

XANES- и USXES-исследования межатомных взаимодействий в нанокompозитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$

© Э.П. Домашевская, С.А. Сторожилов, С.Ю. Турищев, В.М. Кашкаров, В.А. Терехов, О.В. Стогней*, Ю.Е. Калинин*, А.В. Ситников*, С.Л. Молодцов**

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

* Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

** Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlungm. B.H.,
12489 Berlin, Germany

E-mail: ftt@phys.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 5 декабря 2006 г.)

Электронная структура и фазовый состав аморфных нанокompозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ исследованы с помощью метода рентгеновского поглощения вблизи главного края, который является наиболее чувствительным к химическому окружению элементов многокомпонентных соединений. Анализ полученных спектров поглощения Fe $L_{2,3}$, Co $L_{2,3}$, B K , Si $L_{2,3}$ и O K показал наличие межатомного взаимодействия между элементами металлической и диэлектрической компонент нанокompозитов. Результатом этих взаимодействий является образование сложной многофазной системы, электронное строение которой должно определять транспортные и магнитные свойства нанокompозитов. В частности, трансформация тонкой структуры $L_{2,3}$ -спектров железа отражает изменение соотношения двух- и трехвалентного железа в его окислах и/или силикатах. Установлено наличие CoO и сложных окислов бора в нанокompозитах. Электропроводность в пределах одного зерна нанокompозита (наноферрита) возможного состава $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$, внедренного в силикат-оксидную среду, будет определяться взаимными обходами электронов между ионами Co^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} . Диэлектрическая компонента представляет собой смесь окисла кремния и силикатов/боросиликатов переходных металлов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грант МО и CRDF (проект PG 06-010-1).

PACS: 73.22.-f, 73.43.Qt

1. Введение

Магнитные нанокompозиты до порога протекания представляют собой суперпарамагнетики, в которых ферромагнитные металлические гранулы размером несколько нанометров находятся в объеме диэлектрической матрицы. Такие нанокompозиты характеризуются наличием гигантского магнитосопротивления (ГМС), которое нелинейным образом зависит от соотношения металл–диэлектрик в составе нанокompозита и имеет максимум вблизи порога протекания. Порог протекания — это состав нанокompозита, при котором изменяется механизм проводимости с туннельного на металлический за счет формирования проводящих кластеров и сплошных проводящих каналов из металлических гранул. Нанокompозиты обладают целым рядом других необычных магнитных, электрических, оптических и магнитооптических свойств [1].

Гранулированные нанокompозиты можно с уверенностью отнести к перспективным материалам для применения в различных устройствах электронной техники, например, при разработке датчиков магнитного поля, а полученные высокие значения комплексной магнитной проницаемости и низкие значения комплексной диэлектрической проницаемости позволяют рассматривать их в качестве перспективных материалов для использования

в ВЧ- и СВЧ-диапазонах [2]. Основной целью настоящей работы является проведение экспериментальных исследований по выяснению природы межатомных взаимодействий и определению фазового состава аморфных нанокompозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ с помощью методик рентгеновского поглощения вблизи главного края (XANES — X-ray absorption near edge structure) и ультрамягкой рентгеновской спектроскопии (USXES — ultra soft X-ray emission spectroscopy).

2. Характеристика образцов и методики исследований

Состав металлической компоненты для получения нанокompозитов был выбран на основании следующего условия: взаимная растворимость аморфного металлического сплава и диэлектрика SiO_2 должна быть предельно низкой, т. е. компоненты не должны образовывать неограниченный ряд твердых растворов.

Аморфные композиции $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ были получены ионно-лучевым распылением составной мишени в атмосфере аргона ($5 \cdot 10^{-4}$ Torr) с добавлением кислорода в распылительную камеру ($5 \cdot 10^{-5}$ Torr) и последующим осаждением на подложки NaCl(100) — для структурных исследований и ситалл — для из-

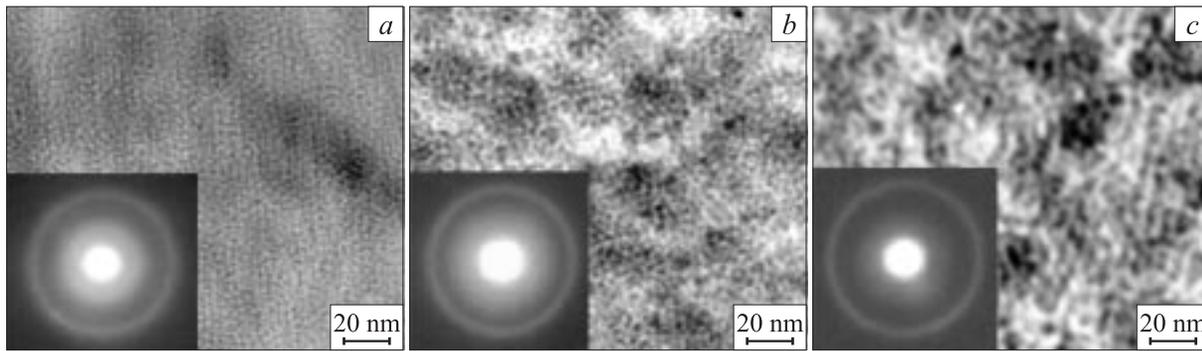


Рис. 1. Микрофотографии и электронная дифракция (на вставках) нанокompозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$. Темные области — металлические гранулы, светлые — диэлектрические прослойки. $x = 0.42$ (a), 0.56 (b), 0.70 (c) [3].

