Local structure of magnetite and zirconates of perovskite type by resonant diffraction and X-ray absorption

Elena S. Nazarenko

▶ **To cite this version:**

Elena S. Nazarenko. Local structure of magnetite and zirconates of perovskite type by resonant diffraction and X-ray absorption. Mathematical Physics [math-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Russian. NNT : . tel-00136821

HAL Id: tel-00136821

https://theses.hal.science/tel-00136821

Submitted on 15 Mar 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
UNIVERSITE D'ETAT DE ROSTOV-SUR-LE DON

DOCTORAT
Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement

Elena Nazarenko

Structures locales de la magnétite et de zirconates de type perovskite par diffraction résonante et absorption X

Thèse dirigée par Yves Joly et Rostislav Vedrinskii

Date de la soutenance: le 25 janvier 2007

JURY

L.	Bugaev	
V.	Dmitriev	Rapporteur
Y.	Gufan	Rapporteur
Y.	Joly	
K.	Protassov	Président
R.	Vedrinskii	

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОСТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Диссертационный совет Д212.208.05

на правах рукописи

НАЗАРЕНКО ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА МАГНЕТИТА И ЦИРКОНАТОВ ТИПА ПЕРОВСКИТА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ РАССЕЯНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ

01.04.07-физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научные руководители:
доктор физико-математических наук,
профессор Ведринский Р.В.
доктор наук,
научный сотрудник Жоли И.

Ростов-на-Дону
2006 г.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 7(11)

CHAPITRE 1. Interaction des rayons X avec la matière 18

CHAPITRE 2. Etude de l'ordre de charge dans la magnétite par diffraction résonante des rayons X 23

2.1. Présentation du problème 25

2.2. Transition de phase métal-isolant 26

2.3. Structure du type spinelle 27

2.4. Analyse du modèle de Verwey: ordre-désordre 28

2.5. Structure de la magnétite à basse température 30

2.6. Progrès dans la description de l'ordre de charge 31

2.7. Sensibilité des méthodes de spectroscopie X sur l'ordre de charge 33

2.8. Méthode de diffraction résonante de rayons X 36

2.9. Mesure des raies de diffraction résonante dans la magnétite. Description du montage expérimental de la ligne XMAS de l'ESRF. Résultats expérimentaux 38

2.10. Effets influant sur l'amplitude de diffusion résonante atomique. Sensibilité de l'amplitude de diffusion sur les modifications des structures locales atomique et électronique 43

2.11. Sensibilité des raies résonantes à l'ordre de charge 51

2.12. Méthode de calcul. Détails sur la simulation 56

2.13. Etude quantitative des réflexions dans Fe_3O_4. Simulation des intensités des réflexions résonantes 58

2.14. Optimisation des paramètres de charge. Critères d'optimisation des spectres 61

2.15. Analyses des résultats obtenus 62

CHAPITRE 3. Etude des structures locales atomiques dans $BaZrO_3$ et $PbZrO_3$ par absorption des rayons X 71

3.1. Méthode de spectroscopie d'absorption des rayons X 73

3.2. Analyse du pré-seuil des spectres d'absorption au seuil K d'atome B dans des cristaux ABO_3 de type perovskite 76

3.3. Zirconates. Présentation du problème. 80

3.4. Obtention des données expérimentales dans $BaZrO_3$ et $PbZrO_3$. 81

3.4.1. Mesures des spectres d'absorption des rayons X. Description du montage expérimental de la ligne BM30b de l'ESRF 81

3.4.2. Analyse préliminaire des spectres expérimentaux 83

3.5. Méthode de calcul 87

3.5.1. Théorie de la diffusion multiple 87

3.5.2. Construction du potentiel de l'agrégat 92

3.6. Simulations et interprétations des spectres d'absorption de rayons X dans $BaZrO_3$ et $PbZrO_3$ 95

3.6.1. Spectres du seuil K du zirconium dans $BaZrO_3$ 95

3.6.2. Spectres du seuil K du zirconium dans $PbZrO_3$ 106

CONCLUSION. RESULTATS PRINCIPAUX OBTENUS 117 (114)

BIBLIOGRAPHIE 122

LISTE DES PUBLICATIONS CONCERNANT LA THESE 131

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 7(11)

ГЛАВА 1. Взаимодействие излучения с веществом. 18

ГЛАВА 2. Исследование зарядового упорядочения в магнетите методом рентгеновской резонансной дифракции 23

2.1. Постановка задачи 25

2.2. Фазовый переход диэлектрик – металл 26

2.3. Структура типа шпинели 27

2.4. Анализ Вервье модели: порядок-беспорядок (обзор) 28

2.5. Низкотемпературная структура магнетита 30

2.6. Прогресс в описании зарядового упорядочения 31

2.7. Чувствительность методов рентгеновской спектроскопии вблизи К краев поглощения к зарядовому упорядочению в кристаллах. 33

2.8. Резонансное рассеяние. 36

2.9. Получение экспериментальных данных Линия XMAS Европейского синхротронного центра. 38

2.10. Эффекты, влияющие на атомную амплитуду резонансного рассеяния. Чувствительность атомной амплитуды рассеяния к изменению локальной атомной и электронной структуры. 43

2.11. Чувствительность рефлексов к зарядовому упорядочению 51

2.12. Детали расчета 56

2.13. Расчеты спектральных интенсивностей рефлексов 58

2.14. Критерии оптимизации теоретических спектров 61

2.15. Анализ полученных результатов 62

ГЛАВА 3. Исследование локальной атомной структуры $BaZrO_3$ и $PbZrO_3$ методом рентгеновской спектроскопии поглощения 71

3.1. Метод рентгеновской спектроскопии поглощения 73

3.2. Анализ предкраевой тонкой структуры К спектров поглощения иона В в кристаллах ABO_3 со структурой перовскита 76

3.3. Цирконаты. Постановка задачи. 80

3.4. Получение экспериментальных спектров поглощения для $BaZrO_3$ и $PbZrO_3$. 81

3.4.1. Регистрация спектров рентгеновского поглощения. Описание линии BM30b Европейского синхротронного центра. 81

3.4.2. Предварительный анализ экспериментальных спектров. 83

3.5. Метод расчета 87

3.5.1. Метод полного многократного рассеяния 87

3.5.2. Построение кластерного потенциала 92

3.6. Расчет и интерпретация К-спектров поглощения циркония в $BaZrO_3$ и $PbZrO_3$ 95

3.6.1. К- спектры поглощения Zr в $BaZrO_3$ 95

3.6.2. К- спектры поглощения Zr в $PbZrO_3$ 106

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ 114

(117)

ЛИТЕРАТУРА 122

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ 131

INTRODUCTION

Actualité et objectifs

Les spectroscopies d'absorption X sont de puissants moyens d'analyse de la structure (électronique, magnétique, géométrique...) des matériaux les plus divers. Le travail présenté dans cette thèse porte sur l'élaboration de différentes approches concernant la théorie et la simulation de l'absorption des rayons X. L'objectif majeur de cette thématique est de permettre une meilleure compréhension des relations entre structure locale (géométrique, électronique ...) et propriétés des matériaux. Le travail au cours de cette thèse a été poursuivi dans deux directions: le développement des méthodes théoriques et numériques et l'application de ces méthodes à l'étude de l'ordre de charge dans la magnétite d'une part et à l'analyse de la structure locale de zirconates de type perovskite.

Les spectroscopies autour des seuils d'absorption X sont d'excellents moyens d'analyse de l'environnement de l'atome absorbeur sur le plan géométrique, électronique ou magnétique. Dans ce domaine de recherche, des progrès considérables ont été obtenus avec les machines de troisième génération telle que celle de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). A très basse énergie (domaine du XANES pour X-ray Absorption Near Edge Structure et du RXS – Resonant X-ray Scattering), les données expérimentales prises au synchrotron sont encore souvent mal interprétées par les modèles théoriques en vigueur alors que c'est là qu'elles sont le plus riches en informations sur le matériau étudié. L'interprétation de ces phénomènes est un enjeu important pouvant s'appliquer à l'étude des matériaux les plus divers qu'ils soient d'intérêt physique, chimique ou biologique. Parmi tous les thèmes explorés actuellement, celui concernant les matériaux autour des transitions de phase attire beaucoup l'attention. Il englobe, entre autres, les transferts de charge pour les systèmes à ordre de charge comme la magnétite ou les transitions de phase essentiellement structurales comme dans les zirconates.

Ainsi donc, les progrès réalisés dans ces domaines en obtenant de

nouvelles données interprétées et analysées quantitativement, représentent à la fois un intérêt fondamental pour la compréhension des phénomènes entrant en jeu, mais aussi un intérêt appliqué pour la description des caractéristiques fines de ces matériaux.

