В случае, когда для перехода парамагнитное состояние было необходимо охлаждать образцы, В

использовалась рентгеновская трубка с приставкой для охлаждения.

#### 3.2.2 Приставка для механической чистки поверхности образцов

Для того чтобы форма спектров 3s- внутренних уровней не искажалась от вкладов углеводородных и окисных загрязнений, а имела только мультиплетную структуру, которая дает информацию о магнитных характеристиках вещества, необходимо правильно выбрать способ очистки поверхности от загрязнений.

В [99] проведено исследование влияния способа очистки поверхности от загрязнений (нагрев, травление ионами аргона, механическая чистка в спектрометра) образцов камере металлметаллоид на содержание металлоида в поверхностном слое. Обнаружено, что ионное травление уменьшает интенсивность спектра металлоида (пропорциональную содержанию элемента на поверхности образца), а нагрев увеличивает на 10% с поверхностью образца, очищенного с ПО сравнению помощью механической чистки в вакууме. Поэтому наиболее эффективным способом очистки поверхности признан механический, при котором существенно понижается количество углеводородных и прочих загрязнений и не изменяется состав поверхности образца.

На рис.3.1 представлена разборная рентгеновская трубка (анод 6, катодный узел 9). Исследуемый образец 1 размером 10-15-2 мм закрепляется в держателе 7. На штоке 3 крепится сменный нож или вольфрамовая щетка2. С помощью рукоятки 5, расположенной вне вакуумной камеры, шток передвигается вдоль поверхности образца, и закрепленный на штоке нож срезает верхний слой образца. Прижим ножа (щетки) к поверхности осуществляется за счет упругих свойств ножа и штока. В зависимости от твердости образца нож изготовляется из стали 12Х18Н9Т, Р6М5К5 и сплава BK8. C помошью ЭТОГО же приспособления осуществляется скол монокристаллических образцов. Для очистки поверхности образцов с повышенной твердостью применение ножа малоэффективно, поэтому была создана приставка для послойного снятия поверхности.



Рис.3.1 Рентгеновская трубка для механической очистки в ваккуме. 1 – образец; 2 – сменный нож; 3 – шток; 4 – подшипник; 5 – рукоятка; 6 – анод; 7– держатель; 8 – уплотнение Вильсона; 9 – катодный узел

Приспособление представляет собой механизм, который одновременно вращает и продвигает алмазную ленту по поверхности образца, что исключает загрязнение ранее снятыми слоями. Длина ленты 135 мм, ширина 10 мм, за один проход по поверхности образца лента продвигается с помощью рукоятки, расположенной вне вакуумной камеры. Устройство позволяет осуществить подход к образцу, прижим, снятие поверхностного слоя, отжим и возврат.

Для отработки методики очистки поверхности образцов от слоя углеводородов, адсорбированных газов и окисной пленки были исследованы спектры эталонных образцов (Мо, Fe α)

На рисунках 3.2 - 3.5 представлены рентгеноэлектронные спектры C1s (рис. 3.2), O1s (рис. 3.3), Fe2p (рис.3.4), ВП α - Fe (рис.3.5). Эксперимент позволяет проследить эволюцию этих линий в процессе очистки образца при комнатной температуре (293 K).

Спектр 1 (рис. 3.2) представляет C1s –линию от углеводородов до очистки образца в камере спектрометра при комнатной температуре (293 K). Контрастность (Imax/Iфон) линии была 1.7. После механической чистки поверхности образца при комнатной температуре линии C1s не наблюдается (рис. 3.2).

Спектр 1 (рис. 3.3.) представляет собой O1s - линию кислорода до очистки поверхности образца в камере спектрометра при комнатной температуре. Поверхность образца после внесения с воздуха содержит в спектре O1s линии кислорода два максимума, отражающих содержание кислорода в загрязнениях – окислах и адсорбатах. Максимумы наблюдаются при энергиях 530эВ и 532эВ соответственно. Ширина линии на середине интенсивности 1.7эВ, контрастность – 1.8. После механической чистки поверхности образца при комнатной температуре интенсивность линии O1s падает до 0.1-0.2 (кривая 2, рис.3.3.).

На рис. 3.4 представлены спектры Fe2p-линии железа, полученные при комнатной температуре до очистки поверхности и после ее очистки в

сверхвысоком вакууме. Из сравнения спектров видно, что механической чисткой полностью удается очистить поверхность образца от окислов при комнатной температуре (кривая 2, рис. 3.4).

Структура валентной полосы  $\alpha$  - железа, соответствующая различным степеням очистки поверхности образца в вакууме представлена на рис. 3.5. применение механической чистки позволило получить истинную структуру валентной полосы  $\alpha$  - железа, определить относительные интенсивности и положение максимумов, т.е. механическая чистка в сверхвысоком вакууме исключает искажения спектров и позволяет получить истинную структуру спектра валентной полосы.

При исследовании бинарных и тройных сплавов на основе 3dметаллов степень очистки поверхности образцов определялась по спектрам O1s, C1s, M2p (M2p- 2p-спектр металла). В спектрах Fe2p, Co2p, Mn2p, Ni2p отсутствовали максимумы от окислов. Процедура очистки образца проводилась на протяжении всего эксперимента перед каждой съемкой M3sспектров (М- металл) и спектров валентных полос.



Рис.3.2 Рентгеноэлектронные спектры C1s, полученные в условиях разной степени очистки поверхности образца (Fe  $\alpha$ )



Рис.3.3 Рентгеноэлектронные спектры O1s, полученные в условиях разной степени очистки поверхности образца (Fe α )



Рис. 3.4 Рентгеноэлектронные спектры Fe2p, полученные в условиях разной степени очистки поверхности образца (Fe  $\alpha$ )



Рис.3.5 Рентгеноэлектронные спектры валентной полосы Fe α, полученные в условиях разной степени очистки поверхности образца

# 3.2.3 Выбор спектров внутренних уровней для определения параметров, непосредственно связанных с атомным магнитным моментом атомов 3d- элементов.

Метод рентгеноэлектронной спектроскопии может быть использован для изучения магнитных свойств металлических систем. РЭС позволяет получить достоверные данные об изменении химической связи элементов и плотности состояний электронов в валентной полосе. Спектры внутренних уровней переходных металлов форму, систем имеют сложную обусловленную как особенностями электронной структуры, так И процессами, возникающими при образовании внутренней вакансии: В результате электростатического взаимодействия двух оболочек 3d-И ионизированной возникает мультиплетное расщепление рентгеноэлектронных наблюдается линий, т.е. несколько конечных состояний. Интенсивность и положение максимумов спектров конечных состояний определяется числом нескомпенсированных 3d- электронов и, следовательно, атомным магнитным моментом d- металлов. Поэтому из информацию параметров спектров можно получить 0 магнитных характеристиках вещества.

Считается [2], что в спектрах внутренних уровней металлических систем 3d- металлов отсутствуют shake-up- сателлиты в отличие от спектров P3- металлических систем [100], поэтому структура спектров внутренних уровней должна описываться только мультиплетным расщеплением.

Для изучения были выбраны 3s- спектры, так как в них имеет место более простое мультиплетное расщепление, чем в 3p- спектрах. Исследование же 2p- спектров показало, что мультиплетное расщепление в них мало (десятые доли электрон-вольта) и приводит лишь к уширению основного максимума [2]. Выбитые 3s- электроны могут оказаться в двух конечных состояниях с S +1/2 и S -1/2. Отношение интенсивностей максимумов мультиплетного расщепления можно записать через отношение мультиплетностей [2]:

$$I_2/I_1 = S/(S+1),$$
 (3.1)

где S- спиновое квантовое число. Расстояние между пиками есть энергия обменного взаимодействия:

$$\Delta = (2S+1)I_{SD}, \tag{3.2}$$

где I<sub>SD</sub>- внутриатомный обменный интеграл между 3s и 3d-электронам, зависящий от перекрытия 3d- и 3s- оболочек.

Магнитный момент атомов определяется из выражения:

$$\mu_{\rm S} = 2\mu_{\rm B}\sqrt{(S+1)S} , \qquad (3.3)$$

где µ<sub>в</sub> –магнетон Бора, S- спиновый момент неспаренных 3d-электронов.

Исследования сложной структуры рентгеноэлектронных спектров внутренних уровней дают информацию о величинах межэлектронных взаимодействий, о пространственном перекрытии оболочек, энергетическом расстоянии между ними, перераспределении электронов между орбитами, изменении числа нескомпенсированных d- электронов.

## 3.2.4 Выбор режимов съемки спектров

Для того чтобы получить хорошо разрешенные спектры M3s (Мметалл), необходимо было подобрать оптимальный режим съемки спектров.

Исследования проводились на рентгеноэлектронном магнитном спектрометре с двойной фокусировкой с разрешением менее 0.1 эВ, при возбуждении Al Kα –линией (1486,6 эВ) в вакууме 10<sup>-6</sup>-10<sup>-7</sup> Па. Ширина Au4f<sub>7/2</sub> равна 0,7 эВ. Режим работы рентгеновской трубки: U=14кB, I=30мA.