мерения электрофизических свойств. При распылении применялась составная мишень из сплавной основы $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$ с закрепленными на ее поверхности кварцевыми пластинами. Изменением числа пластин варьировался состав напыляемых композитов, т.е. соотношение металлической и диэлектрической компонент в широких пределах [3].

Была получена серия образцов толщиной $(4-5) \cdot 10^3$ nm с различным содержанием металлической компоненты x . Элементный состав композитов контролировался электронно-зондовым методом рентгено-спектрального микроанализа на сканирующем рентгеновском микроанализаторе JXA-840.

Структура полученных материалов исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии при толщине пленок ~ 60 nm (рис. 1) на электронном микроскопе ЭВМ-100АК.

3. Результаты

3.1. Электронно-микроскопические исследования. Электронно-микроскопические исследования структуры полученных образцов показали, что в процессе напыления происходит формирование фрагментарной структуры нанокompозитов (рис. 1). Размеры металлсодержащих гранул монотонно увеличиваются с увеличением содержания металлической компоненты в нанокompозите $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ от $d \sim 2-3$ nm ($x = 0.42$) до $d \sim 5-7$ nm ($x = 0.70$), где d — средний диаметр металлических гранул [3].

3.2. Магниторезистивные свойства. Исследования магниторезистивных свойств полученных материалов показали, что все композиты, обладающие гранулированной структурой, обладают ГМС (GMR) при комнатной температуре. Данная величина определяется как [2,3]

$$\text{GMR} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{\text{hop}} + \sigma_{\text{tunn}}}, \quad \frac{\Delta R}{R} \approx P^2 \left(\frac{I}{I_S} \right)^2, \quad (1)$$

где P — коэффициент поляризации электронов (модель Слончевски), $(I/I_S)^2$ — приведенная намагниченность

композита, σ — электропроводность композита. Зависимость ГМС от состава немонотонная с ярко выраженным максимумом вблизи состава $x = 50\%$, соответствующего порогу протекания. Величина ГМС достигает 4% в магнитном поле $H = 11$ кОе. Установлено, что ГМС обусловлено спин-зависимым туннелированием электронов через изолирующий барьер [2,3].

3.3. Спектры XANES. Спектры XANES были получены на российско-германском канале синхротрона BESSY II (Берлин) с энергетическим интервалом 30–1500 eV. Энергетическое разрешение и относительная погрешность в определении интенсивности составляли 0.2 eV и 1% соответственно. Вакуум в аналитической камере прибора поддерживался на уровне $5 \cdot 10^{-9} - 10^{-10}$ Torr. Монохроматор анализатора с варьированием отклоняющего угла оборудован плоской решеткой 1200 штрихов на миллиметр. Интенсивность излучения на выходе решетки составляла $2.5 \cdot 10^{11}$ photon/s при ширине выходной щели $200 \cdot 10^3$ nm. В ходе эксперимента измерялся полный квантовый выход электронов с помощью канального умножителя. Глубина анализа по методике XANES составляла ~ 5 nm.

Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры были получены на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500. Глубина анализа в данном методе составляла ~ 50 nm.

Спектры XANES отражают распределение плотности свободных состояний в зоне проводимости с точностью до множителя вероятности, равного квадрату матричного элемента оператора перехода:

$$\mu(h\nu) \sim \nu^3 \sum_f |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu), \quad (2)$$

где $M_{fi} = \int \varphi_f H^* \varphi_i dr$ — матричный элемент вероятности перехода электрона с остоного уровня с волновой функцией φ_i и собственным значением E_i в состояния зоны проводимости с волновой функцией φ_f и собственным значением E_f , H^* — оператор возмущения, $h\nu$ — энергия поглощенного фотона синхротронного излучения. Интерпретация XANES-спектров проводилась

в приближении дипольных правил отбора и с привлечением современных представлений о мультиплетной структуре спектров. В дипольном приближении XANES $L_{2,3}$ -спектры отражают распределение локальной парциальной плотности состояний (ЛППС) s , d -симметрии в зоне проводимости, в то время как XANES K -спектры отражают распределение ЛППС p -симметрии.