Méthodes

Plusieurs techniques ont été utilisée: la diffraction anomale ou résonante et l'absorption de rayons X. En particulier leurs sensibilités renforcées autour du seuil, à la structure électronique et à la géométrie locale autour des atomes résonants est spécialement exploitées.

La diffraction résonante, consiste à faire varier la longueur d'onde du faisceau X incident autour d'un seuil d'absorption d'un des éléments présents dans le composé observé. La proximité du seuil va produire des phénomènes d'absorption/émission des photons X par cet élément. Le photon X peut être absorbé réellement ou virtuellement. Ce sont les électrons de cœur (de niveau s ou p) qui vont être excités vers les premiers niveaux inoccupés. L'énergie de ces niveaux ainsi que la probabilité de transition dépend de l'environnement immédiat de l'atome absorbeur. Cette propriété est exploitée pour sonder l'environnement de l'atome absorbeur. On peut même sélectionner le site absorbeur dans le cas de la diffraction.

La valeur en énergie du seuil d'absorption dépend de la charge de l'atome absorbeur. Le seuil est décalé vers les hautes énergies si l'atome a une charge positive et inversement vers les basses énergies si l'atome a une charge négative. Si un ordre de charge est présent dans un composé, il existe différents sites contenant le même type d'atome mais avec une charge différente. Ces atomes ont un facteur de diffusion atomique différent selon leur charge. De plus, le décalage en énergie est proportionnel à la charge de l'atome. Nous avons utilisé cette méthode pour étudier l'ordre de charge dans la magnétite à basse température (voir chapitre 2).

Parmi les deux méthodes utilisés, l'absorption des rayons X est la méthode la plus classique. Nous l'avons appliqué à l'étude de la structure locale dans des zirconates en fonction de la température (voir chapitre 3).

Aspects théoriques et numériques

Les calculs des spectres d'absorption des rayons X se font à l'aide de théories mono-électroniques (diffusion multiple, différences finies) ou multi-électroniques (multiplets en champ de ligand). Ces théories s'appliquent à des seuils différents. Pour le seuil K les effets multiélectroniques sont négligeables et donc les calculs des spectres d'absorption X et de diffraction résonante de la thèse ont été basés sur l'approche mono-électronique - diffusion multiple.

Le logiciel que l'on a utilisé pour calculer les intensités diffractées est FDMNES mis au point au Laboratoire de Cristallographie par Yves Joly. Ce code de calcul des transitions électroniques est applicable au XANES, à la diffraction résonnante et au dichroïsme. On peut y utiliser deux méthodes de simulation différentes : la méthode de la diffusion multiple et la méthode des différences finies. Le travail effectué durant cette thèse a permis de faire évoluer considérablement le code de calcul. En particulier sur le plan numérique tout un système d'optimisation automatique de paramètres a été mis au point.

Le programme pour simuler les spectres d'absorption est XKDQ crée par Alexandre Novacovich de l'Université d'Etat de Rostov. Ce code utilise également la diffusion multiple complète (sans développement en chemins non précise quand on est proche du seuil d'absorption), mais utilise au contraire de FDMNES des potentiels semi-empiriques.

Applications: Oxydes

Une part importante du travail concerne les applications à l'étude des

oxydes à propriétés remarquables.

Actuellement un fort intérêt tourne autour de l'analyse des phénomènes d'ordre de charge qui sont supposés accompagner les transitions structurales, elles-mêmes associés à des propriétés physiques extrêmement importantes telles la magnétorésistance géante, la supraconductivité etc... Un des composés étudiés lors de cette thèse est la magnétite Fe_3O_4. Ce matériau a une structure cubique et est métallique à température ambiante. Il présente une transition métal-isolant à 120K dont la nature est énormément discutée depuis Verwey en 1939. La question la plus importante concerne l'absence ou l'existence d'un ordre de charge entre les différents sites de fer octaédriques.

Les autres oxydes sont des zirconates de type pérovskite. $BaZrO_3$ est paraélectrique et reste toujours cubique. Au contraire $PbZrO_3$ subit des transitions de phase structurales. Depuis la découverte de ces transitions, différentes interprétations ont été proposées : le modèle «ordre-désordre» à *n*-positions (les distorsions locales sont conservées pendant la transition de phase) et le modèle «déplacement» (des distorsions apparaissent pendant la transition de phase). Néanmoins, le débat est toujours ouvert.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Механизмы пространственного упорядочения в кристаллической решетке ионов, находящихся в различных валентных состояниях в оксидах переходных металлов, и микроскопических механизмов структурных фазовых переходов широко обсуждаются в настоящее время. Данная работа посвящена исследованию зарядового упорядочения в оксиде железа со смешанной валентностью Fe_3O_4 и локальной атомной структуры цирконатов свинца и бария в зависимости от температуры. Магнетит используют, наряду с ферритами со структурой шпинели, как базовый материал для создания соединений с высокими магниторезистивными свойствами, применяемых в спинтронике [1]. Цирконат свинца является главным компонентом системы твердых растворов $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (ЦТС), которые, благодаря их высоким сегнето- и пьезоэлектрическим свойствам, находят широкое применение. Поэтому выбор соединений для исследования, проведенный в данной работе является актуальным.

Зарядовое упорядочение в магнетите впервые было рассмотрено Вервье в конце 30-х годов [2]. Он применил эту идею к объяснению перехода металл-диэлектрик в магнетите при температуре около 120 К (известному как переход Вервье). Оживленную дискуссию о зарядовом упорядочении в магнетите ниже температуры перехода Вервье вызвала недавняя публикация Гарсия и Сабиас [3]. Основной вывод этой работы состоит в том, что зарядовое упорядочение в низкотемпературной фазе магнетита отсутствует. Однако, эксперименты, выполненные с использованием ЯМР [4,5] и мессбауэровских спектров [6] указывают на наличие, как минимум, двух зарядовых конфигураций в магнетите, промежуточных между Fe^{2+} и Fe^{3+}. Поэтому вопрос о наличии или отсутствии зарядового упорядочения в магнетите ниже температуры Вервье в настоящее время остается открытым, а исследования,

направленные на решение этого вопроса, являются актуальными.

В настоящее время продолжаются дискуссии о моделях фазовых переходов для кристаллов со структурой перовскита, самые широко используемые из которых – модели смещения и «порядок-беспорядок». Имеющиеся в литературе данные кажутся противоречивыми, а единая модель, объясняющая на атомном уровне фазовые переходы, отсутствует. Поэтому изучение локальной структуры перовскитов и выявление микроскопических механизмов фазовых переходов является актуальной задачей.

Резонансное рентгеновское рассеяние лежит в основе метода исследования атомной и электронной структуры кристаллов, чувствительного к их локальным свойствам, таким как анизотропия локального атомного окружения или зарядовое, или орбитальное упорядочение, а также - к ориентации атомного магнитного момента. С середины 70-х годов, с развитием высокоинтенсивных источников синхротронного рентгеновского излучения, позволяющих получать экспериментальные данные высокого разрешения, началось интенсивное развитие этого рентгеновского метода. В начале 80-х годов появились первые экспериментальные работы Темплетон Л. и Темплентона Д. [7], а также теоретические работы Белякова В.А. и Дмитриенко В.Е. [8-9], в которых рассматриваемые процессы описывались в рамках феноменологического подхода. Однако работы по количественной интерпретации экспериментальных спектров с численным моделированием процессов резонансного рассеяния и с расчетами аномальных вкладов в амплитуду рассеяния только начали появляться, что говорит об актуальности примененных в данной работе количественных подходов к описанию спектров резонансного рентгеновского рассеяния.

Атомная амплитуда резонансного рассеяния рентгеновского излучения сильно зависит от локального окружения рассеивающего атома

и различна для атомов одинаковой химической природы, но с разной степенью окисления. Если в кристалле есть резонансные атомы с разной степенью окисления, то для некоторых направлений в кристалле эти атомы могут рассеивать рентгеновское излучение различным образом, что может приводить к возникновению брэгговских рефлексов, которые должны быть запрещены по симметрийным соображениям в случае нормального рассеяния. Поэтому резонансное рассеяние является актуальным и перспективным методом для решения задач, связанных с исследованием соединений со смешанной валентностью.

Механизмы, формирующие тонкую структуру спектров поглощения достаточно сложны. Поэтому интерпретация экспериментальных данных и их использование для исследования вещества невозможны без проведения систематических расчетов, главной целью которых является установление взаимосвязей между тонкой структурой спектров и локальных атомной и электронной структур вещества. Поэтому исследования направленные на выяснение механизмов формирования спектров поглощения и их взаимосвязи с локальной атомной структурой актуальны.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что тема работы, методы исследования и выбор объектов исследования являются актуальными.