3s спектры металлов являются менее интенсивными и контрастными, чем 2p- спектры металлов, поэтому необходимо было повысить интенсивность и контрастность спектров. Время съемки подбиралось таким образом, чтобы не было разброса точек. В связи с этим были выбраны следующие режимы съемки спектров:

-Fe3s, Mn3s, Co3s, Ni3s- линии - шаг по току 0,5мА; время накопления сигнала в точке 60-100с;

-Fe2p, Mn2p, Co2p, Ni2p- линии – шаг по току 0,5 мА; время

накопления сигнала в точке 10-30с;

-Валентная полоса – шаг по току 0,2 мА; время накопления сигнала в точке 60-100с.

Благодаря выбранному режиму съемки спектров удалось получить контрастные и лишенные вкладов от загрязнений спектры.

# 3.2.5 Методика идентификации рентгеноэлектронных спектров внутренних уровней.

Методика математической обработки спектров основана на моделировании тонкой структуры измеренных 3s- спектров внутренних уровней 3d- переходных металлов, полученных на рентгеноэлектронном магнитном спектрометре. Моделирование проводилось набором кривых, параметры которых (ШПВ- ширина на полувысоте, положение центра основного пика) известны. Исходные спектры имели цифровой вид. Первым этапом обработки спектров являлось вычитание фона по стандартной методике, предложенной Д.А. Ширли [1]. Разложение полученных спектров осуществлялась программой, основанной на методе наименьших квадратов. Разложение осуществлялось функцией Гаусса с максимальным приближением огибающей к экспериментальной кривой. Точность в определении положения пиков составляет 0,1 эВ. Ошибка в определении контрастности электронных спектров составляла не более 5%.

3.3 Определение основных параметров рентгеноэлектронных спектров эталонных 3d - переходных металлов (Mn, Fe, Co, Ni), связанных с атомным магнитным моментом.

Проведено исследование эталонных металлов Mn, Fe, Co, Ni. Ha рентгеноэлектронном магнитном спектрометре получены спектры 3sвнутреннего уровня и валентной полосы этих металлов.

На рис.3.6 представлены рентгеноэлектронные спектры 3s- уровня чистых 3d- металлов. Для 3s- спектров этих металлов характерно наличие

двух максимумов, что отражает наличие в них мультиплетного расщепления. Из соотношения интенсивностей максимумов мультиплетного расщепления и их энергетического положения с помощью выражений (3.1) – (3.3) получены значения обменного интеграла взаимодействия 3d-3s- оболочек и магнитного момента атомов металла. Полученные значения представлены в таблице 3.1 В 3s- спектрах металлов отношение максимумов интенсивностей линий (I<sub>2</sub>/I<sub>1</sub>) увеличивается с ростом магнитного момента атома металла.

**Таблица 3.1** Отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления  $(I_2/I_1)$ , энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в 3s- спектрах чистых металлов Fe, Co, Mn и Ni ( $\Delta$ ), значения атомного магнитного момента компонентов сплава ( $\mu$ , рассчитанные автором, в скобках указаны литературные данные); ШПВ- ширина на полувысоте рентгеноэлектронного спектра

	<i>I</i> <sub>2</sub> / <i>I</i> <sub>1</sub>	<u></u> Д, еV	$\mu_{Fe}, \mu_B$	$\mu_{Mn}, \mu_B$	μ <sub>Co</sub> , μ <sub>B</sub>	$\mu_{Ni}, \mu_B$	ШПВ
Fe3s	0.4	3.9	2.1 (2.2)				3.8
Mn3s	0.45	5.4		2.4(2.4)			2.9
Co3s	0.35	4.6			1.7 (1.6)		4.1
Ni3s	0.15	4.3				0.5	3.4



Рис.3.6 Рентгеноэлектронные 3s-спектры эталонов Mn, Fe, Co, Ni


Рис. 3.7. Рентгеноэлектронные 3s-спектры эталонов 2- Fe, 3-Mn,, 5-Co, и теоретические электронные спектры 3s-уровней 1-Fe, 4-Mn, 6-Co [35].

3.4 Установление связи параметров мультиплетного расщепления 3sспектров d- металлов со спиновым магнитным моментом атомов металла в бинарных системах.

С [12,21,24,36] использованием литературных наших И экспериментальных данных по мультиплетному расщеплению в 3s- спектрах нами было проведено систематическое исследование по выявлению связи отношения интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления 3s- спектра со спиновым магнитным моментом атомов металла. Для многочисленных бинарных систем M-M (М-металл) показано. что существует зависимость, близкая линейной:  $I_2/I_1=0.9*S/(S+1)$  (рис. 3.8). Максимальная погрешность определения I<sub>2</sub>/I<sub>1</sub> ≈ 20%. Для большинства систем модель правильно предсказывает тенденцию изменения спинового состояния. Исключение составляют системы, где имеют место сильные релаксационные эффекты и конфигурационные взаимодействия, которые усложняют простую модель связи отношения интенсивности максимумов в спектре со спиновым моментом. Вероятность таких эффектов очень высока в системах с ковалентной составляющей химической связи (см., например, FeBr<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> [36]). Используя модельные представления [2], из анализа параметров спектров можно сделать вывод о тенденции в изменениях атомных магнитных моментов металла и локализации d-электронной плотности.



Рис.3.8. Зависимость отношения интенсивностей максимумов мультиплетного расщепления от отношения, характеризующего спиновый момент.

Для развития методики идентификации и интерпретации M3s - спектров (М - металл) проведено исследование электронной структуры бинарного сплава  $Fe_{50}Co_{50}$ . Этот сплав выбран в качестве модельного, он является ферромагнетиком с высоким магнитным моментом атомов железа ( $\mu_{Fe}=3\mu_B$ ) и магнитным моментом атомов кобальта 1,6 $\mu_B$ . Для интерпретации спектров, полученных с двойного сплава, использовались эталонные образцы чистых металлов Fe, Co.

На рис.3.9 представлены рентгеноэлектронные M3s- спектры (Мметалл) бинарного сплава Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> и чистых металлов Fe, Co. Рассмотрим особенности мультиплетного расщепления Fe3s- и Co3s- спектров сплава Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>. В Fe<sub>3s</sub> - спектре отношение интенсивностей мультиплетного расщепления I<sub>2</sub>/I<sub>1</sub> увеличивается при переходе к сплаву Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> (от 0.38 для чистого Fe до 0.5 для Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>). Кроме того, уменьшение расстояния между максимумами ( $\Delta$ ) в Fe3s (от 3.9 для чистого Fe до 2.9 эВ для Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>) указывает на уменьшение обменного интеграла между 3d- и 3s-электронами на атоме железа (см. (3.2)), что связано с большей локализацией dэлектронной плотности на атомах железа в сплаве Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>. Поэтому в  $Fe_{50}Co_{50}$  наблюдается увеличение атомного магнитного момента Fe (3µ<sub>5</sub>) по сравнению с чистым железом (2,2  $\mu_{\rm E}$ ). В Co3s- спектре сплава Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> параметры мультиплетного расщепления в пределах ошибки идентичны чистому Со. Следовательно, локализация d-электронной плотности атомов Со и атомный магнитный момент кобальта в Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> остаются такими же, как и для чистого Co (1.6µ<sub>B</sub>), что хорошо согласуется с литературными данными. Увеличение локализации 3d- оболочки атомов железа, повидимому, связано с окружением атомов Fe атомами Co, которые имеют более локализованную d- полосу, и поэтому d(Fe)-d(Fe)- взаимодействия становятся невозможными. Это приводит к увеличению магнитного момента атомов Fe в сплаве Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> по сравнению с чистым Fe.



Рис. 3.9. Рентгеноэлектронные Fe 3s и Co3s-спектры чистых 1- Fe, 2- Co и 3сплава Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>.

Рис. 3.10 представляет спектры валентных полос сплава  $Fe_{50}Co_{50}$  и чистых Fe, Co. Форма спектра валентной полосы сплава  $Fe_{50}Co_{50}$  (рис.3.10 (3)) имеет двухполосную структуру, которая характерна для систем, имеющих незначительное перекрытие d-полос. Эта структура возникает в результате смещения максимумов, соответствующих чистым кобальту (рис.3.10(1)) и железу (рис.3.10(2)), в противоположные стороны, что свидетельствует о локализации их 3d- электронов в окрестности своих атомов [100] и подтверждает данные, полученные на основании анализа 3s- спектров металлов в сплаве. Следовательно, в  $Fe_{50}Co_{50}$  атомы Fe и Co имеют сильно локализованные электронные плотности d- состояний, что приводит к уменьшению обменного взаимодействия между соседними атомами.