Сначала рассмотрим XANES-спектры элементов, принадлежащих металлической компоненте нанокомпозитов, т.е. спектры Fe $L_{2,3}$, Co $L_{2,3}$, B K , а затем XANES-спектры элементов, принадлежащих диэлектрической компоненте нанокомпозитов, т.е. спектры Si $L_{2,3}$ и O K .

3.3.1. XANES Fe $L_{2,3}$ -спектры нанокомпозитов. На рис. 2 приведены XANES $L_{2,3}$ -спектры железа исследованных нанокомпозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ с различным содержанием металлической и диэлектрической компонент. На этом же рисунке приведены эталонные XANES $L_{2,3}$ -спектры высокого разрешения для Fe и его окислов FeO, Fe_2O_3 и Fe_3O_4 из работы [5]. Кроме того, на рис. 2 мы привели спектр Fe $L_{2,3}$, построенный нами для смеси фаз двух окислов железа FeO + Fe_2O_3 в равных соотношениях 1:1, а также спектр фазы магнетита Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), взятый из работы [5].

Известно, что величина спин-орбитального расщепления $L_{2,3}$ -уровней железа составляет около 13 eV. Результаты, приведенные на рис. 2, показывают, что эта величина остается практически неизменной и в нанокомпозитах.

Кроме того, видно, что L_2 - и L_3 -края полученных Fe $L_{2,3}$ -спектров XANES в нанокомпозитах проявляют тонкую структуру. В частности, Fe L_3 -край состоит из двух четко разделенных максимумов, так называемых белых линий, при энергиях 708.5 и 710 eV. Их появление в спектрах соединений d -металлов обусловлено воздействием кристаллического поля, а также p - d - и d - d -кулоновским и обменным взаимодействиями [6]. Эти максимумы L_3 -края отражают переходы $2p \rightarrow 3d$ в низкоэнергетическое t_{2g} - и высокоэнергетическое e_g -состояния. В соединениях, содержащих двухвалентные ионы Fe^{2+} , главный максимум XANES $L_{2,3}$ -спектров обусловлен переходом в низкоэнергетическое t_{2g} -состояние, в то время как в соединениях с трехвалентными ионами Fe^{3+} главный максимум этих спектров обусловлен переходом в высокоэнергетическое e_g -состояние. Fe L_2 -край имеет подобную структуру. При этом следует отметить, что отношение интенсивности краев L_3/L_2 в нанокомпозитах является существенно большим по сравнению с чистым железом. Из сравнения полученных спектров с эталонными следует, что экспериментальные спектры нанокомпозитов подобны XANES-спектрам оксидов, силикатов и минералов, содержащим двух- и трехвалентные ионы железа [5,7,8] в различных соотношениях, близких к половинному.

Из рис. 2 видно, что отношение максимумов $I(\text{Fe}^{3+})/I(\text{Fe}^{2+})$ в краях L_3 и L_2 изменяется немонотонным образом с увеличением металлической компоненты

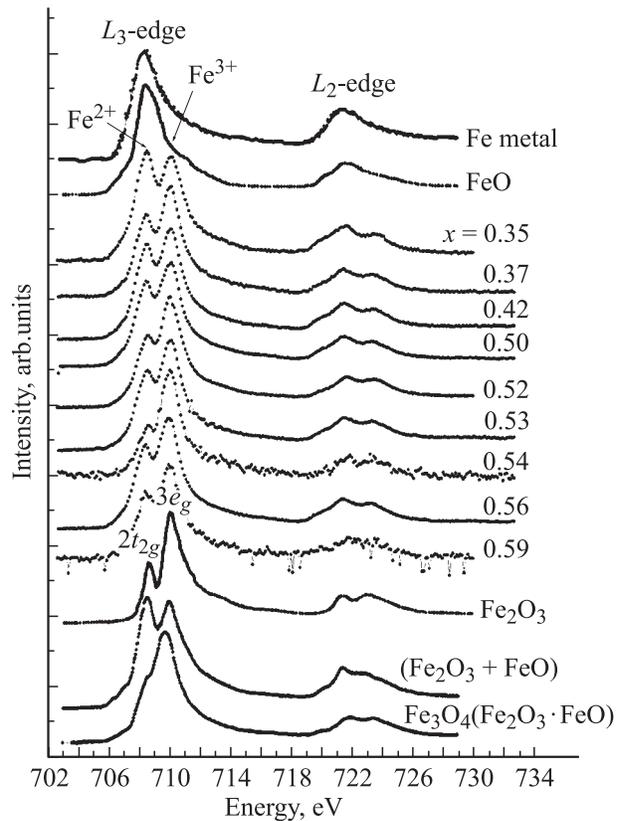


Рис. 2. XANES Fe $L_{2,3}$ -спектры нанокомпозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ различного состава x и эталонные XANES Fe $L_{2,3}$ -спектры Fe, FeO, Fe_2O_3 и Fe_3O_4 [5].