Цели работы: Развитие подхода для определения параметров зарядового упорядочения в магнетите, исследование механизмов формирования запрещенных рефлексов резонансного рентгеновского рассеяния в низкотемпературной фазе Fe_3O_4. Определение локальных искажений окружения атомов Zr в $BaZrO_3$ и $PbZrO_3$ и их температурной зависимости на основе анализа предкраевой и ближней тонкой структуры К- спектров поглощения Zr.

Научная новизна. В работе впервые:

- проведены расчеты методом полного многократного рассеяния интенсивностей серии рефлексов резонансного рассеяния вблизи K- края поглощения Fe в кристалле магнетита;
- количественно оценены величины зарядовой диспропорции ионов железа в октаэдрических позициях магнетита в низкотемпературной фазе на основе прямых численных расчетов тензора амплитуды рассеяния;
- предложена модель зарядового упорядочения в моноклинной симметрии *Cc*, которая впервые позволила определить природу некоторых рефлексов резонансного рассеяния;
- получены температурные зависимости K-спектров рентгеновского поглощения Zr в $BaZrO_3$ и $PbZrO_3$;
- проведены расчеты методом полного многократного рассеяния спектров рентгеновского поглощения K-края атомов Zr - в цирконатах бария и свинца, которые впервые позволили описать полученные экспериментальные спектры;
- проведены количественные оценки искажения локальной атомной структуры вблизи атомов Zr в кристаллах $BaZrO_3$ и PbZrO для различных температур методом рентгеновской спектроскопии поглощения
- описана температурная зависимость предкраевой структуры K-края поглощения атомов Zr в $PbZrO_3$ на основе сферической модели локальной структуры, описывающей изменения локальной геометрии при фазовых переходах.

Научная и практическая значимость

Развитый в диссертации метод определения параметров электронной структуры на основе минимизации расхождения, выполненной одновременно для серии экспериментальных и расчетных спектральных

зависимостей рефлексов резонансного рассеяния, позволяет значительно сократить время анализа большой серии рефлексов, а также минимизировать ошибку определения параметров, т.к. в конечным результатом являются пареметры, одинаково хорошо описывающие всю имеющуюся спектральную информацию для рассматриваемой серии. Предложенный метод может также применяться для оптимизации параметров локальной геометрии при одновременном описании спектральной зависимости интенсивности серии рефлексов резонансного рассеяния.

Основные научные положения выносимые на защиту

1. Зарядовое упорядочение ионов железа в октаэдрических позициях в низкотемпературной фазе магнетита приводит к появлению в области аномального рассеяния рентгеновского излучения вблизи Fe К-края поглощения хорошо выраженной характерной спектральной зависимости интенсивности (-110), (-510), (-441), (-401), (-445), (-554) брэговских рефлексов, которые являются очень слабыми в области нормального рассеяния.

2. Экспериментальные данные, полученные методом резонансного рассеяния вблизи Fe К-края поглощения, указывают на существование в низкотемпературной фазе магнетита в октаэдрических позициях атомов железа, находящиеся, по меньшей мере, в 4 зарядовых состояниях: $Fe_{1,2}^{2.5\pm\delta_{1,2}}$ и $Fe_{3,4}^{2.5\mp\delta_{3,4}}$. Обработка экспериментальных данных дает: $\delta_{1,2}=0.12\pm0.025$ и $\delta_{3,4}=0.1\mp0.06$.

3. Интенсивность предкраевого пика в Zr К-спектрах поглощения, пропорциональная среднеквадратичному смещению атомов циркония из мгновенных центров ZrO_6 октаэдров, увеличивается с ростом температуры для параэлектрического кристалла $BaZrO_3$, но не зависит от температуры

для $PbZrO_3$, испытывающего структурные фазовые переходы. Этот результат, согласующийся с данными, полученными ранее для других оксидов ABO_3 со структурой перовскита (ОСП), свидетельствует в пользу «сферической» модели локального атомного строения BO_6 октаэдров в сегнетоэлектрических ОСП, согласно которой атом B во всех фазах находится на поверхности малой сферы, окружающей мгновенный центр BO_6 октаэдра, радиус которой не зависит от температуры.

4. Различия между экспериментальными Zr K-спектрами поглощения в ромбической и кубической фазах цирконата свинца гораздо меньше получаемых теоретически на основе кристаллографических данных. Этот результат свидетельствует о сохранении в кубической фазе цирконата свинца локальных искажений кристаллической решетки, свойственных ромбической фазе.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на:

- XIII International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (Stanford, USA, 2006)
- 23rd European Crystallographic Meeting (Leuven, Belgium 2006)
- XX Congress of the International Union of Crystallography (Florence, Italy 2005)
- Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems (Grenoble, France 2005)
- International Seminar and Workshop on Strong Correlations: Recent Progress in Theory and Experiment (Dresden, Germany 2005)
- International Workshop on Resonant X-ray Scattering in Electrically-ordered Systems (Grenoble, France 2004)

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, список которых приводится в конце диссертации.

Личный вклад автора

Все вычисления спектральных зависимостей рефлексов резонансного рассеяния и спектров поглощения, а также их анализ и сопоставление с экспериментом, организация эксперимента по измерению спектров рентгеновского поглощения цирконатов и получение всех основных результатов проводились лично автором.

Выбор темы, планирование работы и обсуждение полученных результатов проводились автором совместно с научным руководителем, профессором Р.В. Ведринским, и со-руководителем, исследователем лаборатории кристаллографии национального научного центра Франции, И. Жоли.

Эксперименты проводились автором совместно с М. П. Лемешко, Э. Лоренцо, Ж. Л. Одо. Программный комплексы, используемые в работе, разработаны И. Жоли (FDMNES) и А. А. Новаковичем (XKDQ).

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, 3 глав, списка основных результатов и выводов. Изложена на 132 страницах машинописного текста, включая 37 рисунков, 2 таблицы и список литературы, содержащий 81 наименование.

ГЛАВА 1. Взаимодействие излучения с веществом.

CHAPITRE 1. Interaction des rayons X avec la matière

Le rayonnement X est un rayonnement électromagnétique. Il interagit avec les électrons présents dans la matière. L'interaction avec les électrons provoque différents processus à l'origine des diffusions élastique et inélastique. Les phénomènes analysés et exploités lors de cette thèse sont la diffraction résonante et l'absorption des rayons X. Ce sont deux méthodes de spectroscopie d'absorption X qui procurent de nombreuses informations sur les matériaux.

L'absorption des rayons X consiste à faire varier la longueur d'onde du faisceau X incident autour d'un seuil d'absorption d'un des éléments présents dans le composé mesuré. Une partie du faisceau incident est absorbé. On peut le mesurer directement en détectant les photons non absorbés (mode de transmission) ou indirectement en enregistrant les photons secondaires réémis (fluorescence). Ces différents modes de mesures sont reliés dans tous les cas à la probabilité de transition entre un niveau de cœur et les états finaux inoccupés.

Les mêmes phénomènes en mode diffraction donnent la diffraction résonante. La proximité au seuil d'absorption d'un des éléments va produire des phénomènes d'absorption/émission des photons X par cet élément. Le photon X est absorbé virtuellement c'est-à-dire absorbé puis réémis «instantanément». L'énergie des niveaux électroniques et donc la probabilité de transition, dépend de l'environnement immédiat de l'atome absorbeur.

La plus grande partie de la thèse est consacrée à la partie théorique de ces phénomènes. L'étude fondamentale de ces spectroscopies basée sur les simulations permet de comprendre le phénomène lui-même et d'éliminer des erreurs d'interprétations des données expérimentales. Elle apporte aussi des informations qualitatives sur les paramètres locaux d'environnement géométrique et électronique de l'atome absorbeur.

При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом происходят многочисленные процессы упругого и неупругого рассеяния. Нас будут интересовать явления, происходящие в случе, когда энергии фотонов падающего излучения близкой к энергии ионизации остовных оболочек атомов, входящих в состав вещества. При таких энергиях падающий фотон поглощается, вызывая переход электрона из начального состояния в область незанятых электронных состояний. Вероятность таких переходов зависит от плотности конечных состояний. На рис. 1 схематично представлены некоторые процессы, происходящие при этом.

