

# Механизмы формирования тонкой околороговой структуры рентгеновских $K$ -спектров поглощения металлических Cu, Ni, Co (HEX- и FCC-фазы) и Cr

© Ю.А. Козинкин<sup>1</sup>, А.А. Новакович<sup>1</sup>, А.В. Козинкин<sup>1</sup>, Р.В. Ведринский<sup>1</sup>,  
Я.В. Зубавичус<sup>2</sup>, А.А. Велигжанин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> РНЦ „Курчатовский институт“,  
Москва, Россия

E-mail: veles777@list.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2010 г.)

Исследована тонкая околороговая структура рентгеновских  $K$ -спектров поглощения металлических Cu, Ni, Co (гексагональная плотноупакованная и гранецентрированная кубическая фазы) и Cr. Получен экспериментальный спектр кобальта в высокотемпературной гранецентрированной кубической фазе. Расчеты выполнены методом полного многократного рассеяния в кластерном приближении с использованием полуэмпирического muffin-tin-потенциала. Получены спектры для кластеров, включающих от 13 до 935 атомов, и показано, что спектры перестают зависеть от размера кластера для кластеров, содержащих порядка 400 атомов. Установлено, что отношение интенсивностей двух пиков, присутствующих на главном крае всех исследованных спектров, резко изменяется с изменением силы атомных потенциалов. На основе использования данных модельных расчетов выявлены механизмы, формирующие околороговую структуру спектров. С учетом результатов выполненных исследований получены расчетные спектры, хорошо согласующиеся с экспериментом.

Работа выполнена при поддержке целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы 2009–2010 гг.“ (проект 2.2.1/3690).

## 1. Введение

За последнее время резко вырос интерес к наночастицам переходных металлов [1,2], обусловленный, в частности, тем, что во многих случаях такие наночастицы имеют улучшенные магнитные и каталитические характеристики по сравнению с соответствующими объемными металлами [2,3]. Важными методами исследования электронного и атомного строения наночастиц являются методы рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Протяженная тонкая структура (EXAFS) дает сведения о геометрии ближнего окружения поглощающих атомов. Околороговая структура (XANES) дает дополнительные сведения об этой геометрии [4], а также данные об электронном строении свободных состояний в полосе проводимости вблизи поверхности Ферми. Поскольку механизмы, формирующие XANES, сложнее механизмов, влияющих на EXAFS, для интерпретации XANES-наночастиц важно знать механизмы, определяющие эту структуру в соответствующих объемных металлах. В настоящей работе эти механизмы исследованы для случая рентгеновских  $K$ -спектров поглощения металлических Cu, Ni, Co (HEX- и FCC-фазы) и Cr. Все экспериментальные спектры заново измерены с использованием источников синхротронного излучения. Полученные спектры хорошо согласуются с литературными данными [5–7]. Численный эксперимент,

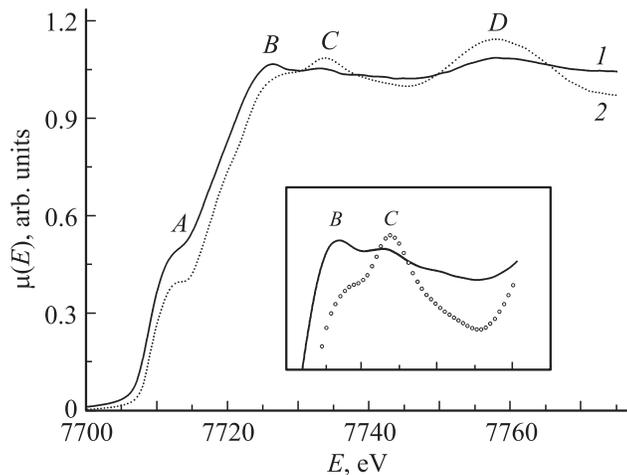
выполненный методом полного многократного рассеяния, позволил определить минимальные размеры кластеров, обеспечивающие сходимость расчетных спектров, исследовать зависимость спектров от силы атомных потенциалов и выявить природу особенностей, наблюдаемых в околороговых областях спектров поглощения. С учетом полученных результатов рассчитаны теоретические спектры, достаточно хорошо согласующиеся с экспериментом.