в нанокомпозите x . При этом следует отметить, что структура спектров с высоким содержанием металлической компоненты x характерна для фаз с трехвалентным железом Fe^{3+} . В то же время возрастание интенсивности низкоэнергетического максимума обусловлено появлением в нанокомпозите двухвалентного железа Fe^{2+} , содержание которого возрастает с уменьшением x . Таким образом, изменение тонкой структуры $L_{2,3}$ -спектров железа отражает изменение соотношения двух- и трехвалентного железа в оксидах и/или силикатах, образующихся на поверхностных слоях нанокомпозитов.

3.3.2. XANES Co $L_{2,3}$ -спектры. На рис. 3 приведены XANES $L_{2,3}$ -спектры кобальта нанокомпозитов, состоящих из двух краев L_3 и L_2 , разделенных энергией (~ 15 eV) спин-орбитального взаимодействия, подобно $L_{2,3}$ -спектрам железа. Увеличение величины спин-орбитального взаимодействия в $L_{2,3}$ -спектрах кобальта почти на 2 eV по сравнению с $L_{2,3}$ -спектрами железа обусловлено ростом Z $3d$ -металла. Результаты, приведенные на рис. 3, показывают, что Co L_3 -край в нанокомпозитах обладает рядом слабовыраженных особенностей в отличие от бесструктурного спектра металлического кобальта. Главный максимум расположен при энергии 779 eV, дополнительные особенности имеют энергии 780 и 777.5 eV. В результате L_3 -край по-

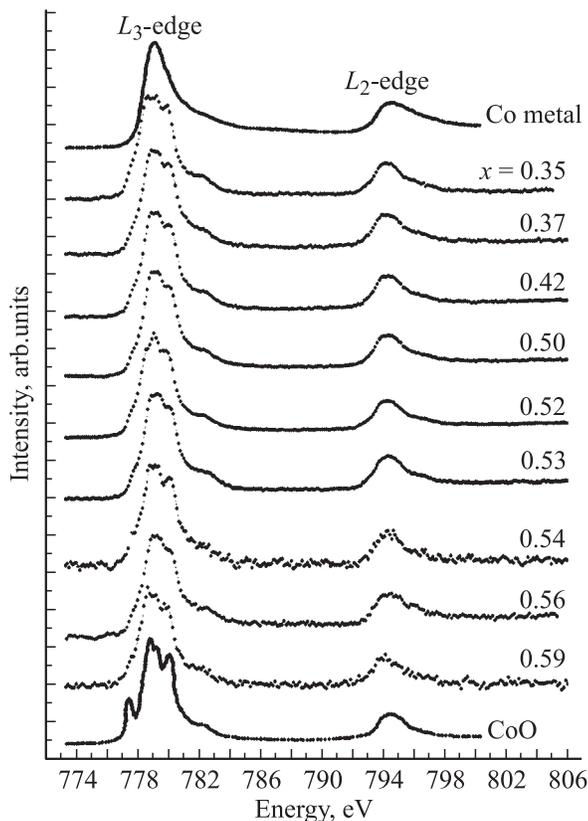


Рис. 3. XANES Co $L_{2,3}$ -спектры нанокompозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ различного состава x и эталонные XANES Co $L_{2,3}$ -спектры Co и CoO [5].

лученных спектров представляет собой неразрешенную тонкую структуру. Из сравнения с эталонными спектрами следует, что структура спектров в нанокompозитах соответствует тонкой мультиплетной структуре спектра окисла CoO, содержащего двухзарядный ион Co^{2+} .

Рассмотрим переходы, образующие XANES $L_{2,3}$ -спектры в модели ионной связи: для FeO с двухзарядным ионом Fe^{2+} ($3d^6 \rightarrow 2p^5 3d^7$) это конфигурации $(t_{2g} \uparrow)^3(e_g \uparrow)^2(t_{2g} \downarrow)^1$, для Fe_2O_3 с трехзарядными ионами Fe^{3+} ($3d^5 \rightarrow 2p^5 3d^6$) — конфигурации $(t_{2g} \uparrow)^3(e_g \uparrow)^2$ и для CoO с двухзарядным ионом Co^{2+} ($3d^7 \rightarrow 2p^5 3d^8$) — конфигурации $(t_{2g} \uparrow)^3(e_g \uparrow)^2(t_{2g} \downarrow)^2$. За счет эффекта переноса заряда ($d_i^n \rightarrow d_i^{n+1}L$) начальная и конечная конфигурации данных оксидов могут быть $3d^n + 3d^{n+1}L$ и $3d^{n+1} + 3d^{n+2}L$ при $n = 5, 6$ и 7 для FeO, Fe_2O_3 и CoO соответственно [9]. Поэтому электропроводность в пределах одной металлосодержащей гранулы нанокompозита, представляющей своеобразный наноферрит возможного состава $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$, будет обусловлена переходами электронов между ионами Co^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} .