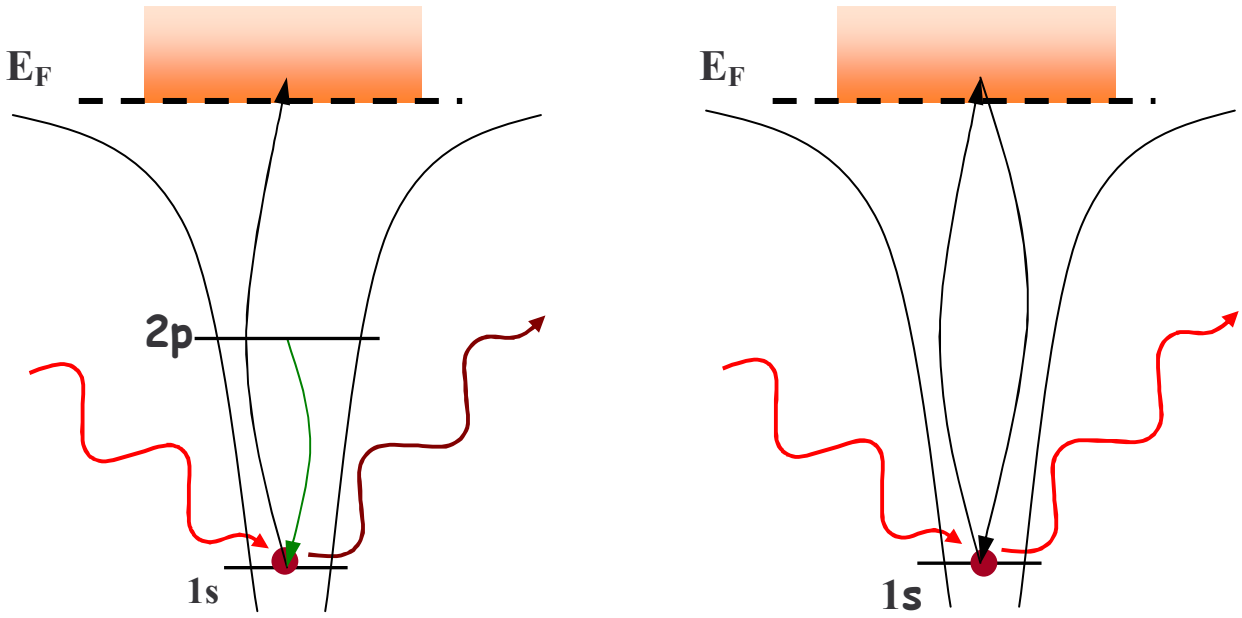

Рис. 1. Схема процессов, которые могут иметь место при фотоионизации 1s уровня.

Слева на картинке представлен неупругий процесс взаимодействия излучения с веществом - процесс поглощения. При регистрации поглощения в режиме «на прохождение» в детектор попадают фотоны, не поглотившееся в образце. На рисунке этому процессу соответствует часть левого рисунка: падающий фотон (красная волнистая линия со стрелкой)

поглощается, возбуждая электрон, который переходит в область свободных состояний, лежащих выше отмеченной на рисунке пунктирной линии со значком E_F. В целом левый рисунок описывает процесс, происходящий при получении спектров поглощения в режиме флуоресценции. Электрон, возбужденный падающим фотоном, переходит в область незанятых состояний, а на освободившуюся вакансию переходит электрон с ближайшего занятого 2p уровня, при этом испускается фотон (бордовая волнистая линия со стрелкой), который и регистрирует детектор в режиме флуоресценции. Правая часть рисунка описывает упругий процесс, происходящий при взаимодействии излучения с веществом – резонансное рассеяние. Падающий фотон возбуждает электрон, который переходит в область состояний, лежащих выше уровня Ферми, и возвращается обратно, испуская фотон с той же энергией. Такой процесс возбуждения носит виртуальный характер. При этом электронная волна успевает рассеяться на окружающих атомах.

Сечение фотопоглощения σ при расчетах тонкой структуры абсорбционных спектров рассчитывается по «золотому правилу» Ферми:

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar\omega \sum_{f,g} \left| \langle f | o | g \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_g),$$

где f и g -волновые функции, соответственно, конечного и начального состояний, E_f и E_g – энергии этих состояний, $\hbar\omega$ - энергия падающего фотона, α - постоянная тонкой структуры. Основной сложностью при вычислениях спектров поглощения является вычисление волновой функции конечного состояния f, которая может быть получена, например, методом конечных разностей в полном потенциале. Другой способ вычисления спектра поглощения базируется на формализме функции Грина в приближении muffin-tin для кристаллического потенциала, который позволяет получить сечение поглощения, не вычисляя напрямую волновую

функцию конечного состояния. Такой подход будет описан более детально. Если в исследуемом соединении имеется несколько кристаллографически неэквивалентных позиций атомов одного типа, спектры которого исследуются, то вычисленные сечения для разных позиций необходимо усреднить с весами, пропорциональными числу соответствующих позиций в элементарной ячейке.

Формализм для расчета спектров аномального (или резонансного) рассеяния очень близок к применяемому к спектрам XANES. Ввиду того, что как направление волнового вектора, так и поляризация падающей и излученной волны различны, необходимо рассчитать две амплитуды перехода между начальным и конечным состояниями $M^{e}_{fg} \neq M^{s}_{fg}$, соответствующие поглощению и испусканию фотона. Амплитуда аномального рассеяния в этом случае рассчитывается как:

$$f'(\omega) + if''(\omega) = \frac{m_e}{\hbar^3 \omega} \sum_{f,g} \frac{(E_f - E_g)^3 \langle g | o_s^* | f \rangle \langle f | o_e | g \rangle}{\hbar\omega - (E_f - E_g) - i\frac{\Gamma}{2}}$$

Здесь о - радиационного оператор перехода, $\hbar\omega$ - энергия фотона, которая соответствует переходам между начальным состоянием с энергией E_g и виртуальным промежуточным состоянием с энергией E_f, а суммирование производится по всем свободным состояниям, энергия которых выше, чем уровень Ферми. В общем случае должно производиться суммирование и по начальным состояниям, однако для рассеяния вблизи K- краев, пренебрегая спиновой зависимостью, это суммирование можно опустить. Важно отметить, что рассчитываемая таким образом атомная амплитуда зависит от поляризаций падающего и излученного фотона и направления переданного импульса, которые входят в операторы электрон-фотонного взаимодействия, а также, конечно, от энергии фотона.

Для того, чтобы получить интенсивность дифракционного рефлекса,

учитывая аномальные поправки, необходимо провести суммирование амплитуд рассеяния всеми атомами рассматриваемого типа, попадающими в одну элементарную ячейку:

$$I = \frac{K}{V^2}\left|\sum_a e^{i\vec{Q}\vec{R}_a}(f_{0a} + f_a'(\omega) + if_a''(\omega))\right|^2$$

где f_{0a} - амплитуда Томсоновского рассеяния, К - постоянная нормировки, а V - объем ячейки.

Ниже, в соответствующих главах, будут более подробно описаны детали теоретических рассчетов и резонансного рассеяния, и рентгеновского поглощения.

ГЛАВА 2. Исследование зарядового упорядочения в магнетите методом рентгеновской резонансной дифракции

CHAPITRE 2. Etude de l'ordre de charge dans la magnétite par diffraction résonante des rayons X

La magnétite Fe_3O_4 est le plus ancien minéral utilisé par l'homme. Elle reste pourtant un composé toujours riche pour ses propriétés remarquables et ses applications. Aujourd'hui la magnétite est utilisée comme base pour la création de composés ayant des propriétés de haute magnétorésistance pour la spin-tronique. Du point de vue fondamental, les mécanismes de transfert d'électron (charges) dans ce matériau en dessous de la transition de Verwey sont des plus actuels. Le problème aujourd'hui largement débattu reste ouvert. Ce composé présente une transition métal-isolant à 120 K. Cette transition a une origine controversée depuis 70 ans alors que Verwey proposait le premier modèle. Les interprétations de la transition métal-isolant proposées dans la littérature sont très variées. Il aurait pour origine soit la mise en place d'un ordre de charge des ions de fer octaédriques Fe^{2+}/Fe^{3+} (ou de charges intermédiaires), soit de simples effets structuraux. Les publications de J. Garcia et collaborateurs gardent l'idée générale d'une absence d'ordre de charge dans la magnétite. Elles ont provoqué beaucoup de débats dans la communauté. En effet, des mesures Mössbauer et des analyses par RMN ont montré l'existence lde deux configurations de charge minimum intermédiaires entre Fe^{2+} et Fe^{3+}. L'apport d'une étude électronique détaillée est donc très important pour établir l'existence ou l'absence d'ordre de charge dans la magnétite à basse température. Néanmoins, il n'est pas facile de trouver une méthode optimale pour étudier ce problème car ce composé est particulièrement complexe : la structure à basse température n'est pas parfaitement connue, il y a des doutes sur le groupe de symétrie et en plus des positions des fers octaédriques, sources d'incertitude, la structure comporte en plus les fers en sites tétraédriques.