После нагрева до температуры 870°С Fe 3s и Co 3s - спектры сплава  $Fe_{50}Co_{50}$  (рис.3.11(4)) претерпевают изменения. Они по параметрам мультиплетного расщепления ( $\Delta E$ ,  $J_2/J_1$ ) становятся аналогичными спектрам чистых железа (рис.3.11(1)) и кобальта (рис.3.11(2)). Это свидетельствует о том, что в окружении атомов железа в сплаве при этих температурах находятся преимущественно атомы Fe; а в окружении атомов кобальта одноименные атомы Co. При температурах выше 730°С резко изменяется и форма спектра валентной полосы (рис.3.12(4)). Она становится похожей на суперпозицию (результат наложения) валентных полос чистых железа и кобальта. На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что при температурах >730°C в сплаве Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> образуются отдельные микрообласти со связями Fe-Fe и Co-Co, т.е. происходит расслоение, что подтверждает результаты, полученные в работе [101].

Дальнейший нагрев до температуры ~1200°С (переход в парамагнитное состояние) приводит к тому, что мультиплетное расщепление в спектрах Fe3s и Co3s сплава Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> (рис.3.11(5)) становится близким тому, каким оно было в 3s-спектрах сплава при комнатной температуре (рис.3.11(3)). Форма спектра валентной полосы сплава при T~1200°С (рис.3.12(5)) тоже схожа с валентной полосой при комнатной температуре (рис.3.12(3)). Следовательно, расслоение исчезает и появляется тенденция к упорядочению.



Рис 3.10. Рентгеноэлектронные спектры валентных полос: 1-Со, 2-Fe, 3-Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>.



Рис.3.11. Рентгеноэлектронные Fe3s и Co3s спектры сплава Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>, полученные при различных температурах. Для сравнения приведены спектры чистых 1-Co и 2-Fe.



Рис.3.12. Рентгеноэлектронные спектры валентной полосы, полученные выше и ниже температура фазового перехода "расслоение-упорядочение". Для сравнения приведены спектры валентных полос чистых Fe и Co.

*Выводы:* Таким образом, метод рентгеноэлектронной спектроскопии может быть использован для получения дополнительных сведений о магнитных свойствах материалов на основе 3d-металлов. Показано, что эффективным способом очистки поверхности является механическая чистка в вакууме (соскоб ножом, вольфрамовой щеткой или шкуркой с алмазным покрытием). Показана обоснованность выбора 3s- спектров d- металлов для получения информации о тенденциях изменения атомных магнитных моментов и локализации 3d- оболочки. Существующая модель связи отношения интенсивностей максимумов мультиплетного расщепления со спиновым магнитным моментом атомов металла проверена на бинарном сплаве Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>, с её помощью объяснены тенденции изменения атомных магнитных молентов в сплаве по сравнению с чистыми металлами.

<u>Глава 4</u> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЭС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 3d ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЦЕЛЬЮ ВЫЯВЛЕНИЯ СВЯЗИ ПАРАМЕТРОВ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ С АТОМНЫМ МАГНИТНЫМ МОМЕНТОМ

В четвертой главе диссертации с применением разработанных обработки методик u рентгеноэлектронных получения спектров магнитных материалов проведено систематическое исследование инварных сплавов в магнитоупорядоченном сотоянии при изменении температуры, приводящей к изменению ближнего окружения и спинового состояния атомов, а так же исследованы жидкие металлы Си, Ni. Изучены особенности рентгеноэлектронных спектров 3s- внутренних уровней и непосредственно определены параметры, со связанные спиновым магнитным моментом атомов 3d- металлов вышеназванных систем. На основании полученных закономерностей создана модель, объясняющая возникновение инварных аномалий в сплавах 3d-металлов.

# 4.1 Сравнительное изучение системы Fe-Ni инварного (Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub>) и неинварного (Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>) составов.

Целью дальнейшего исследования являлось применение разработанной методики получения и интерпретации рентгеноэлектронных спектров, связанных с магнитным моментом атомов металла, к инварным сплавам на основе 3d- переходных металлов в магнитоупорядоченном состоянии с нагревом. Инварная аномалия свойств существует в интервале температур ниже точки Кюри или точки Нееля, т.е. в магнитоупорядоченном состоянии. Следовательно, инварность должна быть связана с магнетизмом и обусловлена своеобразием электронной структуры.

Методами рентгеноэлектронной спектроскопии и молекулярной динамики исследованы электронная и атомная структуры сплавов Fe-Ni для выявления причин возникновения инварных аномалий свойств сплавов. Проведено сравнительное изучение системы Fe-Ni инварного (Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub>) и неинварного (Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>) составов при двух различных температурах (с нагревом). Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>, Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub>-ферромагнитные сплавы (для Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> T<sub>C</sub>=873K, для Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> T<sub>C</sub>=500K). Для интерпретации спектров, полученных с бинарных сплавов, использовались эталонные образцы чистых металлов Fe, Ni.

На рис.4.1 представлены фотоэлектронные 3s- спектры железа сплава  $Fe_{65}Ni_{35}$  (2) и чистого Fe (1) при комнатной температуре и после нагрева до температуры ~ 450K (рис.4.1(3)). Изучение особенностей структуры M3sспектра (М-металл) в системах Fe-Ni показало наличие трех максимумов в спектрах Fe3s системы  $Fe_{65}Ni_{35}$  в отличие от чистого железа и сплава  $Fe_{25}Ni_{75}$  (рис.4.1(4)), где в Fe3s- спектре присутствуют два максимума. Это можно объяснить существованием двух мультиплетных расщеплений (максимумы а и б- первое мультиплетное расщепление, а максимумы a' и b'- второе мультиплетное расщепление) в спектре Fe3s или двух спиновых состояний атомов Fe в инварном сплаве.

Основной максимум (a) в Fe3s спектре сплава Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> состоит из наложения двух максимумов от двух мультиплетных расщеплений (а и а'). Максимум (b) отражает второй максимум первого мультиплетного расщепления. Два мультиплетных расщепления в Fe3s спектре появляются в результате того, что атомы железа в инварном сплаве Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> находятся в двух неэквивалентных положениях. Эти атомы отличаются ближним окружением и локализацией электронной плотности d- состояний и, следовательно, имеют разные магнитные моменты. Определив  $\Delta E$  по спектру Fe3s системы Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> можно сказать, что одно состояние образуют атомы Fe с более локализованными d-состояниями ( $\Delta E_1 = 3.93B$ , близкое к чистому  $\alpha$ -Fe), а другое с менее локализованными d-состояниями ( $\Delta E_2 = 6.53B$ ) в результате d-d-взаимодействия с соседними атомами.



Рис.4.1 Рентгеноэлектронные Fe3s-спектры: 1- чистого Fe; 2 – сплава Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> при  $T_{\text{комн.}}$  3- Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> при T~200°C; 4 – сплава Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> при  $T_{\text{комн.}}$ , 5- Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> при T~200°C.

Это подтверждает гипотезу Тауэра и Вейсса [66] о влиянии локального окружения на магнитные моменты атомов железа, находящихся в инварных FeNi сплавах, и о существовании двух положений или двух магнитных состояний для атомов Fe в ГЦК- решетке инварных сплавов. Первое мультиплетное расщепление отражает высокоспиновое состояние атомов железа, которое свойственно для  $\alpha$ -Fe и по своим параметрам схоже с расщеплением в Fe3s спектре чистого железа. В окружении этих атомов Fe предположительно находятся одноименные атомы. Второе мультиплетное расщепление (a', b') характерно для тех атомов железа, у которых расстояние между ними больше и поэтому образуется низкоспиновое состояние атомов Fe (с малым магнитным моментом) как в случае  $\gamma$ - Fe. В окружении этих атомов находятся атомы Ni и Fe. Это можно объяснить образованием отдельных микрообластей со связями Fe-Fe, Fe-Ni-Fe.

С нагревом (рис.4.1(3)) Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> В инварном сплаве растет интенсивность третьей составляющей в спектре Fe3s за счет уменьшения интенсивности второго пика, т.е. растет число микрообластей, в которых расстояние между атомами меньше и взаимодействие между соседними Другими словами растет число атомов железа в атомами больше. низкоспиновом состоянии. Это связано с переходом части атомов железа из высокоспинового состояния низкоспиновое. Атом В железа В обладает бо́льшим объемом. высокоспиновом состоянии чем В низкоспиновом. За счет этого возникает аномально малое тепловое расширение сплавов.

Чтобы определить, какие атомы находятся в окружении атомов железа в различных группировках, исследованы спектры валентных полос. Рис.4.2 представляет спектры валентных полос чистых металлов и сплавов Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub>, Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> при T<sub>комн.</sub> и с нагревом.

Структура рентгеноэлектронного спектра валентной полосы сплава отражает распределение плотности d –состояний металлов (из-за более чем

на порядок большего сечения фотоионизации d-электронов по сравнению с sи p-электронами). Поэтому валентная полоса  $Fe_{65}Ni_{35}$  должна в основном отражать распределение плотности d- состояний железа, т.к. в составе  $Fe_{65}Ni_{35}$  атомов Fe больше чем атомов Ni почти в два раза. Однако из сравнения валентной полосы инварного сплава (рис.4.2(1)) со спектрами валентных полос чистых Fe (рис.4.2(5)) и Ni (рис.4.2(6)) видно, что в форме спектра кроме хорошо выраженного тах от чистого Fe, проявляются dсостояния Ni (1 и 3 max). Электронная структура сплава  $Fe_{65}Ni_{35}$  при комнатной температуре указывает на наличие Fe-Fe, Fe-Ni связей.