3.3.3. XANES В K -спектры. Наиболее интенсивные XANES В K -спектры нанокompозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ удалось получить от образцов

с $x = 0.42$ и 0.50 , т.е. для составов нанокompозитов, соответствующих максимальным значениям ГМС [3]. В K -спектры от остальных образцов являются малоинтенсивными.

На рис. 4 приведены XANES В K -спектры нанокompозитов вместе с эталонными спектрами энергетических потерь электронов вблизи главного края (ELNES — electron-energy loss near-edge structure) окислов бора и минералов с различной симметрией окружения атомов бора ионами кислорода. Препик при энергии 194 eV отражает переходы $1s$ -электронов в незаполненные состояния $2p_z$ -орбитали ($1s \rightarrow \pi^*$), а главный край поглощения обусловлен переходами $1s$ -электронов на антисвязывающую орбиталь ($1s \rightarrow \sigma^*$). Сравнение эталонных спектров показывает, что в минерале Fe_3BO_5 (vonsenite) [10,11] атом бора окружен тремя атомами кислорода, расположенными в одной плоскости, т.е. обладает тригональной симметрией $[\text{BO}_3]$, поэтому имеет незаполненные состояния в π -полосе, которые отражаются в наличии препика в XANES В K -спектре. В то же время в минерале $\text{CsBe}_4\text{B}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{28}$ (rhodizite) атомы кислорода расположены вокруг атома бора тетраэдрически $[\text{BO}_4]$ [10,11]. Таким образом, спектры минера-

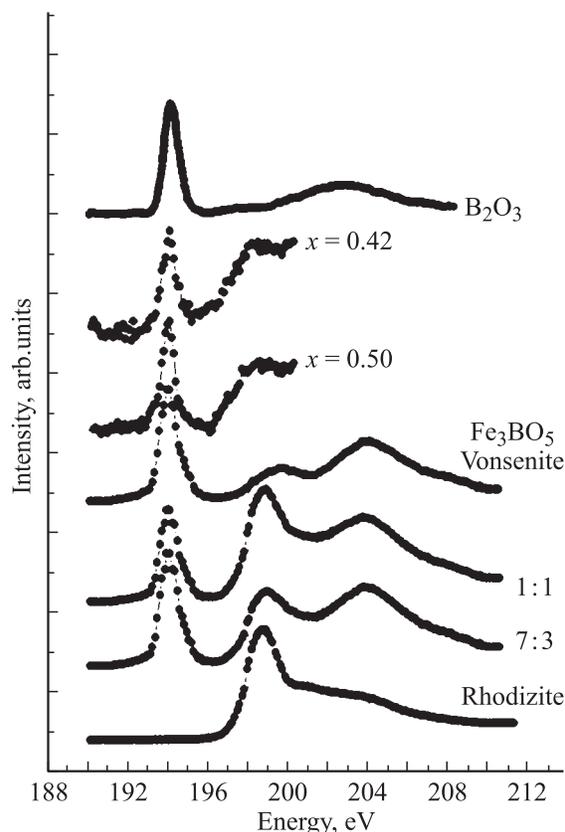


Рис. 4. XANES В K_α -спектры нанокompозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ различного состава x ; эталонные ELNES В K_α -спектры минералов vonsenite, rhodizite [10,11]; результат сложения двух спектров минералов в соотношении 1:1 и 7:3, а также XANES В K_α -спектр B_2O_3 [12].

лов с различной симметрией окружения различаются наличием или отсутствием препика при энергии 194 eV. Кроме того, на рис. 4 представлен результат сложения спектров этих двух минералов vonsenite и rhodizite в соотношении 1:1 и 7:3. Сравнение последних с экспериментальными спектрами нанокompозитов демонстрирует подобие их форм и соотношения интенсивностей препика и основного края поглощения в отличие от спектра B_2O_3 [12]. Таким образом, атомы бора в нанокompозите имеют ближайшее окружение ионами кислорода смешанной тетраэдрической и тригональной симметрии $[\text{BO}_4]:[\text{BO}_3]$ в соединениях с составом $(\text{BO}_x)[(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_y]$.