## 2. Методика эксперимента

Рентгеновские спектры поглощения Cr $K$ -, Co $K$ -, Ni $K$ - и Cu $K$ -краев получены в режиме пропускания на различных EXAFS-спектрометрах. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовались двухкристалльные Si(111)-монохроматоры.

Co $K$ - и Ni $K$ -спектры получены в Курчатовском синхротронном центре (Москва) при энергии электронного пучка 2.5 GeV и среднем токе 120 mA. XANES кобальта впервые получен для высокотемпературной FCC-фазы. Как показано на рис. 1, при HEX–FCC-переходе в кобальте имеет место неожиданно сильная перестройка тонкой структуры главного края.

XANES хрома получен на EXAFS-спектрометре Сибирского синхротронного центра (Новосибирск), где



**Рис. 1.** XANES Co  $K$ -спектра поглощения в FCC- (1) HEX- (2) фазах. На вставке структура главного края спектра показана в увеличенном виде.

рентгеновское излучение генерировалось накопительным кольцом, работающим при энергии электронного пучка 2 GeV и токе 80 mA. XANES меди [8] получен на EXAFS-спектрометре PAL (Поханг, Республика Корея), где рентгеновское излучение генерировалось накопительным кольцом, работающим при энергии электронного пучка 2 GeV и токе 130 mA.

### 3. Методика расчетов

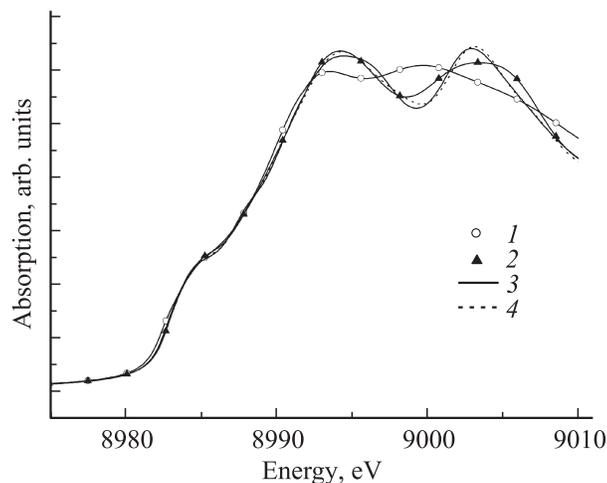
Расчеты спектров проводились методом полного многократного рассеяния в формализме функций Грина [9,10]. Кристаллы моделировались кластерами конечных размеров, одноэлектронные потенциалы в которых аппроксимировались в muffin-tin (MT) приближении. Комплекс программ XKDQ, используемый при расчетах, был разработан в НИИ физики ЮФУ и успешно применялся при описании рентгеновских спектров поглощения [11,12] и рассеяния [13]. При расчетах также использовалась разработанная ранее и хорошо зарекомендовавшая себя модель построения полупирического MT-потенциала кластера [11]. В рамках этой модели потенциалы внутри атомных сфер, за исключением потенциала ионизируемого атома, считаются с точностью до постоянных потенциальных добавок  $\Delta E$  равными потенциалам нейтральных свободных атомов, отсчитываемых от их вакуумного нуля. Величины  $\Delta E$  учитывают эффекты перекрытия электронных плотностей соседних атомов, перераспределение электронной плотности и другие твердотельные эффекты, которые не всегда хорошо описываются теоретически. Потенциалы свободных атомов вычисляются по их электронным плотностям, найденным в  $X\alpha$ -приближении по программе Германа-Скиллмана [14] для значений  $\alpha$ , определенных по Шварцу [15]. Обменно-корреляционные вклады в потенциалы,