При нагреве спектры валентной полосы и 3s –внутреннего уровня металлов инварного сплава Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> претерпевают изменения. В форме спектра валентной полосы сплава Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> с нагревом (рис.4.2(2)) становится более выраженной структура Ni на фоне менее выраженной структуры Fe. Это возможно в случае, когда есть перекрытие d- волновых функций Fe и Ni и атомы Ni вовлечены в гибридизированную связь. Следовательно, в инварном сплаве при нагреве происходят изменения в ближнем окружении атомов, которые указывают на образование преобладающей связи Fe-Ni.

Для неинварного сплава  $Fe_{25}Ni_{75}$  спектры при комнатной температуре и T~450K (рис.4.2(3,4)) идентичны и указывают на то, что в окружении атомов Fe находятся только атомы Ni. Близкая форма спектра валентной полосы сплава  $Fe_{25}Ni_{75}$  к форме валентной полосы чистого Ni указывает на присутствие атомов Ni с окружением одноименных атомов.

В спектрах Ni3s (рис.4.3 (1,2)) инварного сплава Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> существенных изменений с нагревом не выявлено.

На рис.4.1(4, 5) и 4.3(4, 5) представлены Fe3s и Ni3s спектры неинварного сплава  $Fe_{25}Ni_{75}$ . Для Fe3s спектра этой системы характерно одно мультиплетное расщепление (a, b), которое практически не изменяется с нагревом.



Рис.4.2 Рентгеноэлектронные спектры валентных полос эталонов: 5 - Fe, 6 - Ni и сплавов: 1 - Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> при  $T_{\text{комн.}}$ , 2 - Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> при T~200°C; 3 - Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> при  $T_{\text{комн.}}$ , 4 - Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> при T~200°C.



Рис.4.3 Рентгеноэлектронные Ni3s-спектры: 1- чистого Ni; 2 – Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> сплава при  $T_{\text{комн.}}$ , 3- Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> при T~200°C; 4 – Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> сплава при  $T_{\text{комн.}}$ , 5- Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> при T~200°C.

Предложенная интерпретация причин изменения РЭС - спектров согласуется с выводами, полученными при анализе атомной структуры. Для этого проведено молекулярно-динамическое моделирование исследуемых сплавов Fe-Ni. Расчет проводился на программном комплексе "MDSEAM" с использованием многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия. Ранее в работе [102] в рамках метода погруженного атома были рассчитаны потенциалы Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>, которые были задействованы нами для ГЦК растворов Fe-Ni до температуры Кюри и выше.

ГЦК Молекулярно-динамическое моделирование показало, что решетка твердого раствора Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> при комнатной температуре сильно искажена и разупорядоченна, что приводит к различным видам ближнего порядка: Fe-Fe и Fe-Ni. Это, по всей видимости, связано с сильным ангармонизмом системы, которое характеризуется низкочастотной (мягкой) модой в фононном спектре сплава, соответствующей 0,01эВ (0,03\*10<sup>14</sup>Гц) (рис.4.4). При нагреве происходит релаксация решетки, снятие сильных локальных искажений, которое приводит к изменению ближнего окружения. Низкочастотные колебания исчезают уже при 450 К. Получены парциальные функции радиального распределения атомов (ФРРА). ФРРА Fe-Fe и Ni-Ni с нагревом не претерпевают существенных изменений при нагреве до 450 К., в время как в ФРРА Fe-Ni при нагреве выше 300К появляются то дополнительные пики на расстоянии 3,5 и 5,2 Å, соответствующие первой и второй координационным сферам (рис.4.5). Это свидетельствует об изменении в ближнем окружении атомов Fe.

Для неинварного сплава Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> с нагревом в фононном спектре и в форме ФРРА никаких изменений не наблюдается.



Рис.4.4. Плотность колебательных состояний атомов в Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> при а) 300К, б)450К.



Рис.4.5. Парциальная функция радиального распределения атомов Fe-Ni в сплаве Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> при а) 300К, б) 450К.

### 4.2 Рентгеноэлектронное исследование инварных сплавов Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>, Co<sub>x</sub>(FeMn)<sub>1-x</sub> (x=0.3; x=0.7) на основе 3d- переходных металлов.

Далее представляло интерес изучение особенностей электронной структуры инварных сплавов  $Co_x(FeMn)_{1-x}$ . При x=0.3 сплав находится в антиферромагнитном, а при x=0.7 в ферромагнитном состоянии. Исследование проводилось по спектрам M3s при различных температурах:  $T_{комн}$  и температуре вблизи перехода в парамагнитное состояние. Сплав  $Co_{0.3}(FeMn)_{0.7}$  имеет более выраженные инварные свойства.

Для интерпретации рентогеноэлектронных данных, полученных с тройных сплавов, были использованы спектры эталонных металлов Fe, Mn, Co и двойных сплавов  $Fe_{50}Co_{50}$ ,  $Fe_{50}Mn_{50}$ .  $Fe_{50}Mn_{50}$  –антиферромагнитный инвар с магнитным моментом железа  $\mu_{Fe} = 0.5 \mu_{B}$ .

Изучение особенностей структуры M3s – спектра системы  $Fe_{50}Mn_{50}$  (рис.4.6(3)) показало наличие трех максимумов в спектре Fe3s в отличие от сплава  $Fe_{50}Co_{50}$ , где в Fe3s- спектре присутствуют два максимума. Следовательно, в Fe3s спектре инварного сплава  $Fe_{50}Mn_{50}$  имеется два мультиплетных расщепления. Два мультиплетных расщепления возникают в результате того, что атомы железа в  $Fe_{50}Mn_{50}$  находятся в ГЦК- решетке в двух неэквивалентных положениях с различными ближним окружением и локализацией d-электронной плотности, a, следовательно, и с разными магнитными моментами.

Первое мультиплетное расщепление ( $\Delta_1$ ) в пределах ошибки идентично расщеплению в Fe3s- спектре чистого железа (табл.4.1), поэтому можно предположить, что в окружении атомов железа, находящихся в этом положении, присутствуют преимущественно одноименные атомы (Fe). Увеличение расстояния между максимумами ( $\Delta_2$ ) (в случае 2-го мультиплетного расщепления) по сравнению с чистым Fe (рис.4.6(1)) в Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> и Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> связано с увеличением обменного интеграла между 3d- и 3s- оболочками и, следовательно, уменьшением локализации d- оболочки Fe за счет d-d- взаимодействия с ближайшими соседями (Mn, Ni).



Рис. 4.6. Рентгеноэлектронные Fe 3s и Mn3s-спектры чистых 1 - Fe, 2 - Mn и 3 - сплава Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>.

Сравнение спектров Mn3s для чистого Mn и  $Fe_{50}Mn_{50}$  показало близкое значение относительной интенсивности максимумов мультиплетного расщепления, т.е. атомные магнитные моменты Mn в чистом Mn и  $Fe_{50}Mn_{50}$  близки, но расстояние между максимумами уменьшается при переходе от Mn к  $Fe_{50}Mn_{50}$ . Большие изменения в локализации d- оболочек Mn и Fe в  $Fe_{50}Mn_{50}$  указывают на сильную гибридизацию и взаимодействие их d-электронов в отличие от сплава  $Fe_{50}Co_{50}$ . На это же указывает форма спектров валентных полос исследуемых сплавов.

Рис.4.7 представляет спектры валентных полос чистых Fe, Mn и сплава Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>. Изучение рентгеноэлектронных спектров валентных полос показало сильную гибридизацию d- электронов атомов Fe и Mn в сплаве Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>, о чем свидетельствует идентичность формы спектра валентной полосы сплава Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> (рис.4.7(3)) спектру валентной полосы чистого Mn (рис.4.7.(2)), имеющего менее локализованную d - оболочку, чем 3d-Fe. оболочка И потому легко образующим ковалентную (гибридизированную) связь [103]. Взаимодействием d- электронов атомов железа и марганца, по-видимому, можно объяснить уменьшение локализации электронной плотности d- состояний атомов Fe и уменьшение d- электронной плотности на E<sub>F</sub> при переходе от чистого железа к системе Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>. Это связано с уменьшением числа t<sub>2g</sub>- электронов и увеличением eg- электронов, ответственных за образование ковалентной связи.



Рис 4.7. Рентгеноэлектронные спектры валентных полос: 1 - Fe, 2 - Mn, 3 - Fe $_{50}$ Mn $_{50}$ .