La technique expérimentale utilisée dans cette partie de thèse est la

diffraction résonante. Cette puissante méthode combine la sensibilité à la structure électronique de l'absorption des rayons X et la sélectivité sur les sites atomiques de la diffraction des rayons X. Depuis les années 80 où les premiers résultats basés sur une approche phénoménologique ont été publiés, les sources de rayonnement synchrotron se sont considérablement développées. En conséquence, des progrès considérables ont été réalisés dans le développement de la diffraction résonante. Cependant les publications comportant des calculs quantitatifs, *ab initio* commencent seulement à apparaître. L'objectif principal de cette partie de thèse concerne le développement de la méthode afin d'obtenir des informations quantitatives sur les paramètres de la structure locale électronique en effectuant une analyse complète de tout un jeu de spectres de diffraction résonante. Il s'agit donc en développant les composantes dipolaire et quadrupolaire de voir l'influence relative des termes reliés aux distorsions géométriques, aux variations de charge, à l'abaissement de symétrie. On pourra ainsi déterminer les réflexions sensibles à l'ordre de charge et optimiser finalement les valeurs des charges portées par les atomes de fers en comparant selon une méthode essai-erreur et à l'aide de critères objectifs les spectres expérimentaux et les spectres simulés.

2.1. Постановка задачи

Механизмы пространственного упорядочения в кристаллической решетке ионов, находящихся в различных валентных состояниях в оксидах переходных металлов, широко обсуждаются в настоящее время. Недавно было доказано существование зарядоупорядоченных «лент» в некоторых манганитах со структурой перовскита [10-11] . Данная глава посвящена исследованию зарядового упорядочения в оксиде железа со смешанной валентностью Fe_3O_4 методом резонансного рассеяния рентгеновского излучения.

Несмотря на то, что магнетит является одним из старейших минералов, который начал осваивать человек, а с ржавчиной мы регулярно встречаемся в повседневной жизни, магнетит остается актуальным материалом благодаря своим замечательным свойствам. Магнетит используют, наряду с ферритами со структурой шпинели, как базовый материал для создания соединений с высокими магниторезистивными свойствами, применяемых в спинтронике [1].

Магнетит относится к семье ферритов со структурой шпинели. С точки зрения ионной модели кристалла его формульная единица может быть написана как $Fe^{3+}[Fe^{2+}, Fe^{3+}]O_4$. Здесь в квадратных скобках обозначены катионы в октаэдрических позициях B, которые занимаются 2-х и 3-х валентными ионами железа, а катион за скобкой соответствует тетраэдрическим позициям A в структуре шпинели, которые занимаются только 3-х валентными ионами железа. Согласно этой формуле, ионы железа с формальной валентностью 2+ и 3+ сосуществуют в одной и той же кристаллографической позиции. Удельная проводимость кристалла Fe_3O_4 больше чем, к примеру, проводимость кристалла Fe_2O_3, который содержит только Fe^{3+} ионы. И действительно, при комнатной температуре удельная электропроводность магнетита порядка 10^4 $(Ом\ м)^{-1}$, а Fe_2O_3 – диэлектрик. Аномальная температурная зависимость удельной

электропроводности в магнетите привлекла внимание к механизмам переноса заряда в магнетите. В области 120 К его удельная электропроводность резко падает на два порядка. Этот переход получил название перехода Вервье и это название распространилось и на другие фазовые переходы, имеющие место в соединениях со смешенной валентностью, таких как Ti_4O_7 или YFe_2O_4.

Зарядовое упорядочение в твердом теле впервые было рассмотрено Вигнером в конце 30-х годов. Вервье применил его идею к объяснению перехода металл-диэлектрик в магнетите при температуре около 120 К (сейчас известному как переход Вервье) [2]. Вервье предположил, что ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} упорядочиваются в октаэдрических позициях в направлении [001]. Состояние зарядового упорядочения при температуре ниже перехода Вервье является практически непроводящим по сравнению с разупорядоченным состоянием, имеющим место при температурах, превышающих температуру этого перехода. Предполагается, что в этом состоянии электроны могут перескакивать или туннелировать от одной катионной позиции – к другой.

Оживленную дискуссию о зарядовом упорядочении в магнетите ниже температуры перехода Вервье вызвала публикация Гарсия и Сабиас [3]. Основной вывод этой работы состоит в том, что зарядовое упорядочение в магнетите ниже температуры Вервье отсутствует. Однако, эксперименты, выполненные методом ЯМР [4,5] и Мессбауэровских спектроскопии [6] указывают на наличие, как минимум, двух зарядовых конфигураций в магнетите, промежуточных между Fe^{2+} и Fe^{3+}. Поэтому вопрос о наличии или отсутствии зарядового упорядочения в магнетите ниже температуры Вервье на самом деле в настоящее время остается открытым.

2.2 Фазовый переход диэлектрик - металл

Фазовый переход диэлектрик – металл наблюдается в ряде твердых,

жидких и газообразных тел при изменении температуры, давления или состава; он проявляется в изменении удельной электропроводности σ и её температурной зависимости, оптических и других свойств. При таком фазовом переходе электропроводность может изменяться как непрерывно, так и скачкообразно (фазовый переход первого рода), причём скачок электропроводности может достигать 10^{14} раз. Фазовый переход диэлектрик – металл наблюдается, например, при изменении температуры в олове (переход белое – серое олово), в соединениях переходных металлов (V_2O_3, NiS, Fe_3O_4), в соединениях редкоземельных металлов (SmS, EuO).

2.3. Структура типа шпинели

Магнетит принадлежит семье оксидов $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ со структурой типа шпинели $MgAl_2O_4$, пространственная группа симметрии которой O_h^7 – Fd3m [12]. Элементарная кубическая ячейка содержит 8 формульных единиц $A[B_2]O_4$, где А-позиции тетраэдрические, а В-позиции октаэдрические. В нормальной шпинели А-позиции заняты M^{2+} ионами, пример $Zn[Fe_2]O_4$, а в инверсной – А-позиции заняты трехвалентными ионами, например $Fe[NiFe]O_4$ и рассматриваемый Fe_3O_4. Структура шпинели достаточно сложная. Основную решетку можно рассмотреть как гранецентрированную кубическую ячейку, построенную из O^{2-} ионов. Катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} расположены в межузельных позициях в анионной решетке. Общая кристаллическая решетка сохраняет гранецентрированную кубическую симметрию. Примитивная ячейка представляет собой ромбоэдрический параллелепипед, содержащий две формульные единицы, т. е. Fe_6O_8. Элементарная ячейка в четыре раза больше примитивной по объему с постоянной решетки около 8 Å. Она содержит два сорта катионных позиций: одну из них называют *А-позицией*, она тетраэдрически координирована четырьмя O^{2-}; другую катионную позицию называют *В-позицией*, она шести-координирована ионами

кислорода, образующими слабо деформированный октаэдр. Эти октаэдры соединяются ребрами вдоль оси [110] см. рис. 2.

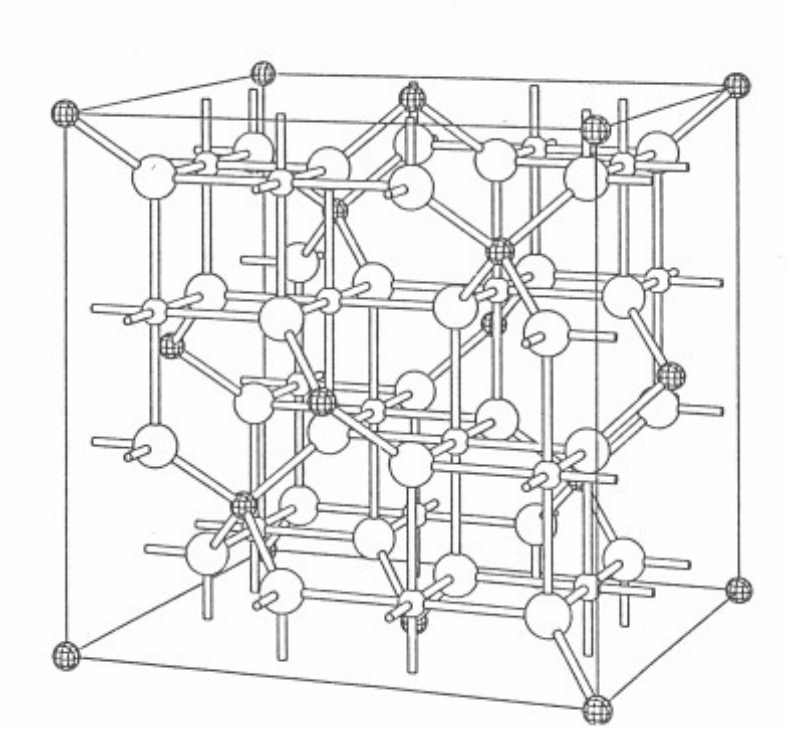

Рис. 2. Структура шпинели. Большие белые кружки – анионы (O^{2-}), маленькие заштрихованные кружки – катионы (позиции 8a; Fe^{3+}) и маленькие белые кружки –катионы (позиции 16d Fe^{2+} + Fe^{3+})

Точечная симметрия *B-позиций* - $\bar{3}m$, ось третьего порядка которой направлена вдоль [111]. Эти позиции заняты одинаковым числом ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}. Если октаэдры соединяются между собой, то все тетраэдры изолированы друг от друга.