используемые при расчете спектров поглощения, вычисляются с использованием величин  $\alpha$ , уменьшенных по сравнению со шварцевскими на 0.1–0.15. Причина уменьшения  $\alpha$  для свободных электронных состояний объяснена ранее [11]. Построение потенциала ионизируемого атома проводится по той же схеме, но при этом учитывается присутствие дырки на остоном ионизируемом уровне (в рассматриваемом случае —  $1s$ -уровне) и дополнительного электрона на нижнем свободном уровне атома, появление которого обусловлено эффектом сверхатомной экранировки остоной дырки. Многочисленные расчеты показали, что при выборе MT-нуля, расположенного на 0.4–0.6 Ry ниже вакуумного нуля свободных атомов, согласие расчетных и экспериментальных спектров поглощения достигается при использовании величин  $\Delta E$ , не превышающих по модулю 0.6 Ry. Понятно, что в рассматриваемом случае одноатомных металлов расчетный спектр определяется только одной потенциальной добавкой  $\Delta E$ .

Программа XKDQ, предназначенная для расчетов сечений фотоионизации в кластерном приближении, не позволяет автоматически определять положение уровня Ферми. Его положение определяется на основе анализа расчетных спектров следующим образом. Одноэлектронный метод полного многократного рассеяния дает особенности спектра, обусловленные как свободными, так и занятыми электронными состояниями. Анализируя полный спектр на основе общих представлений об электронной структуре исследуемого кристалла, обычно можно легко определить, какие особенности в расчетном спектре обусловлены занятыми, а какие — свободными электронными состояниями. Так, в исследуемых в настоящей работе расчетных  $K$ -спектрах поглощения  $3d$ -металлов хорошо видны максимумы, обусловленные  $3d$ -полосами. Такие максимумы в  $K$ -спектрах возникают из-за смешивания  $4p$ -состояний ионизируемых атомов и  $3d$ -состояний атомов окружения. В меди  $3d$ -полоса полностью заполнена, и ее вершина лежит ниже уровня Ферми на расстоянии порядка 1 eV. В никеле  $3d$ -полоса заполнена примерно на 80%, в кобальте — на 70%, в хrome — на 50%. На основе этих данных из „неразмазанных“ расчетных спектров удаляются особенности, обусловленные занятыми электронными состояниями, и полученные спектры „размазываются“ для учета конечных ширин остоной дырки и фотоэлектронных состояний, а также аппаратных эффектов.

### 4. Обсуждение результатов

Расчеты проводились для кластеров, содержащих 13, 19, 43, 55, 79, 87, 135, 141, 177, 201, 225, 249, 321, 369, 381, 429, 459, 531, 555, 603, 627, 675, 683, 767, 791, 887, 935 атомов. Установлено, что при числе атомов менее 100 спектры всех металлов резко изменяются с изменением размера кластера. Для кластеров, содержащих порядка 200 атомов, спектры стабилизируются,



**Рис. 2.**  $K$ -спектры поглощения меди, рассчитанные для центральных атомов кластеров, содержащих 55 (1), 177 (2), 459 (3) и 887 (4) атомов.

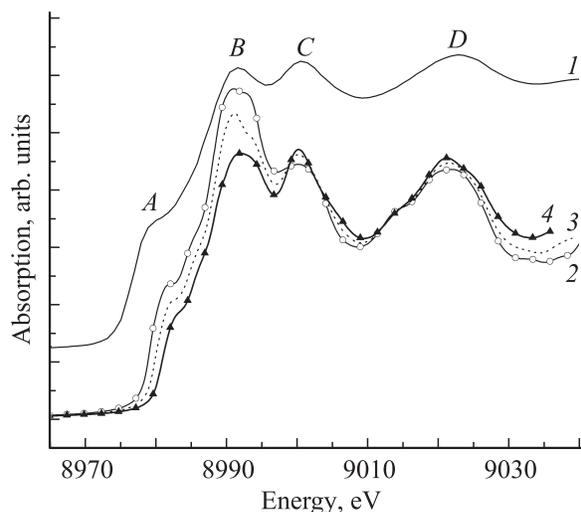
но их количественное изменение продолжается вплоть до кластеров, содержащих порядка 450 атомов, после чего дальнейшее увеличение размеров кластера не ведет к заметным изменениям спектров. Для демонстрации изложенного выше на рис. 2 показаны  $K$ -спектры поглощения меди, рассчитанные для центральных атомов кластеров, содержащих 55, 177, 459 и 887 атомов.