#### <u>Сплав Со<sub>0.3</sub>(FeMn)<sub>0.7</sub>.</u>

В антиферромагнитном состоянии (при  $T_{KOMH}$ ) в Fe3s- спектре (рис.4.8(1)) выявляется так же как и в Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> (рис.4.6(3)) два мультиплетных расщепления (а и б, а' и б'). Значения  $\Delta x$  и J<sub>2</sub>/J<sub>1</sub> близки к параметрам сплава Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> (табл.4.1). Основной максимум (а) состоит из наложения максимумов от двух мультиплетных расщеплений. Максимум (б) отражает второй максимум первого мультиплетного расщепления. Это расщепление аналогично расщеплению в Fe3s- спектрах чистого железа и атомов железа сплава Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>. (рис.4.6). Максимум (б')- второй максимум второго мультиплетного расщепление в Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>, появляется, по-видимому, в результате связи атомов Fe и Mn.

Наличие двух мультиплетных расщеплений свидетельствует о существовании двух состояний атомов Fe с разной локализацией электронной плотности d- состояний и, следовательно, с разными магнитными моментами.

В структуре мультиплетного расщепления в спектре Mn3s (рис.4.8(1)) отражается связь атомов Mn с ближним окружением. Атомы Mn находятся преимущественно в связи с атомами Fe, т. к. мультиплетное расщепление в спектре Mn3s сплава Co<sub>0.3</sub>(FeMn)<sub>0.7</sub> идентично расщеплению в спектре Mn3s сплава Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>.

Форма спектра Co3s (рис.4.8(1)) свидетельствует о наличии двух мультиплетных расщеплений. Мультиплетное расщепление с  $\Delta x$ =4.2 эВ совпадает с мультиплетными расщеплениями, полученными с чистого Со и сплава Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> (рис.3.8(3)). Второе мультиплетное расщепление с  $\Delta x$ =6 эВ возникает, по-видимому, за счет связи с Mn. Оба состояния имеют близкие магнитные моменты.

В парамагнитном состоянии форма спектра Fe3s (рис.4.8(2)) изменяется. Из мультиплетного расщепления спектра Fe3s видно, что происходит перераспределение между атомами железа первого и второго сорта в ГЦК-решетке. Растет число атомов железа, в окружении которых

находятся атомы Mn (о чём свидетельствует второе мультиплетное расщепление) за счет уменьшения числа атомов железа, в окружении которых присутствуют атомы Fe и Mn. Согласно гипотезе Тауэра и Вейсса о существовании двух магнитных состояний для атомов Fe в инварных сплавах одно состояние обладает большими магнитным моментом и объемом, а другое - малыми магнитным моментом и объемом [66]. При повышении температуры часть атомов железа переходит из первого состояния во второе. В результате этого возникает аномально малое тепловое расширение.

В спектрах Mn3s и Co3s в парамагнитном состоянии появляются максимумы (максимум б' для Mn3s, максимум б для Co3s), характерные для мультиплетного расщепления чистых металлов Mn и Co (рис.3.6). Кроме того, в спектрах Mn3s и Co3s резко уменьшается мультиплетное расщепление (максимум б для Mn3s и максимум б' для Co3s), которое имело место комнатной температуре. По-видимому, сильно меняется ближний порядок, и вблизи атомов Mn и Co появляются одноименные атомы.

<u>Сплав Со<sub>0.7</sub>(FeMn)<sub>0.3</sub>.</u>

Изучение изменения формы спектров при переходе через Т<sub>С</sub> в сплаве Co<sub>0.7</sub>(FeMn)<sub>0.3</sub> (рис.4.9) подтверждают описанные выше результаты по системам  $Fe_{50}Mn_{50}$  и  $Co_{0.3}(FeMn)_{0.7}$ . Но, по-видимому, из-за уменьшения содержания железа в сплаве  $Co_{0.7}$  (FeMn)<sub>0.3</sub> первое состояние атомов железа в парамагнитном состоянии вообще исчезает и, следовательно, остаются только области с состоянием атомов железа в связи с атомами Mn, для которых характерен малый магнитный момент. В спектрах Mn3s и Co3s в  $Co_{0.7}(FeMn)_{0.3}$ получены аналогичные результаты С  $Co_{0.3}(FeMn)_{0.7}$ : мультиплетное расщепление становится подобным расщеплению в чистых металлах марганца и кобальта. В парамагнитном состоянии появляются мультиплетные расщепления 3s- спектров, характерные для связей Mn-Mn, Со-Со(или Fe-Со) и Fe-Мп.



Рис.4.8 Рентгеноэлектронные 3s- спектры Mn, Fe и Co сплава Co<sub>0.3</sub>(FeMn)<sub>0.7</sub> в: 1- антиферромагнитном состоянии, 2 - парамагнитном состоянии.



Рис. 4.9 Рентгеноэлектронные 3s- спектры Mn, Fe и Co сплава Co<sub>0.7</sub>(FeMn)<sub>0.3</sub> в: 1- ферромагнитном состоянии, 2 - парамагнитном состоянии.

**Таблица 4.1.** Отношение интенсивностей линий мультиплетного расщепления ( $I_2/I_1$ ,  $I_2'/I_1'$ ), энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в 3s- спектрах сплавов Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>, Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>, Co<sub>0.3</sub>(FeMn)<sub>0.7</sub>, Co<sub>0.7</sub>(FeMn)<sub>0.3</sub> и чистых металлов Fe, Co и Mn ( $\Delta$ ), значения атомного магнитного момента компонентов сплава ( $\mu$ )

	-	1		1		
	$I_2/I_1$	I <sub>2</sub> '/I <sub>1</sub> '	∆, эB	μ <sub>Fe</sub> , μ <sub>B</sub> (лит.)	μ <sub>Mn</sub> , μ <sub>B</sub> (лит.)	μ <sub>Co</sub> , μ <sub>B</sub> (лит.)
Fe3s	0.38		3.9	2.2		
Mn3s	0.46		5.4		2.4	
Co3s	0.35		4.6			1.7
Fe3s ( $Fe_{50}Co_{50}$ )	0.5		2.9	3		
$Co3s (Fe_{50}Co_{50})$	0.35		4.2			1.7
Fe3s (Fe <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> )	0.5	0.17	3.9; 5.9	0.5		
Mn3s (Fe <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub> )	0.46		3.1		2.4	
Со <sub>0.3</sub> (FeMn) <sub>0.7</sub> -ант.						
Fe3s	0.5	0.17	3.9; 5.9			
Mn3s	0.46		3.1			
Co3s	0.35	0.3	4.2; 6			
Со <sub>0.3</sub> (FeMn) <sub>0.7</sub> -пар.						
Fe3s	0.5	0.17	3.9; 5.9			
Mn3s	0.46	0.46	3.1; 5.3			
Co3s	0.35		4.2			
Со <sub>0.7</sub> (FeMn) <sub>0.3</sub> -фер.						
Fe3s	0.5	0.17	3.6; 6.9			
Mn3s	0.46		3.9			
Co3s	0.35	0.35	4.2; 5.9			
Со <sub>0.7</sub> (FeMn) <sub>0.3</sub> -пар.						
Fe3s	0.17		6.3			
Mn3s	0.46	0.46	2.2; 5.0			
Co3s	0.35		4.2			

# **4.3.** Сравнительное рентгеноэлектронное исследование систем $\gamma$ -(Fe<sub>x</sub>Ni<sub>0.9-x</sub>) Mn<sub>0.1</sub> инварного и неинварного составов.

Изучение мультиплетного расщепления в 3s- спектрах d- металлов показало, что в инварном сплаве Fe<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Mn<sub>10</sub> (рис.4.10) в отличие от неинварного состава Fe<sub>20</sub>Ni<sub>70</sub>Mn<sub>10</sub> (рис.4.11) имеет место два неэквивалентных состояния атомов железа в ГЦК - решетке с различными ближним окружением, химической связью и локализацией d- электронной плотности, а следовательно и с разными магнитными моментами.

Для парамагнитного состояния сплава  $Fe_{50}Ni_{40}Mn_{10}$  характерно изменение ближнего окружения атомов металла ПО сравнению С ферромагнитным состоянием. Вблизи атомов Mn и Ni появляются одноименные атомы. Для атомов Fe в парамагнитном состоянии характерно перераспределение между атомами Fe, в окружении которых находятся атомы Mn и атомами, в окружении которых присутствуют атомы Fe и Mn. Часть атомов железа из одного магнитного состояния переходит в другое в результате чего возникает аномально малое тепловое расширение.

## Fe50Ni40Mn10



Рис4.10. Фотоэлектронные 3s- спектры сплава  $Fe_{50}Ni_{40}Mn_{10}$  1-при  $T_{\text{комн.}}$ ; 4-при  $T>T_c$ ; 2,3,5,6- Fe3s и Mn3s -спектры после вычитания фона и разложения.



Рис.4.11 Фотоэлектронные 3s- спектры сплава  $Fe_{20}Ni_{70}Mn_{10}$  1 - при  $T_{\text{комн.}}$ ; 3 - при  $T>T_c$ ; 2, 4 - Fe3s - спектры после вычитания фона и разложения.