2.4. Анализ Вервье модели: порядок-беспорядок (обзор)

Вервье полагал, что в низкотемпературной структуре происходит простое упорядочение Fe^{2+} и Fe^{3+} ионов, постулируя упорядочение в чередующихся (110) плоскостях и определяя, таким образом, c – ось. При таком упорядочении Fe^{2+} ионы будут входить в соединенные ребрами октаэдры, которые образуют ленту, ориентированную в [$1\bar{1}0$] -

направлении, а ионы Fe^{3+} будут входить в аналогичные октаэдры, входящие в ленту, ориентированную в [110] – направлении, что приводит к неэквивалентности осей *a* и *b* в базисной плоскости. Таким образом, Вервье-упорядочение в рамках такой гипотезы приводит к тому, что структура магнетита в низкотемпературной фазе является ромбической.

Несмотря на то, что результаты рентгеновской дифракции, выполненной на порошковом образце, указывают на ромбоэдрическую симметрию магнетита в низкотемпературной фазе [13], измерения магнитной анизотропии на монокристаллическом образце [14-16], ясно продемонстрировали, что низкотемпературный Fe_3O_4 имеет магнитную ромбическую структуру. Кроме того, Абрамс сообщил об ромбической структуре [17], полученной методами рентгеновской дифракции, а Гамильтон [18] подтвердил эту структуру данными, полученными нейтронной дифракцией. Таким образом, к концу пятидесятых годов, модель Вервье выглядела очень обоснованной.

Первые трудности с этой моделью возникли в связи с интерпретацией низкотемпературных Мессбауровских данных [19]. Однако, первые серьезные вопросы о модели появились только в 1968 [20], когда электронная дифракция на монокристаллах при 77 К указала на существование удвоенной элементарной ячейки, предложенной Вервье. Позднее Ширанэ с коллегами [21] провели повторные измерения для монокристаллического Fe_3O_4 методами нейтронной дифракцией, которые подтвердили необходимость увеличения элементарной ячейки, но, к сожалению, были недостаточными для полного определения структуры. Этот результат явился толчком для исследования монокристаллического образца магнетита по рентгеновской дифракции, которое показало, что симметрия в низкотемпературной фазе должна быть понижена до моноклинной [22].

В настоящее время установлено, что первоначальная модель упорядочения,

предложенная Вервье, не согласуется с совокупностью экспериментальных данных.

2.5. Низкотемпературная структура магнетита

В первом приближении низкотемпературная структура магнетита получается путем ромбоэдрических искажений кубической структуры типа шпинели [13], однако, в таком случае позиции В расщепляются в соотношении 3 к 1, что не согласуется с ожидаемым зарядовым упорядочением. Нейтронные [23] и рентгеноструктурные исследования монокристаллов [24], а также метод электронной микроскопии [25] показали, что низкотемпературная структура имеет моноклинную суперячейку $\sqrt{2}a\times\sqrt{2}a\times2a$ (где а- параметр ячейки в неискаженной кубической фазе) с группой пространственной симметрии Cc, в которой содержится 8 неэквивалентных позиций типа А и 16 неэквивалентных типа В. В недавних исследованиях, выполненных методом ЯМР (на ядре ^{57}Fe) [4], удалось разрешить 8 тетраэдрических и 15 из 16 октаэдрических окружений ионов железа. Единственная до недавнего времени опубликованная структура низкотемпературной суперячейки магнетита была получена Иизуми на основе данных экспериментов по нейтронной дифракции на монокристалле [26]. Была использована суперячейка $a/\sqrt{2}\times a/\sqrt{2}\times2a$ с дополнительными Pmca или $Pmc2_1$ орторомбическими симметрийными ограничениями, позволяющими уменьшить сложность модели.

Будучи в действительности сложной проблемой, низкотемпературную структуру магнетита трудно изучать дифракцией на монокристалле, так как при температуре ниже перехода Вервье наблюдается сильное двойникование кристалла. В работе [26] использовалось механическое устранение двойниковости и магнитное выстраивание, однако, все еще неконтролируемыми оставались

многократное рассеяние и проблема сильного затухания. Для того, чтобы преодолеть эти трудности, в работе [27] использовалась комбинация порошковой рентгеновской и нейтронной дифракции с использованием аппаратуры высокого разрешения на источниках интенсивного синхротронного излучения и нейтронных импульсов. Была предложена моноклинная P2/c симметрия, но координаты атомов были определены в пространственной группе Pmca.

На рисунке 3 показана связь элементарных ячеек в высоко- и низкотемпературных фазах.

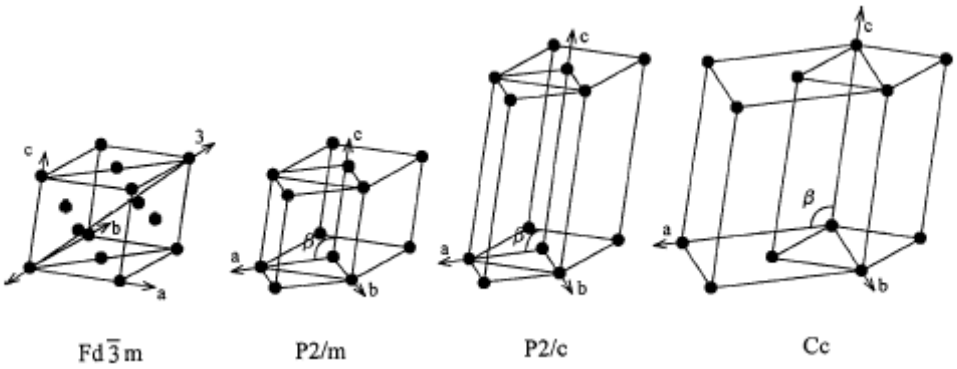

Рис. 3. Рисунок демонстрирует связь между элементарной ячейкой в низко- и высоко- температурных фазах.

2.6. Прогресс в описании зарядового упорядочения

Недавняя работа Райта с коллегами [27] дает первое структурное доказательство зарядового упорядочения в низкотемпературной фазе. Это доказательство основано на обнаружении различных позиций ионов железа со значительно отличающимися средними расстояниями до окружающих анионов. Анализ значений среднего расстояния катион B – кислород, а также BVS (bond-valence-sum) расчеты показали, что позиции октаэдрически координированных ионов железа разделяются на две группы, с короткими и длинными расстояниями и формальной валентностью 2.4 и 2.6, соответственно. Величина зарядового расщепления

2δ составила около 20% от идеальных Fe^{2+} и Fe^{3+} состояний. По сравнению с некоторыми оксидами переходных металлов, испытывающими фазовые переходы Вервье-типа из разупорядоченного состояния при комнатной температуре в низкотемпературное упорядоченное состояние [28], зарядовое расщепление, оцененное BVS методом, варьируется от 20% для $Y_2Ni^{2+}Ni^{4+}O_6$ до 60% для $YBaCo^{2+}Co^{3+}O_5$ от максимально возможного заряда [29].

Несмотря на то, что координаты атомов, определенные ранее Иизуми, существенно отличаются от координат, приводимых Райтом, средние расстояния Fe-O для четырех неэквивалентных позиций ионов железа B(1) – B(4) (для простоты обозначенные в дальнейшем Fe_i, i=1..4), равные, согласно данным Райта, 2.071 Å, 2.039 Å, 2.053 Å и 2.062 Å, соответственно, незначительно отклоняется от значений, полученных Иизуми.

Несколько моделей зарядового упорядочения [25, 30] были проанализированы на основе данных электронной дифракции. В работе Зуо с коллегами [25] был представлен список возможных моделей зарядового упорядочения в 16 октаэдрических позициях в элементарной ячейке с пространственной группой Cc. Все предложенные модели удовлетворяют критерию Андерсена [31]: минимальному электростатическому отталкиванию. Октаэдрические позиции B в структуре шпинели укладываются в своеобразную сеть B_4 тетраэдров, соединенных вершинами, тогда, согласно критерию Андерсена, каждый тетраэдр должен соседствовать с двумя Fe^{2+} и Fe^{3+} ионами. Такое ограничение приводит только к 10 возможным моделям с симметрией Cc. Проанализировав их, Зуо предложил две модели, наилучшим образом согласующиеся с полученными экспериментальными данными.

Было предложено также несколько теоретических моделей низкотемпературной структуры магнетита. Были предложены чисто

электронные [32] и электрон-фононные модели зарядового упорядочения [33]. Однако, в недавних исследованиях [34], выполненных методом рентгеновской резонансной дифракции было заявлено об отсутствии перераспределения заряда свыше предела в 25%.