Для исследования зависимости спектров от силы атомного потенциала были проведены расчеты спектров всех исследуемых металлов для различных значений потенциальных добавок  $\Delta E$ , изменяющихся в пределах от  $+0.3$  до  $-0.3$  Ry. Понятно, что уменьшение этой добавки означает усиление потенциала внутри атомных сфер. На рис. 3 представлен экспериментальный спектр меди [8] (кривая 1) и расчетные спектры, полученные для значений  $\Delta E = -0.3, 0$  и  $+0.3$  Ry (кривые 2–4). Поскольку результаты для других металлов идентичны, они не приводятся. Спектры, показанные на рис. 3, свидетельствуют о том, что усиление атомного потенциала ведет к увеличению локальной плотности электронных  $p$ -состояний в длинноволновой области спектра. Такой эффект вполне естественен и его можно ожидать без проведения расчетов, но без расчетов нельзя определить, какие элементы тонкой структуры спектров наиболее чувствительны к изменению атомных потенциалов. Расчеты показали, что интенсивности наплыва  $A$  и пика  $B$  растут по мере усиления атомного потенциала, причем наиболее резко растет интенсивность пика  $B$ . В то же время интенсивность пика  $C$  изменяется слабо. Отсюда следует, что отношение интенсивностей близко расположенных друг к другу пиков  $B$  и  $C$  весьма чувствительно к выбору атомного потенциала. Получение этого отношения в согласии с экспериментом является хорошим критерием точности атомных потенциалов, используемых при проведении неэмпирических зонных

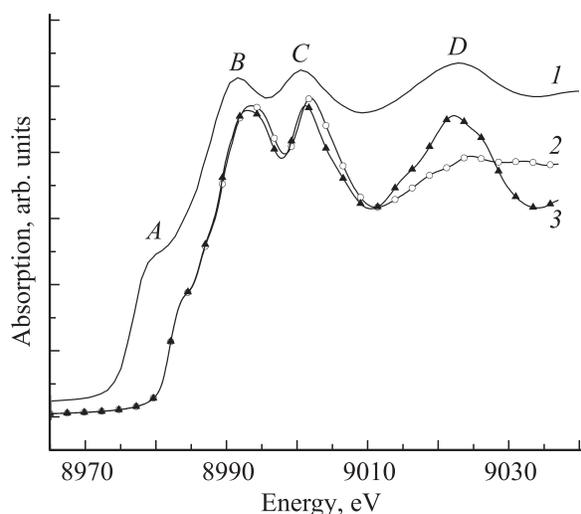
или кластерных расчетов  $K$ -спектров поглощения рассматриваемых металлов.

Спектры, представленные на рис. 3, были вычислены при учете процессов  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -рассеяния фотоэлектронов атомами кластера. Программа XKDQ позволяет проводить расчеты спектров, „выключая“ по желанию те или иные процессы рассеяния фотоэлектронов. На рис. 4 сопоставлены экспериментальный  $K$ -спектр поглощения меди (кривая 1) и спектры, полученные при учете только процессов  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -рассеяния (кривая 2) и процессов  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -рассеяния (кривая 3).