4.4. Экспериментальное исследование электронной структуры жидких меди и никеля.

Было проведено сравнительное экспериментальное исследование электронной структуры металла Ni в кристаллическом и жидком состояниях. С целью изучения изменений в электронной структуре в различных агрегатных состояниях никеля снимались рентгеноэлектронные спектры внутренних уровней 3s, 2p и валентных полос никеля в кристаллическом и жидком состояниях. Об изменении в ближнем окружении атомов никеля судили по косвенным данным – по изменениям формы рентгеноэлектронных спектров.

Сравнение формы рентгеноэлектронного спектра Ni3s на рис. 4.12 показало различие в твердом и жидком состояниях. В кристаллическом состоянии в 3s- спектре чистого никеля выявляется одно мультиплетное расщепление, которое свидетельствует о наличии у атомов никеля спинового магнитного момента. В жидком состоянии форма 3s-спектра меняется и в нем проявляется два мультиплетных расщепления, т.е. можно предположить, что атомы в жидкости образуют два сорта группировок атомов (кластеров) с двумя характерными ближайшими расстояниями между атомами r<sub>1</sub> и r<sub>2</sub> (меньшим и большим, чем в твердом состоянии).

На рис. 4.13 приведены рентгеноэлектронные спектры валентной полосы никеля в жидком и кристаллическом состояниях. Можно видеть заметное отличие в спектрах. В жидком состоянии появляется новый интенсивный максимум на расстоянии 3,5-4,0 эВ. от E<sub>f</sub>, отсутствующий в спектре валентной полосы кристаллического состояния. На этом же рисунке представлена расчетная кривая парциальной р-электронной плотности никеля в жидком состоянии. Расчет электронной структуры жидкого никеля выявил сильное перераспределение электронной плотности между соседними атомами в отличие от локализации d-электронов в окрестностях своих атомов в кристаллическом состоянии. Форма рентгеноэлектронного спектра и кривой полной плотности электронных состояний показали хорошее согласие. Расщепление основного максимума на кривой полной плотности электронных состояний, а также наличие максимума при 3,5-4,0 эВ повторяют распределение плотности р состояний в результате гибридизации р с d состояниями никеля.

Исследовались рентгеноэлектронные спектры внутренних уровней 3s, 2р и валентных полос меди в кристаллическом и жидком состояниях. Перевод в жидкое состояние осуществляли нагревом во время эксперимента в камере спектрометра до температуры выше температуры плавления на 50°. Расчет электронной структуры выполнялся зонным методом линейных маффин-тин орбиталей в приближении атомной сферы (TB-LMTO-ASA) [104]. Этот метод позволяет учитывать ковалентный характер связи и несферическое распределение электронной плотности. Атомная структура жидкой меди находилась ИЗ результатов MD моделирования с использованием пакета программ [105]. Для зонного расчета была выбрана кубическая ячейка, содержащая 61 атом меди. Выполнены расчеты полной и парциальных плотностей р И d электронных состояний меди В кристаллическом и жидком состояниях.

Результаты, полученные по MD моделированию находятся в хорошем согласии с результатами расчетов [106] и экспериментов[107]. Структура жидкой меди состоит из множества кластеров атомов меди и пустот. Расстояние между атомами в кластерах на 15-20% меньше, чем в кристаллическом состоянии. Координационное число, полученное путем интегрирования первого пика ФРРА, равно 13,5 ± 0,5.



Рис. 4.12. Рентгеноэлектронные спектры внутреннего Ni3s-уровня с учетом мультиплетного расщепления в: а) кристаллическом состоянии (300 K); б) жидком состоянии (1800 K).



Рис. 4.13. Рентгеноэлектронные спектры валентных полос никеля в кристаллическом (1), жидком при 1800 К (2) состояниях и расчетная парциальная плотность р-состояний жидкого никеля (3).

На рис.4.14 приведены рентгеноэлектронные спектры валентной полосы меди в жидком и кристаллическом состояниях. Можно видеть заметное отличие в спектрах. В жидком состоянии два основных максимума, кристаллическом расщепления имеющихся В состоянии из-за кристаллическим полем на eg и t2g состояния размываются на структуру из трех максимумов. Кроме того, в жидком состоянии появляется новый интенсивный максимум на расстоянии 3,5-4,0 эВ. от E<sub>f</sub>, отсутствующий в спектре валентной полосы кристаллического состояния. На рис.4.15 представлены рентгеноэлектронный спектр валентной полосы меди в жидком состоянии и расчетные кривые парциальной плотности р и d состояний в жидком и кристаллическом состояниях.

Расчет электронной структуры жидкой меди (рис.4.15) выявил сильное перераспределение d-электронной плотности между соседними атомами меди в отличие от локализации d электронов в окрестностях своих атомов в кристаллическом состоянии. Форма рентгеноэлектронного спектра и кривых полной и p(d)-парциальных плотностей состояний (рис.4.15) показали хорошее согласие. Обращает на себя внимание тот факт, что все особенности кривых парциальных плотностей состояний и спектра валентной полосы для жидкой меди подобны. Это свидетельствует о сильной гибридизации р и d электронов на атомах жидкой меди. Можно видеть, что расщепление основного максимума на кривой полной и d-парциальной плотностей состояний, а также наличие максимума на расстоянии 3,5-4,0 эВ повторяют распределение плотности р состояний в результате гибридизации р с d состояниями меди. В спектре валентной полосы эта особенность хорошо проявляется. Локализованное состояние, имеющееся в расчете на расстоянии порядка 8эВ. от уровня Ферми в эксперименте не проявляется.

Сравнение формы спектра Cu3s (рис.4.16) показало различие в твердом и жидком состояниях. Появление мультиплетного расщепления в спектре Cu3s в жидком состоянии свидетельствует о наличии неспаренных 3d электронов (рис.4.16). Это можно объяснить сильным перераспределение d электронной

плотности между соседними атомами, как было показано в расчете. Используя график зависимости отношения интенсивности мультиплета от спинового момента d электронов (рис.3.7) можно предположить, что спиновый момент d электронов s≈1 µ<sub>Б</sub>.


Рис. 4.14. рентгеноэлектронные спектры валентной полосы меди в: 1жидком и 2- кристаллическом состояниях



Рис.4.15. Рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной полосы меди в жидком состоянии и рассчитанные парциальные плотности р- и d- состояний в жидком и кристаллическом состоянии.



Рис. 4.16 Рентгеноэлектронный Cu3s спектр жидкой меди.

## Выводы

1.Поверхность образца после внесения с воздуха покрыта гидрооксидами металлов, которые эффективно удаляются посредством механической чистки в вакуумной камере спектрометра.

2. Из параметров мультиплетного расщепления рентгеноэлектронных 3s- спектров d- металлов можно получить информацию о тенденциях изменения атомных магнитных моментов и локализации 3d- оболочки, так же структура мультиплетного расщепления спектров M3s отражает химическую связь атомов металла с ближним окружением.

3. В инварных сплавах  $Fe_{65}Ni_{35}$ ,  $Co_x(FeMn)_{1-x}$  (x=0.7; x=0.3),  $Fe_{50}Mn_{50}$ ,  $Fe_{50}Ni_{40}Mn_{10}$  обнаружено два неэквивалентных состояния атомов железа в ГЦК- решетке, отличающихся магнитным моментом. Это обусловлено различием в ближнем окружении и химической связи атомов железа двух разных сортов и связано с образованием микрообластей двух видов.

4. Для атомов железа в инварном сплаве Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> с нагревом характерно перераспределение между атомами железа, в окружении которых находятся атомы Fe и атомами, в окружении которых присутствуют атомы Fe и Ni. Часть атомов железа из высокоспинового состояния с большим объемом переходит в низкоспиновое состояние с меньшим объемом. За счет этого возникает аномально малое расширение.

5. Электронная структура  $Fe_{65}Ni_{35}$  при комнатной температуре указывает на наличие Fe-Fe, Fe-Ni связей. При нагреве в сплаве  $Fe_{65}Ni_{35}$ происходят изменения электронной структуры, которая показывает, что в окружении атомов Fe находятся преимущественно атомы Ni. Электронная структура неинварного сплава  $Fe_{25}Ni_{75}$  при нагреве существенных изменений не претерпевает и обнаруживает связи Fe-Ni.

6. Для сплава Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> в отличие от Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> и Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> характерна сильная гибридизация d- электронных плотностей компонентов, что подтверждается характерной формой валентных полос этих сплавов. Это, повидимому, объясняет различие в магнитных состояниях сплавов: Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> и

Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> - ферромагнетики, а Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>- антиферромагнетик.

7. В парамагнитном состоянии сплавов Co<sub>x</sub>(FeMn)<sub>1-x</sub> изменяется ближнее окружение атомов. Вблизи атомов Mn и Co появляются одноименные атомы. Для атомов железа в парамагнитном состоянии характерно перераспределение между атомами железа, в окружении которых находятся атомы Mn и атомами, в окружении которых присутствуют атомы Fe и Mn.