3.3.4. XANES и USXES Si $L_{2,3}$ -спектры. Для анализа диэлектрической компоненты в нанокompозитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ были получены XANES Si $L_{2,3}$ - и O K-спектры. XANES Si $L_{2,3}$ -спектры отражают переходы $2p \rightarrow 3s, d$ в незаполненные состояния зоны проводимости. На рис. 5 представлены Si $L_{2,3}$ -спектры нанокompозитов вместе с эталонными спектрами. Эталонный спектр аморфного SiO_2 состоит из препика в виде дублета при 106.3 и 105.9 eV (переходы $2p_{1/2,3/2} \rightarrow a_{1g}$) и максимума при 107.8 eV (переход $2p \rightarrow t_{2u}$). Также на рис. 5 представлен Si $L_{2,3}$ ELNES-спектр силиката Fe_2SiO_4 [13] и результат сложения XANES-спектров Si $L_{2,3}$ -спектров Fe_2SiO_4 и SiO_2 в соотношении 1:1. Из сравнения экспериментальных спектров с эталонным спектром SiO_2 видно, что Si $L_{2,3}$ -спектры нанокompозитов имеют вместо четкого дублетного препика размытую структуру преимущественно с одним пиком, положение которого изменяется в пределах около 0.5 eV. Максимум поглощения Si $L_{2,3}$ -спектров t_{2u} -нанокompозитов смещен на ~ 0.8 eV относительно эталонного спектра SiO_2 . Кроме того, при энергии 102 eV наблюдается слабый максимум локализованных состояний, который расположен на таком же энергетическом расстоянии от главного края поглощения (~ 4 eV), что и преппик в спектре бора B K. Этот факт может служить указанием на образование не просто силикатов, а боросиликатов переходных металлов.

Сравнивая экспериментальные спектры нанокompозитов рис. 5 со сложением спектров $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$, приходим к заключению, что экспериментальные XANES Si $L_{2,3}$ -спектры представляют собой смесь спектров оксида кремния и силиката (боросиликата) железа. При этом интенсивность Si $L_{2,3}$ -спектров изменяется нелинейным образом с уменьшением металлосодержащей компоненты таким образом, что наиболее интенсивные XANES Si $L_{2,3}$ -спектры получаются от образцов с наибольшими значениями ГМС.

3.3.5. Ультратонкие рентгеновские эмиссионные спектры Si $L_{2,3}$. На рис. 6 приведены ультратонкие рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры (УМРЭС) кремния некоторых нанокompозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ из области составов с максимальными ГМС вместе с эталонным Si $L_{2,3}$ -спектром аморфного SiO_2 . Они отражают локальную плотность s -

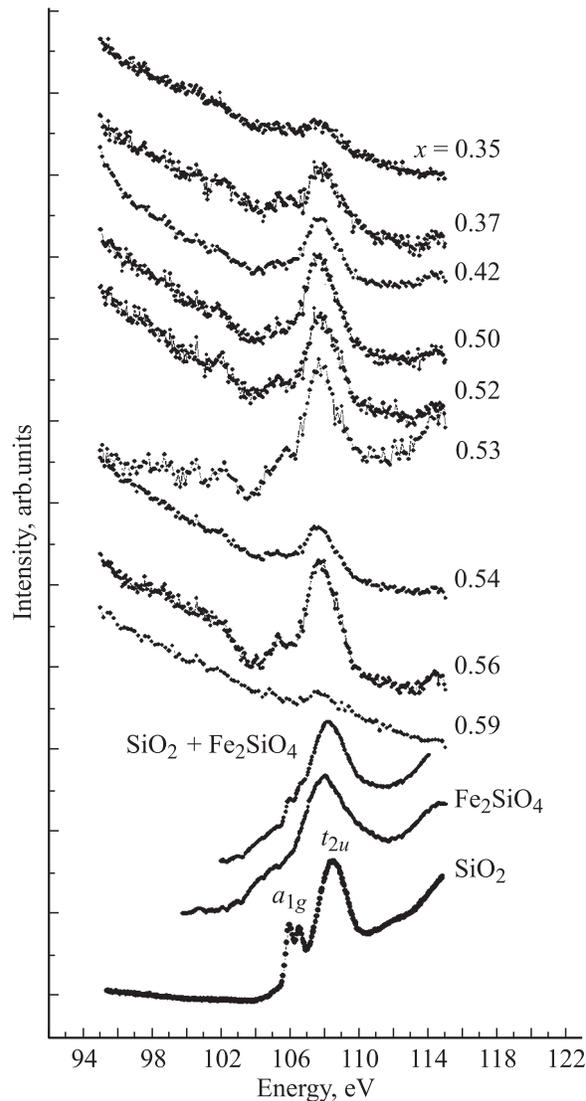


Рис. 5. Экспериментальные XANES Si $L_{2,3}$ -спектры нанокompозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ различного состава x и XANES Si $L_{2,3}$ -эталонный спектр SiO_2 и ELNES Si $L_{2,3}$ -спектр Fe_2SiO_4 [13], а также результат сложения данных спектров в соотношении 1:1.

и d -электронных состояний атомов кремния. Незначительные отличия тонкой структуры спектров нанокompозитов от аморфного SiO_2 в виде особенностей A', B' и D мы объясняем также влиянием силикатов и/или, возможно, силицидов железа в составе диэлектрической компоненты. К сожалению, эмиссионные спектры Si $L_{2,3}$ оказываются малоинформативными в отношении фаз окислов и силикатов [14].