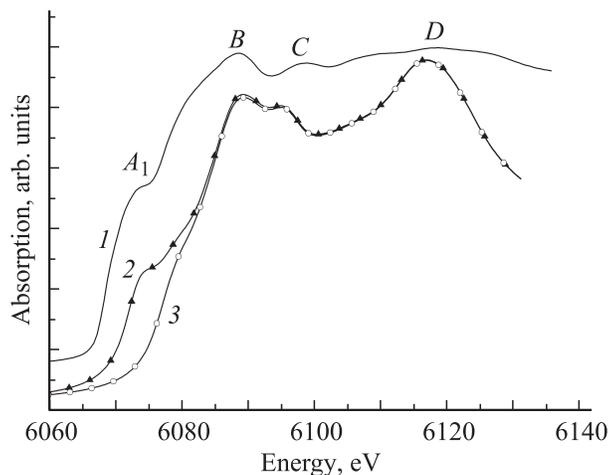
Как видно, „выключение“ процессов  $f$ -рассеяния оказывает слабое влияние на наплыв  $A$  и пики  $B$  и  $C$ ,



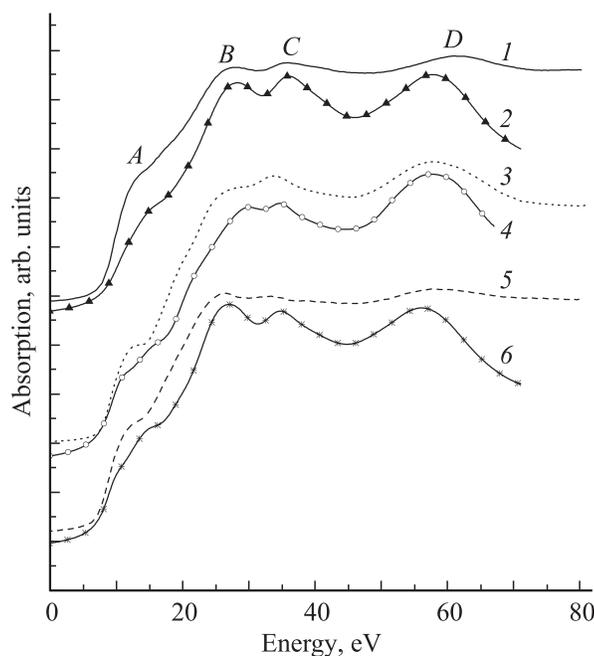
**Рис. 3.** Сопоставление экспериментального  $K$ -спектра поглощения металлической меди [8] (1) и расчетных спектров, полученных для значений  $\Delta E = -0.3$  (2), 0 (3) и  $+0.3$  Ry (4).



**Рис. 4.** Сопоставление экспериментального  $K$ -спектра поглощения металлической меди [8] (1) и расчетных спектров, полученных при учете процессов  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - (2) и  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -рассеяния (3).



**Рис. 5.** Сопоставление экспериментального  $K$ -спектра поглощения металлического хрома (1) и расчетных спектров, полученных с учетом (2) и без учета (3) перехода электронов на свободные состояния  $3d$ -полосы.



**Рис. 6.** Сопоставление экспериментальных (1, 3, 5) и расчетных (2, 4, 6)  $K$ -спектров поглощения никеля (1, 2) и кобальта в низкотемпературной HEX- (3, 4) и высокотемпературной FCC- (5, 6) фазах.

но это „выключение“ сильно уменьшает интенсивность пика  $D$ . Полностью аналогичные результаты имеют место для  $K$ -спектров поглощения других исследованных металлов. Таким образом, есть все основания считать, что широкий пик  $D$  обусловлен существованием в исследуемых металлах плохо выраженной  $f$ -полосы. Этот пик в  $K$ -спектрах поглощения появляется из-за смешивания  $4p$ -состояний ионизируемого атома с  $4f$ -состояниями атомов окружения.