Из-за отсутствия общепринятой модели кристаллической структуры магнетита в низкотемпературной фазе, а также из-за ожидаемой малости эффекта зарядовой диспропорции в магнетите непросто найти метод, позволяющий проводить надежные исследования в этой важной и интересной области.

2.7. Чувствительность методов рентгеновской спектроскопии вблизи К краев поглощения к зарядовому упорядочению в кристаллах.

Энергия ионизации К уровня существенно зависит от зарядового состояния поглощающего атома. Край поглощения сдвигается в высокочастотном направлении при увеличении положительного заряда поглощающего атома и, наоборот, край сдвигается в низкочастотном направлении при уменьшении этого заряда. В рентгеновской спектроскопии поглощения это явление получило название «химический сдвиг» края поглощения. Стоит отметить, что на практике «химического сдвига» в чистом виде не бывает, т.к. изменение заряда всегда приводит к изменению геометрии ближнего окружения, а она, в свою очередь, ведет также к сдвигам края поглощения. Как было показано в статье Вестре [35] для октаэдрических биокомплексов железа Fe^{2+} и Fe^{3+}, сдвиг К края для соответствующих спектров составил величину, порядка 3.5 эВ, и при этом произошло сокращение расстояний в октаэдре с 2.16 Å до 1.94 Å.

Возвращаясь к проблеме зарядового упорядочения, нужно иметь в виду, что в соединениях со смешанной валентностью есть ионы одинаковой химической природы, но с разным значением заряда. Поэтому традиционный метод рентгеновской спектроскопии поглощения в данном

случае не применим, так как полное сечение фотопоглощения будет равно сумме сечений всех поглощающих атомов в элементарной ячейке и отделить вклады в сечение от поглощающих ионов с разной валентностью будет практически невозможно, так как эти вклады сильно перекрываются друг с другом. Однако, недавно был предложен метод селективной по атомной позиции рентгеновской спектроскопии поглощения (Site-selective x-ray absorption spectroscopy) [36] для соединений со смешанной валентностью. Основная идея этого метода состоит в следующем. При съемке спектров в традиционном режиме флуоресцентной регистрации, меняют энергию падающего излучения вблизи исследуемого К края поглощения, а флуоресцентный детектор настраивается на регистрацию фотонов с энергией, соответствующей одной из ярких эмиссионных линий (чаще всего K_α или K_β). Для 3d переходных атомов в соединениях со смешанной валентностью имеет место небольшое расщепление $K_{\beta 1,3}$ линии, обусловленное изменением взаимодействия электронов на 3p уровне с 3d оболочками ионов, имеющих разные зарядовые состояния. Настраивая флуоресцентный детектор высокого разрешения на каждую из таких линий и меняя при этом энергию падающего излучения вблизи К края поглощения 3d переходного атома, получают абсорбционные спектры, обусловленные процессами поглощения ионами с разной валентностью. В статье Глатзела [37] этот подход был применен к исследованию *prussian blue* $Fe_4[Fe(CN)_6]_3H_2O$ с двух- и трех-валентным железом в октаэдрическом окружении. К сожалению, как было отмечено в этой работе, этот подход осложняется тем, что зачастую ширина эмиссионной линии соединения со смешанной валентностью больше, чем непосредственно само расщепление эмиссионной линии (для *prussian blue* ширина эмиссионной $K_{\beta 1,3}$ линии оказывается порядка 3-4 эВ, а предполагаемое расщепление - всего 1.9 эВ). Для Fe_3O_4 применение такого метода оказывается крайне сложным и на наш взгляд малоперспективным, т.к. помимо октаэрических позиций с

двух- и трехвалентными ионами железа, существуют также и тетраэдрические позиции с трехвалентными ионами железа, которые, несомненно, дадут вклад в суммарную эмиссионную линию.

Тем не менее, эффект, связанный с изменением энергии перехода фотоэлектрона с 1s уровня на незанятые состояния p симметрии для ионов в различных зарядовых состояниях, приводящий, в частности, к сдвигу краев поглощения, был использован для исследования зарядового упорядочения в NaV_2O_5 методом резонансного рентгеновского рассеяния [38]. (Подчеркнем, что процесс перехода фотоэлектрона с остовного уровня на незанятые состояния в процессе резонансного рассеяния является виртуальным.) При поглощении фотона образуется бесфотонное промежуточное состояние, содержащее дырку на 1s уровне и виртуальный фотоэлектрон с энергией, больше энергии Ферми. Это возбужденное электрон-дырочное состояние существует конечное время, за которое фотоэлектронная волна рассеивается на окружении, а затем, после рекомбинации электрон-дырочной пары, излучается фотон с энергией, равной начальной, т.е. электронная система возвращается в исходное состояние. Таким образом, атомная амплитуда резонансного рассеяния рентгеновского излучения сильно зависит от локального окружения рассеивающего атома и будет различной для атомов одинаковой химической природы, но с разной валентностью. Понятно, что при изменении валентности рассеивающего атома, его потенциал также будет меняться, что будет приводить к энергетическим сдвигам резонансных уровней, а, следовательно, - к изменению амплитуды рассеяния. Таким образом, если в кристалле есть резонансные атомы с разной валентностью, то для некоторых направлений в кристалле эти атомы могут рассеивать в противофазе, что может приводить к возникновению брэгговских рефлексов, которые запрещены по симметрийным соображениям в случае нормального рассеяния. Поэтому резонансное рассеяние является

перспективным методом для решения задач, связанных с исследованием соединений со смешанной валентностью.

2.8. Резонансное рассеяние.

Резонансные явления в рентгеновской дифракции наблюдаются вблизи краев поглощения атомов, когда энергии фотонов падающего излучения близки к величине, необходимой для перехода электрона с внутренней электронной оболочки в незанятые состояния внешних оболочек или в непрерывный спектр. Резонансное рассеяние еще называют аномальным рассеянием. Резонансное рентгеновское рассеяние лежит в основе метода исследования атомной и электронной структуры кристаллов, чувствительного к их локальным свойствам, таким как анизотропия локального атомного окружения или зарядовое или орбитальное упорядочение, а также - к ориентации атомного магнитного момента. Усиление резонансного рассеяния около края поглощения происходит, когда энергия падающего излучения близка к значению, требуемому для возбуждения одного электрона из внутренней оболочки в свободное состояние валентной оболочки. Валентные оболочки находятся под сильным влиянием локального окружения и, следовательно, атомная амплитуда рассеяния зависит от локального кристаллического поля, атомного магнитного момента и других факторов, которые влияют на электронные состояния. Если вырождение состояний валентных электронов нарушено вследствие какого-нибудь фактора, то восприимчивость кристалла становится анизотропной вблизи края поглощения. Анизотропные свойства тензора рентгеновской восприимчивости являются причиной таких эффектов как двулучепреломление и дихроизм. В дифракции они приводят к возбуждению запрещенных магнитных [39] и АТВ (анизотропия тензора восприимчивости, в английской аббревиатуре - ATS) рефлексов [7],

которые обладают сложными азимутальными и поляризационными свойствами.

Особый интерес представляет исследование рефлексов резонансного рассеяния, запрещенных по симметрийным соображениям в области нормальной дифракции. В последние годы резонансная спектроскопия «запрещенных» рефлексов получает все большее распространение, т.к. этот метод обладает уникальными возможностями при исследовании структуры и свойств твердых тел. В отличие от других резонансных методов, таких как ЯМР, ЭПР, оптическое и рентгеновское поглощение, изучение свойств «запрещенных» рефлексов дает информацию о локальных атомных конфигурациях, не усредненную по элементарной ячейке. Возможность выделить рефлексы, вклад в которые дают определенные резонансные члены, позволяет изучать изменение параметров, связанных только с резонансными атомами, тогда как остальные элементы не дадут вклада.

В идеальных кристаллах набор «запрещенных» рефлексов и тензорный вид их структурных амплитуд может быть определен из общих симметрийных ограничений на вид тензора рентгеновской восприимчивости [8,9]. В ряде случаев анизотропия резонансного рассеяния может быть вызвана другими причинами, нарушающими пространственную симметрию кристалла, такими как тепловые колебания [40] или точечные дефекты [41]. Они вызывают дополнительное нарушение симметрии локального окружения резонансных атомов, приводят к появлению анизотропии и, как следствие, - к возникновению дополнительных рефлексов.