8. Наличие инварного эффекта в сплавах Fe-Ni связано с сильными локальными искажениями в ГЦК решетке, приводящими к перераспределениям атомов в ближнем окружении.

9. Сближение атомов меди и никеля в кластерах в жидком состоянии приводит к сильному перераспределению электронной плотности между атомами, за счет чего в меди появляется спиновый магнитный момент 3d – оболочки, а у никеля атомы в жидкости образуют два сорта группировок атомов (кластеров) с двумя значениями спинового магнитного момента.

10. В жидком состоянии меди и никеля наблюдается сильная гибридизация d электронов с р электронами, определяющих форму валентных полос и кривых полной и d-парциальной плотностей электронных состояний.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

2. Расширена область применения метода РЭС для исследований магнитных материалов на основе 3d- переходных металлов с нагревом.

При этом были разработаны:

- приспособление к рентгеноэлектронному магнитному спектрометру для нагрева образцов и очистки поверхности в сверхвысоком вакууме;
- определены оптимальные режимы съемки спектров, сделан выбор спектров внутренних уровней наиболее подходящих для исследования;
- отработана методика идентификации спектров M3s (М- металл) исследуемых систем с использованием спектров эталонных образцов;
- отработана методика разложения спектров на составляющие при помощи программы, основанной на методе наименьших квадратов.
- 3. Найдены параметры рентгеноэлектронных спектров, связанные с атомным магнитным моментом
  - для эталонных образцов чистых металлов из параметров рентгеноэлектронных 3s спектров определены значения атомных магнитных моментов, которые находятся в хорошем согласии с литературными данными;
  - существующая модель связи отношения интенсивностей максимумов мультиплетного расщепления со спиновым магнитным моментом атомов металла проверена на бинарном сплаве Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>, с её помощью объяснены тенденции изменения атомных магнитных моментов металлов в сплаве по сравнению с чистыми металлами
- Исследованы сложные магнитные системы инварные сплавы на основе
  3d- металлов и кластерные системы (жидкие медь и никель)
  - в инварных сплавах Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub>, Co<sub>x</sub>(FeMn)<sub>1-x</sub> (x=0.7; x=0.3), Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>, обнаружено два неэквивалентных состояния атомов железа в ГЦКрешетке, отличающихся магнитным моментом, что обусловлено различием в ближнем окружении и химической связи атомов железа.

- при нагреве инварных сплавов часть атомов железа из одного состояния переходит в другое, за счет этого возникает аномально малое тепловое расширение.
- сближение атомов меди и никеля в кластерах в жидком состоянии приводит к сильному перераспределению электронной плотности между атомами, за счет чего в меди появляется спиновый магнитный момент 3d –оболочки, а у никеля атомы в жидкости образуют два сорта группировок атомов (кластеров) с двумя значениями спинового магнитного момента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. / Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха М: Изд-во Мир, 1987. с.600.

- 2. В. В. Немошкаленко, В.Г. Алешин. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. Думка, 1976.355с.
- 3. S.P. Kowalczyk, L. Ley et. al., Phys. Rev., B7, 4009 (1973).
- 4. D.T. Briggs, V.A Gibson, Chem. Phys. Lett., 25, 493 (1974).
- 5. D.A. Shirley, Adv. Chem. Phys. 23 (1972) 85.
- 6. A.J. Freeman, P.S. Bagus and J.V. Mallow, Int. J. Magn. 4 (1973) 35.
- C.S. Fadley, D.A. Shirley, A.J. Freeman, P.S. Bagus and J.W. Mallow, Phys. Rev. Lett., 23 (1969) 1397.
- 8. J.C. Carver, G.K. Schweitzer, T.A. Carlson, Phys. Rev. 57 (1972) 973.
- 9. G.K. Wertheim, H.J. Gugenheim and S. Hüfner, Phys. Rev. Lett. 30 (1973) 1050
- S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.A. McFeely and D.A. Shirley, Phys. Rev. B11 (1975) 1721
- 11. E.K. Viinikka and Y. Öhrn, Phys. Rev. B11 (1975) 4168.
- 12. C.S. Fadley and D.A. Shirley, Phys. Rev. A 2 (1970) 1109.
- F.R. Mc Feely, S.P. Kowalczyk, L. Ley, D.A. Shirley, Solid State Commun.
  15, (1974) 1051.
- 14. D.J. Joyner, O. Johnson and D.M. Hercules, J. Phys.F 10 (1980) 169.
- C. Kittel Elementary Solid State Physics (New York: Wiley) (1962) table 8.4
  p.276
- 16. R.S. Perkins and P.J. Brown, J. Phys. F: Metal Phys. 4 (1974) 906.
- 17. S. Hüfner and G.K. Wertheim, Phys. Rev. B 11 (1975) 678.
- 18. V.M. Pessa, Phys. Rev B 15 (1977) 1223.
- J.R. Leite, J.C. Rodrigues, A.C. Ferraz and A.C. Pavão, Phys. Rev. B 16 (1977) 978
- 20. P. S. Bagus, A. J. Freeman, and F. Sasaki, Phys. Rev. Lett. 30, (1973) 850.
- 21. B. W. Veal and A. P. Paulikas, Phys. Rev. B 31, (1985) 5399.

- 22. B. Sinkovic et al., Phys. Rev. Lett. 55, (1985) 1227.
- B. Hermsmeier, C. S. Fadley, M. O. Krause, J. Jimenez-Mier, P. Gerard, and S. T. Manson, Phys. Rev. Lett. 61, (1988) 2592.
- 24. J. F. van Acker, Z. M. Stadnik, J. C. Fuggle, H. J. W. M. Hoekstra, K. H. J. Buschow, and G. Stroink, Phys. Rev. B **37**, (1988) 6827.
- 25. F. U. Hilebrecht et al., Phys. Rev. Lett. 65, (1990) 2450.
- 26. Gey-Hong Gweon, Je- Geun Park, and S.-J. Oh, Phys. Rev. B 48 (1993) 7825.
- 27. D. A. Shirley, in *Photoemission in Solids I*, edited by M. Cardona and L. Ley (Springer-Verlag, New York, 1978), Chap. 4.
- 28. J. Azoulay and L. Ley, Solid State Commun. 31, (1979) 131.
- 29. V. Kinsinger, I. Sander, P. Steiner, R. Zimmermann, and S. Hüfner, Solid State Commun. **73**, (1990) 527.
- 30. G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B 23, (1981) 4369.
- 31. J. Zaanen, C. Westra, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B 33, (1986) 8060.
- Jaehoon Park, Seungoh Ryu, Moon-sup Han, and S-J. Oh, Phys. Rev. B 37, (1988) 10867.
- 33. А.Г. Нармонев, А.И. Захаров, ФММ. т.**65**, вып.2 (1988) 315.
- 34. В.Ф. Демехин, В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин, Ю.И. Байрачный, В.Л. Сухоруков, Металлофизика, Киев, "Наукова Думка", т.**60** (1975) 27.
- 35. В.Л. Сухоруков, С.А. Явна, В.Ф. Демехин, Б.М. Лагутин, Координационная химия, т.**11** (1985) 510.
- 36. Kozo Okada and Akio Kotani, J. Phys. Soc. Jpn., 55 (1986) 2457.
- 37. K. Shimida, A. Kamata, Phys.Rev.B., v.52, (1996) 5633.
- 38. И.Н. Шабанова, ФТТ. т.23, №2. (1981) 501-505.
- 39. P.D. Johnson, N.B. Brookes, J. Appl. Phys. 70 (10), 1993.
- 40. P.D. Johnson, Y. Liu, Z. Xu, D.J. Huang, J. Electr. Spectr Rel. Phen. 75 (1995), 242-252.
- 41. Van Campen D.G., Pouliot R.J., Klebanoff L.E., Phys. Rev. B, **48** (1993) 17533.