Интенсивные пики  $B$  и  $C$ , безусловно, возникают благодаря существованию соответствующей тонкой структуры в локальных  $p$ -плотностях состояний  $4p$ -полос металлов. Неясным остается вопрос о природе наплыва  $A$ . Поскольку он наблюдается в спектре меди, где нет свободных  $3d$ -состояний, его нельзя объяснить переходами в  $3d$ -полосы. Расчеты показали, что такие переходы, которые возможны в никеле и кобальте из-за существования в них свободных  $d$ -состояний, еще сравнительно слабо сказываются на околороговом поведении  $K$ -спектров поглощения в отличие от спектра хрома, который рассмотрен далее, однако наплыв  $A$  в  $K$ -спектрах поглощения никеля и кобальта присутствует, как и в спектре меди. Мы исследовали вопрос о том, не обусловлен ли наплыв  $A$  существованием узкой  $s$ -полосы вблизи поверхности Ферми. Для проверки этой гипотезы были проведены расчеты  $K$ -спектров поглощения меди, никеля и кобальта без учета процессов  $s$ -рассеяния фотоэлектронов окружающими атомами. Спектры при этом несколько перестроились, но наплыв  $A$  не исчез. Таким образом, этот наплыв, как и пики  $B$  и  $C$ , является элементом тонкой локальной структуры  $p$ -плотности состояний  $4p$ -полос исследованных металлов.

На рис. 5 приведен экспериментальный  $k$ -спектр поглощения металлического хрома (кривая 1), расчетный спектр (кривая 2), полученный с учетом перехода электронов на свободные состояния  $3d$ -полосы, и расчетный спектр (кривая 3), полученный без учета таких переходов. Как ясно из приведенного рисунка, наплыв  $A_1$  на начальном участке спектра непосредственно над поверхностью Ферми объясняется переходами  $1s$ -электронов на свободные состояния  $3d$ -полосы. Понятно, что наплыв  $A_1$  в  $StK$ -спектре поглощения появляется из-за смешивания  $4p$ -состояний ионизируемого атома с  $3d$ -состояниями атомов окружения.

Для сопоставления теоретических спектров с экспериментом расчеты проводились с использованием 459-атомных кластеров для FCC-фаз и 455-атомных кластеров для HEX-фазы кобальта. Величины потенциальных добавок, использованные при расчетах приведены в таблице. Полученные расчетные спектры меди сопоставлены с экспериментом на рис. 4 (кривы 3 и 1 соответственно), расчетные спектры хрома сопоставлены с экспериментом на рис. 5 (кривые 2 и 1). Сопоставление с экспериментом для никеля и кобальта (низкотемпературная HEX- и высокотемпературная

Оптимальные величины потенциальных добавок  $\Delta E$  внутри атомных сфер, использованные при расчетах спектров

Металл	$\Delta E, Ry$
Cu	+0.3
Cr	+0.2
Ni	+0.3
Co (HEX)	+0.6
Co (FCC)	+0.2

FCC-фазы) выполнено на рис. 6. Расчеты показали, что один только учет перестройки атомной структуры кобальта в высокотемпературной фазе не приводит к тому изменению спектра, которое наблюдается в эксперименте: пик  $B$  в FCC-фазе в расчетном спектре остается менее интенсивным, чем пик  $C$ , что не согласуется с экспериментальным спектром, показанным на рис. 1. Для достижения согласия с экспериментом нам пришлось принять гипотезу о том, что потенциал в атомных сферах кобальта существенно изменяется по сравнению с потенциалом в HEX-фазе, как это показано в таблице. Как видно из рис. 6, полученный в таком случае расчетный спектр (кривая  $b$ ) достаточно хорошо согласуется с экспериментальным (кривая  $5$ ). Этот вывод, однако, нельзя считать окончательным, и вопрос о перестройке  $K$ -спектра кобальта с изменением температуры заслуживает более подробного экспериментального и теоретического исследования.

## 5. Заключение

Задачей работы было выявление механизмов, формирующих тонкие околороговые структуры  $K$ -спектров поглощения объемных металлов: Cu, Ni, Co (HEX и FCC-фазы) и Cr. Все спектры были заново получены экспериментально. Был также впервые получен Co  $K$ -спектр поглощения для высокотемпературной FCC-фазы, структура главного края которой оказалась заметно отличной от структуры главного края в низкотемпературной HEX-фазе. Механизмы формирования тонкой структуры выявлялись путем численного моделирования спектров. Расчеты выполнены методом полного многократного рассеяния с использованием предложенной ранее схемы построения полуэмпирического MT-потенциала. Расчетные спектры оказались в достаточно хорошем согласии с экспериментальными. Установлено следующее.