3.3.6. XANES O K-спектры. В подтверждение образования оксидов и силикатов d -металлов в нанокompозитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ были получены XANES O K-спектры кислорода, которые представлены на рис. 7 вместе с эталонными XANES-спектрами кислорода в окислах Fe [15] и SiO_2 , а также ELNES O K-спектрами CoO [16] и силиката franklinite $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ [17].

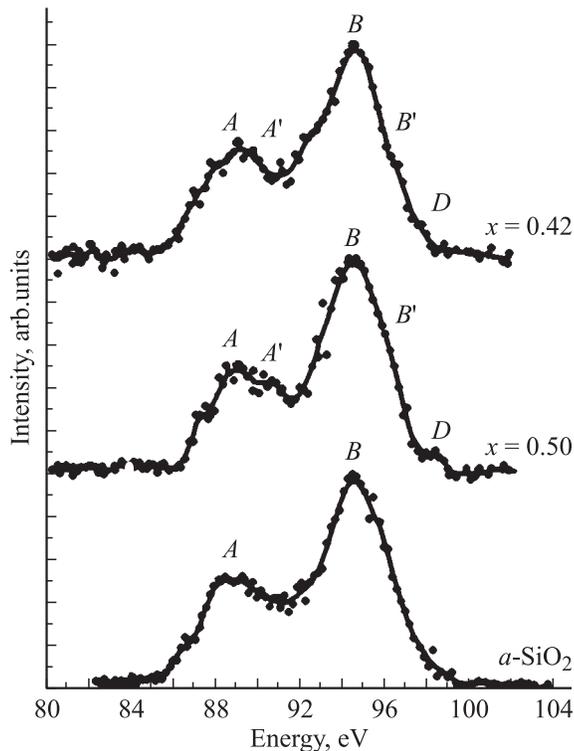


Рис. 6. Эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры нанокompозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ и эталонный Si $L_{2,3}$ -спектр аморфного SiO_2 .

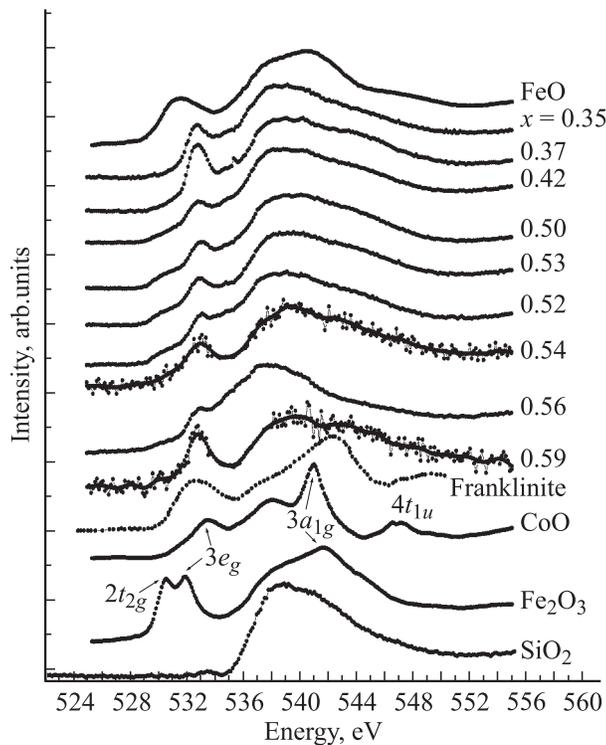


Рис. 7. Экспериментальные XANES O K -спектры нанокompозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ различного состава x и эталонные XANES O K -спектры FeO , Fe_2O_3 [16], SiO_2 ; ELNES O K -спектр CoO [18] и ELNES O K -спектр franklinite [17].

XANES O K -спектр SiO_2 получен нами от термического окисла кремния.

XANES O K -спектры кислорода в нанокompозитах отражают локальные парциальные вклады плотности состояний O $2p$, участвующие в образовании окислов не только диэлектрической компоненты SiO_2 , но и метал-лосодержащей компоненты. Известно, что O K -спектры краев поглощения SiO_2 являются бесструктурными (см. нижнюю кривую на рис. 7), те же спектры в окислах $3d$ -металлов имеют характерную особенность (препик) в виде узкой полосы поглощения при ~ 532.5 eV с собственной тонкой структурой, предшествующей следующей широкой полосе с максимумом поглощения при ~ 540 eV. Первая узкая полоса поглощения (препик) в окислах d -металлов обусловлена переходами O $1s \rightarrow O 2p$ в незаполненные антисвязывающие O $2p$ -состояния, гибридные с Me $3d$ -состояния зоны проводимости, что интерпретируется как t_{2g} -, e_g -симметричные зоны, разделенные кристаллическим полем лиганда [15]. Таким образом, препик O K -края должен иметь ту же тонкую структуру, что и $L_{2,3}$ -спектры $3d$ -металлов, которые отражают плотность $3d$ -состояний в той же части зоны проводимости через переходы $2p_{1/2,3/2} \rightarrow 3d_{3/2,5/2}$. Вторая широкая полоса с особенностями в области энергий 538–544 eV также обусловлена переходом O $1s \rightarrow O 2p$, но в незаполненные O $2p$ -состояния, гибридные с $4s$ -, p -состояниями d -металлов, которые относятся к $3a_{1g}$ - и $4t_{1u}$ -орбиталям соответственно [18].