- 42. Ch. Roth, F.U. Hillebrecht, H.B. Rose, E. Kisker, Phys. Rev. Lett., **70** (1993) 3479.
- 43. G. Van der Laan, Phys. Rev. B, **51** (1995) 240.
- 44. L. Baumgarten, C.M. Schneider, H. Petersen et. al. Phys .Rev. Lett., 65 (1990) 492.
- 45. C.T. Chen, F. Sette, Y. Ma and S. Modesti, Phys. Rev. B, 42 (1990) 7262
- 46. R. Wu, D. Wang and A.J. Freeman, Phys. Rev. Lett., 71 (1993) 3581.
- 47. P. Bagus, J. Mallow, Chem. Phys. Lett., 228 (1994) 695.
- 48. Y. Kakehashi, Phys. Rev. B 32 (1985) 1607.
- 49. J.C. Fuggle, F.U. Hillebrecht, R. Zeller, Z. Zolnierek, P.A. Bennet, Phys.Rev.B. 27, 2145 (1983).
- 50. S.J. Oh, G.H. Gweon, J.G. Park, Phys. Rev. Lett. 68, (1992) 2850.
- 51. L. Sangaletti, L.E.Depero, P.S. Bagus, and F.Parmigiani Chem. Phys. Lett. 245 (1995) 463.
- 52. F.U. Hillebrecht, R.Yungblut, and E. Kisker, Phys. Rev. Lett. 65, (1990) 2450.
- 53. A.K. See and L.E. Klebanoff, Phys. Rev. B 51, (1995) 7901.
- 54. Z. Xu, Y. Liu, P.D. Johnson, B. Itchkawitz, K. Randall, J. Feldhaus and A. Bradshaw, Phys. Rev. B 51, (1995) 7912.
- 55. Ye. Feng, M.V. Dobrotvorska, J.W. Anderegg, C.G. Olson, D.W. Lynch, Phys. Rev. B, v.63, (2001) 054419.
- 56. А.И. Захаров Физика прецизионных сплавов с особыми тепловыми свойствами. М.: Металлургия, 1986. С.238.
- 57. J. Stöhr X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1995, v.75.c.337.
- 58. В.Л. Седов Антиферромагнетизм гамма железа. Проблема инвара. М.: Наука, 1987. Гл.3.
- 59. G.J. Johanson., M.B. McGirr, B.A. Wheeler, Phys. Rev. B., 1, (1970) 3208.
- 60. Y. Tsunoda J.Phys.: Cond. Matter.1, (1989) 10427.
- 61 T. J. Moriya. Magn. Magn. Mater. 100, (1991) 261.
- 62. Y. Zhou, W. Zhang, L. Zhong, D Wang J. Magn. Magn. Mater. 145. (1995)

L273.

- O.N. Mryasov, V.A. Gubanov, A.I. Liechtenstein Phys. Rev. B.45, (1992) 12330.
- 64. В.Л. Седов, О.А. Цыгельник Материаловедение, №2, (2002) 2-7.
- 65. S. J. Chikazumi Magn. Magn. Mater. 15-18, (1980) 1130.
- 66. R.J. Weiss Proc. Phys. Soc. 82, (1963) 281-288.
- 67. Е.И. Кондорский, Седов В.Л. ЖЭТФ. **35**, (1958) 845.
- 68. А.З. Меньшиков, С.К. Сидоров, Архипов В.Е. ЖЭТФ. **61**. (1971) 341.
- 69. M. Schilfgaarde, I.A. Abrikosov, Johansson B. Nature, v.400, (1999) 46.
- 70. В.Л. Седов Письма в ЖЭТФ. 14, (1971) 499.
- M.M. Abd-Elmeguid, U. Hobuss, H. Micklitz, B. Huck, J. Hesse, Phys. Rev. B.35 (1987) 4796.
- 72. W. Pearson, Handbook of lattice spacings. London: Pergamon Press. 1959.
- 73. F. Dupre', F. Menzinger, F. Sacchetti J. Phys. F.11, (1981) 2179.
- 74. E.F. Wasserman in Ferromagnetic Materials v.5, (1990) 237-322 (North-Holland, Amsterdam).
- 75. Ю.А. Матвеев, А.И. Захаров, ФММ, т.**42** (1976) с. 428-430
- 76. А.И. Захаров, Ю.А. Матвеев и Т.М. Зимкина, Известия АН СССР, сер. физ.т.40, №2 (1976) 362.
- 77. В.Л. Седов Антиферромагнетизм железо марганцевых сплавов. ЖЭТФ.Т.42, вып.1, 1962, с.124.
- 78. О.А. Хоменко, И.Ф. Хилькевич, Г.Е. Звигинцева, ФММ.. Т.46, вып.6. (1978) 1191.
- 79. С.В. Вонсовский Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков. М.: наука, 1971. 637.
- 80. Д. Д. Мишин, Магнитные материалы. М.: Высшая школа, 1991. Гл. 10.
- В.Ю. Гришкин, В.А. Казанцев, А.З Меньшиков., С.М. Подгорных ФММ, , том 82, вып.6., (1997) 65.
- 82. К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман и др. Электронная спектроскопия.-М.: Мир, 1971, 493с.

- 83. Методы анализа поверхностей. // Под ред. А. Зандерны, М., Мир, 1979, 582с.
- S.M. Goldberg, C.S. Fadley, S. Kono. Photoionization cross-section for atomic orbitals with random and fixed spatial orientation. // J. Electron Spectr.- 1981.-21.-p.285-363.
- 85. О.М. Канунникова, Ф.Э. Гильмутдинов, В.И. Кожевников, В.А. Трапезников. Методы фотоэлектронных исследований неорганических материалов. // Ижевск, изд. Удм. Университета (1995). 392с.
- 86. В.А. Трапезников, И.Н. Шабанова. Рентгеноэлектронная спектроскопия сверхтонких поверхностных слоев. Ижевск (1998). 200с.
- 87. K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johanson et al. ESCA applied to free molecules. Amsterdam: North-Holland (1968), 198 p.
- 88. В.А. Трапезников, А.В. Евстафьев, И.Н. Шабанова и др. Создание β спектрометра с двойной фокусировкой: в поперечном магнитном поле с автокомпенсацией внешних магнитных полей. Отчет № 71076062, М., ВНТИ Центр, 1974.
- О.И. Клюшников, Э.И. Бараз, В.А. Трапезников Стабилизированный источник питания. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Изд-во СКБ РА., 1974. - Вып.13. -С.109-112.
- 90. В.А. Трапезников, А.И. Ефименко, А.В. Евстафьев и др. Автоматизированный электронный магнитный спектрометр. // ВНТИЦентр. М. – 1975. -№Б430326, 176с.
- 91. В.А. Трапезников Применение метода рентгеноэлектронной спектроскопии для исследования явлений на поверхности твердых тел. // Всесоюзное совещание по рентгеновской и электронной спектроскопии: Сб. докладов.- Львов, 1981. с.263-267.
- 92. М.В. Кузьмичев, В.П. Павлов и др. Регистратор трасс событий в стандарте КАМАК. // ПТЭ.- 1993.- №2.
- 93. Дж. Уэстон. Техника сверхвысокого вакуума. М., Мир, 1988, 365с.
- 94. А.Е. Казанцев, В.Г. Карпов, В.А. Кутергин и др. Автоматизированный

комплекс ввода-вывода изображений АКВВИ-2 // ПТЭ.- 1987.- №1.-С.227-230.

- 95. В.Г. Брагин, И.Н. Шабанова, В.А. Трапезников. Технологические приспособления в электронном магнитном спектрометре. //ПТЭ. 1984.№6. С.188-190.
- 96. В.Г. Брагин, И.Н. Шабанова, О.А. Кулябина и др. Применение ионной пушки для рентгеноэлектронного анализа поверхности твердых тел..// Поверхность.- 1982. №11.-с.105-110.
- 97. В.Г. Брагин, И.Н. Шабанова, О.А. Кулябина, В.А. Трапезников. Исследование поверхности изломов в электронном магнитном спектрометре при разрушении образцов в вакууме и на воздухе // ФММ.-1983.- 55.-№4.- с.829-831.
- 98. В.А. Трапезников, И.Н. Шабанова, Н.М. Родигин. Некоторые вопросы методики работы с электронным магнитным спектрометром // Металлофизика, №60, 1975. с.70-75.
- 99. И.Н. Шабанова, В.Г. Брагин и др. Использование эффективных способов очистки поверхности при исследовании электронной структуры твердых тел методом рентгеноэлектронной спектроскопии // Металлофизика. 1981. т.181.вып.3.№4.с.102.
- 100. И.Н. Шабанова Структура электронных спектров внутренних уровней в системах на основе лантана // ФТТ. т.23.вып.2. 1981,с.501-505.
- 101. Ю.И. Устиновщиков, Б.Е. Пушкарев, И.Н. Шабанова, И.В. Сапегина, Расслоение и упорядочение сплава Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>: термодинамика, морфология, электронная структура, Поверхность, №2. (2004). С.82-88.
- 102. R. Meyer, P. Entel. Phys. Rev. B., v.57 (1998) 5140.
- 103. И.Н. Шабанова, Исследование электронной структуры конденсированного состояния систем переходных металлов методом рентгеноэлектронной спектроскопии, Журнал структурной химии, т.**41** №6. (2000). 1160
- 104. K. Andersen, Z. Povlovska, O. Jepsen, Phys. Rev. B 34 (1986) 5153.
- 105. В.М. Дядин, В.Г. Чудинов, И.Л. Гондырева, Е.А. Бычков. Программа

метода молекулярной динамики, ориентированная на моделирование физических процессов в ВТСП.// Деп. В ВИНИТИ, №1537-В-91 (1991)

- 106. Y. Waseda, The Structure of Non-Crystalline Materials. New York: McGraw-Hii, 1980.
- 107. T Iida, R.L. Guthrie, The Physical Properties of Liquid Metals/ Clarendon Press. Oxford: 1988, pp.28, 200.