1) Для количественного описания тонкой структуры спектров нужны кластеры с числом атомов не менее 400.

2) Тонкая структура (пики  $B$  и  $C$ ) на главном крае  $K$ -спектров поглощения чрезвычайно чувствительна к силе потенциалов внутри атомных сфер.

3) Первые три особенности тонких структур  $K$ -спектров поглощения меди, никеля и кобальта (наплыв  $A$ , пики  $B$  и  $C$ ) являются элементами тонкой структуры  $4p$ -полос соответствующих металлов, наплыв  $A_1$  в  $K$ -спектре поглощения хрома, лежащий вблизи уровня Ферми, обусловлен переходами  $1s$ -электронов на свободные состояния в  $3d$ -полосе, коротковолновый пик  $D$  обусловлен переходами  $1s$ -электронов на  $4f$ -полосы исследованных металлов (переходы, вызывающие появление последних двух элементов тонкой структуры, возможны из-за перекрытия  $4p$ -состояний ионизируемых атомов с  $3d$ - и  $4f$ -состояниями атомов окружения соответственно).

## Список литературы

- [1] A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schuth. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1222 (2007).
- [2] Г.Ю. Юрков, А.С. Фионов, Ю.А. Кокшаров, В.В. Колесов, С.П. Губин. *Неорган. материалы* **43**, 8, 936 (2007).
- [3] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. *Успехи химии* **74**, 6, 1 (2005).
- [4] Р.В. Ведринский, В.Л. Крайзман, М.П. Лемешко, Е.С. Назаренко, А.А. Новакович, Л.А. Резниченко, В.Н. Фокин, В.А. Шуваева. *ФТТ* **51**, 1318 (2009).
- [5] L.A. Grunes. *Phys. Rev. B* **27**, 2111 (1983).
- [6] H.H. Hsieh, Y.K. Chang, W.F. Pong, J.Y. Pich, P.K. Tseng, T.K. Sham, I. Coulthard, S.J. Naftel, J.F. Lee, S.C. Chung, K.L. Tsang. *Phys. Rev. B* **57**, 15204 (1998).
- [7] L.H. Liou, W.F. Pong, M.-H. Tsai, K.H. Cheng, H.H. Hsieh, Y.K. Chang, F.Z. Chien, P.K. Tseng, J.F. Lee, Y. Liou, J.C.A. Huang. *Phys. Rev. B* **62**, 9616 (2000).
- [8] Г.Ю. Юрков, Д.А. Баранов, А.В. Козинкин, Т.И. Недосейкина, Ю.А. Кокшаров, С.П. Губин. *ЖНХ* **51**, 212 (2006).
- [9] Р.В. Ведринский, А.А. Новакович. *ФММ* **39**, 7 (1975).
- [10] C.A. Ashley, S. Doniach. *Phys. Rev. B* **11**, 1279 (1975).
- [11] R.V. Vedrinskii, V.L. Kraizman, A.A. Novakovich, Ph.V. Demekhin, S.V. Urazhdin. *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 9561 (1998).
- [12] B. Pommellec, V. Kraizman, Y. Aifa, R. Cortes, A.A. Novakovich, R. Vedrinskii. *Phys. Rev. B* **58**, 6133 (1998).
- [13] J. Kokubun, K. Ishida, D. Cabaret, F. Mauri, R.V. Vedrinskii, V.L. Kraizman, A.A. Novakovich, E.V. Krivitskii, V.E. Dmitrienko. *Phys. Rev. B* **69**, 245103 (2004).
- [14] F. Herman, S. Skillman. *Atomic structure calculation*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1963). 439 p.
- [15] K. Schwarz. *Phys. Rev. B* **5**, 2466 (1972).