Результаты, приведенные на рис. 7, показывают, что XANES O K -спектры нанокompозитов состоят из широкого главного максимума, расположенного в интервале энергий 538–544 eV и четко выраженного дополнительного препика при энергии 533 eV, характерного для спектров оксидов [15,16] и силикатов переходных металлов [17].

Таким образом, из сравнения экспериментальных XANES O K -спектров с эталонными следует, что полученные спектры отражают участие кислорода в образовании окислов не только диэлектрической компоненты, но и окислов и силикатов металлической компоненты нанокompозита.

4. Заключение

Проведенный анализ XANES-спектров нанокompозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ показал наличие межатомного взаимодействия между атомами металлической и диэлектрической компонент в процессе формирования нанокompозита.

Наиболее активную роль в этом процессе наряду с ионами d -металлов (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+}) играют ионы кислорода, образующие не только оксиды переходных металлов, кремния и бора, но и силикаты/боросиликаты железа.

Изменение тонкой структуры $L_{2,3}$ -спектров железа отражает изменение соотношения двух- и трехвалентного железа в сложных оксидах-наноферритах.

Бор принимает участие в межатомных взаимодействиях с образованием боросиликатов d -металлов со смешанной тригональной $[\text{BO}_3]$ и тетрагональной $[\text{BO}_4]$ симметрией ближайшего окружения.

Электропроводность в пределах одного зерна нанокompозита (наноферрита) состава $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$, внедренного в силикат-оксидную среду, будет определяться взаимными обходами электронов между ионами Co^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Таким образом, локальность метода XANES позволяет установить, что нанокompозиты $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ представляют собой более сложную и многофазную систему и соответственно имеют более сложное электронное строение, чем предполагалось ранее при объяснении их макроскопических свойств [2–4].

Список литературы

- [1] И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. Новые направления физического материаловедения. Изд-во ВГУ, Воронеж (2000). 456 с.
- [2] О.В. Стогней. Докт. дис. Воронеж (2004). 289 с.
- [3] О.В. Стогней, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, И.В. Золотухин, В.А. Слюсарев. Физика металлов и материаловедение **91**, 21 (2001).
- [4] Ю.Е. Калинин, С.Б. Кушев, П.В. Неретин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. ЖПХ **73**, 439 (2000).
- [5] T.J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Lüning, J. Stöhr, R.L. White. Phys. Rev. B **64**, 214422 (2001).
- [6] C. Colliex, T. Maunobi, C. Ortiz. Phys. Rev. B **44**, 11402 (1991).
- [7] L.J. Garvie, A.J. Craven, R. Brydson. Am. Mineral. **79**, 411 (1994).
- [8] P.A. van Aken, B. Liebscher, V.J. Styrsa. Phys. Chem. Minerals **25**, 323 (1998).
- [9] F. de Groot. Coord. Chem. Rev. **249**, 31 (2005).
- [10] R. Brydson, H. Sauer, W. Engel. Microsc. Microanal. Microstruct. **2**, 159 (1991).
- [11] L.J. Garvie, A.J. Craven, R. Brydson. Am. Mineral. **80**, 1132 (1995).
- [12] M.E. Fleet, S. Muthupari. Am. Mineral. **85**, 1009 (2000).
- [13] L.J. Garvie, P.R. Buseck. Am. Mineral. **84**, 946 (1999).
- [14] J.A. Tossell. Am. Mineral. **62**, 136 (1977).
- [15] Z.Y. Wu, S. Gota, F. Jollet, M. Pollak, M. Gautier-Soyer, C.R. Natoli. Phys. Rev. B **55**, 2570 (1996).
- [16] C. Mitterbauer, G. Kothleitner, W. Grogger, H. Zandbergen, B. Freitag, P. Tiemeijer, F. Hofer. Ultramicroscopy **96**, 469 (2003).
- [17] P.A. van Aken, B. Liebscher, V.J. Styrsa. Phys. Chem. Minerals **25**, 494 (1998).
- [18] F.M.F. de Groot, M. Grioni, J.C. Fuggle, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky, H. Petersen. Phys. Rev. B **40**, 5715 (1989).