Атомный фактор $f_{ij}(\vec{r})$, описывающий рассеяние отдельных резонансных атомов, и тензорная структурная амплитуда $F_{ij}(\vec{Q})$, описывающая амплитуду резонансного рассеяния в бреговском рефлексе с индексами $\vec{Q}=(hkl)$, связаны как: $F_{ij}(\vec{Q})=\sum_s f_{ij}^s e^{i\vec{Q}\vec{r}^s}$, где суммирование

ведется по всем атомам в элементарной ячейке, но в «запрещенные» рефлексы могут дать вклад только резонансные атомы. В атомный фактор рассеяния резонансного атома в общем случае дают вклад диполь-дипольные, диполь-квадрупольные и квадруполь-квадрупольные переходы, которые описываются тензорами второго, третьего и четвертого рангов соответственно. Поскольку вероятность электронных переходов уменьшается с увеличением мультипольности, наибольший вклад в резонансное рассеяние дает диполь-дипольный член. Остальные вклады важны лишь тогда, когда диполь-дипольный по каким-либо причинам обращается в нуль.

Отметим также, что все компоненты тензоров содержат комплексные нерезонансные множители и в немагнитных кристаллах каждый из тензоров обладает набором ненулевых компонент в соответствии с точечной группой, описывающей симметрию положения резонансного атома. Базирующееся на этом феноменологическое рассмотрение является достаточно эффективным, однако для количественной интерпретации экспериментальных спектров требуется численное моделирование процесса резонансного рассеяния с расчетом аномальных вкладов в амплитуду рассеяния.

2.9. Получение экспериментальных данных. Линия XMAS Европейского синхротронного центра

Европейский центр синхротронных исследований (ESRF, Гренобль, Франция) на данный момент является самым мощным синхротроном жесткого рентгеновского излучения в Европе и, наряду с APS (Аргонн, США) и Spring-8 (Япония), составляет тройку синхротронных источников третьего поколения в мире. В накопительном кольце ESRF электроны циркулируют с энергией 6 ГэВ при токе 200 мА. Круглое накопительное кольцо питается от 6 ГэВ-ного бустера работающего при частоте 10 МГц и

предварительного линейного ускорителя. Изначально ESRF предполагался как синхротрон только со вставными источниками излучения (ондуляторы и мультипольные (многополюсные) виглеры). В ходе эволюционирования проекта было осознано, что дипольные магниты могут представлять из себя отличные дополнительные источники, которые хоть и менее интенсивны, но никак не мешают более мощным соседям. Были созданы диполи, создающие поле 0.4 Тесла, производящие пучок фотонов с критической энергией 9.8 КэВ.

Линия XMAS, расположенная на поворотном магните Европейского синхротронного центра (ESRF), использует поворотный магнит с полем 0.4 Тесла в качестве источника излучения. Эта линия представляет собой уникальную комбинацию инструментов для кристаллографии высокого разрешения и магнитной дифракции на монокристаллах. На ней можно работать как в режиме "белого" пучка (с непрерывным набором длин волн), так и в режимах с несфокусированным и сфокусированным монохроматическими пучками. В добавление к одиннадцатиосному дифрактометру Хубера, который позволяет проводить простую эксплуатацию в вертикальной и горизонтальной геометрии рассеяния, имеется вакуумный анализатор поляризации, зеркала для отсекания гармоник и алмазная фазовая пластинка для изменения поляризации излучения. Имеются как стандартный сцинтиляционный детектор, так и MAR CCD детектор. Образец может находиться при температурах в диапазоне от 1 К до 800К и магнитном поле 1 Тесла. Также имеется сверхпроводящий магнит, позволяющий создавать поле 4 Тесла как при горизонтальной, так и при вертикальной геометрии рассеяния.

Изначально, линия XMAS была создана для экспериментов по рентгеновской дифракции в энергетическим диапазоном 2.3-15 кэВ. Схематичное изображение оптической части линии приведено на рис. 4.

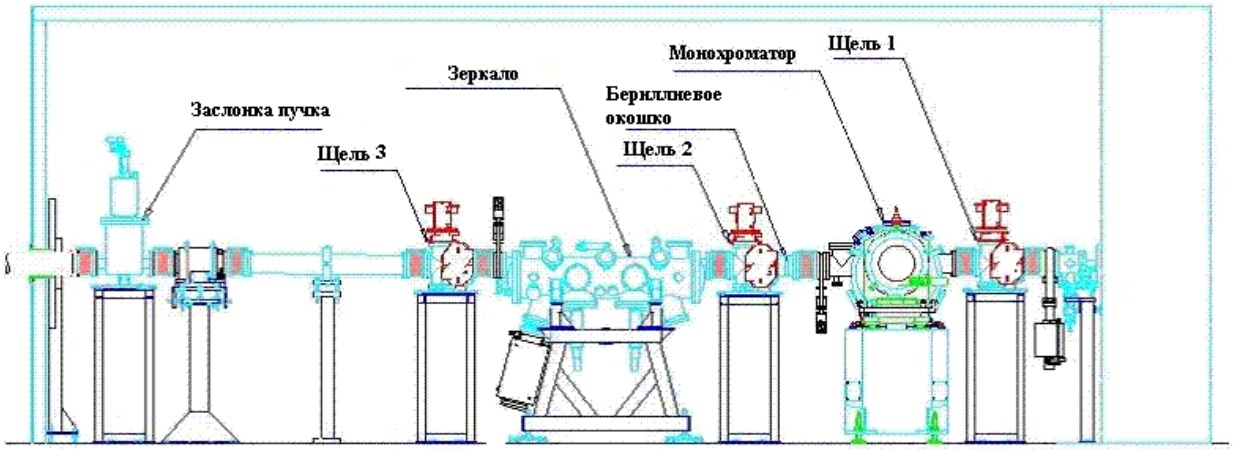

Рис. 4. Схема оптической установки линии XMAS.

Оптическая часть линии состоит из двухкристального монохроматора, за которым следует тороидальное зеркало. Монохроматор состоит из двух плоских кремнеевых кристаллов (111). Первый из кристаллов охлаждается водой и поглощает большую часть падающего синхротронного излучения. Зеркало сделано из монокристаллического кремния с покрытием из родия для усиления отражающей способности, оно не охлаждается. Небольшое тангенциальное искривление зеркала, которое требуется для фокусировки пучка, производится пневматическим изгибающим механизмом. Максимальный поток излучения находится в телесном угле шириной 3.1 миллирадиан в горизонтальном направлении и 0.2 миллирадиан в вертикальном.

В экспериментальной кабине установлено двойное зеркало для отсекания гармоник, выходящих из монохроматора. Зеркала из пирекса покрыты Pd на половине ширины для работы в диапазоне энергий 6-15 КэВ. Для работы в более мягком диапазоне покрытие не требуется и диапазон углов составляет 4-7 милирадиан.

Экспериментальные RXS спектры (рентгеновские спектры резонансного рассеяния) в районе К-края железа для магнетита были получены в энергетическом интервале 7060 – 7220 эВ. Для выделения нужной длины волны рентгеновского излучения был использован монохроматор с двойным кристаллом Si(111) и энергетическим разрешением 0.8 эВ. За образцом был установлен кристалл-анализатор для фильтрации фонового излучения, исходящего из образца. Эксперимент был выполнен в режиме на отражение от поверхности {110} для двух образцов магнетита при температуре 50 К. В случаях, когда требуется хорошее отношение сигнал/шум, эксперименты резонансной дифракции должны проводиться на монокристаллах. Традиционно главными трудностями при проведении кристаллографических работ с магнетитом являлось: преодоление сильного собственного поглощения, двойникование, затухание и присутствие многократного рассеяния. В исследованиях резонансной дифракции эти сложности могут быть преодолены проще, чем в обычных экспериментах по дифракции. На самом деле, в этом случае уточнение параметров происходит посредством анализа энергетической зависимости рассеяния в направлении измеряемого Брэговского рефлекса, а абсолютная шкала, получаемая умножением на константу, не уточняется. Для однозначного определения оси *c*, на образец было наложено магнитное поле 0.3 Тесла параллельно одному из направлений [001]. Пики многократного рассеяния исключались путем измерения энергетических зависимостей при различных азимутах и установках кристалла. На рис. 5 показаны экспериментальные данные. На заключительном этапе была проведена коррекция на поглощение с использованием в качестве показателей поглощения энергетических зависимостей нескольких ярких Брэговских рефлексов. Это были разрешенные рефлексы, поэтому аномальные вклады в них относительно малы и могли быть просто посчитаны. Затем все рефлексы были исправлены на конкретный

разрешенный рефлекс. На рис. 6 показана часть экспериментальных рефлексов, исправленных на разрешенный рефлекс (444) и в дальнейшем работа велась с исправленными рефлексами. Следует отметить, что чаще всего на практике коррекция экспериментальных спектров делается на коэффициент поглощения. Однако, в случае магнетита коррекция делалась на интенсивность разрешенного рефлекса из-за аномально сильного поглощения рентгеновского излучения образцом.

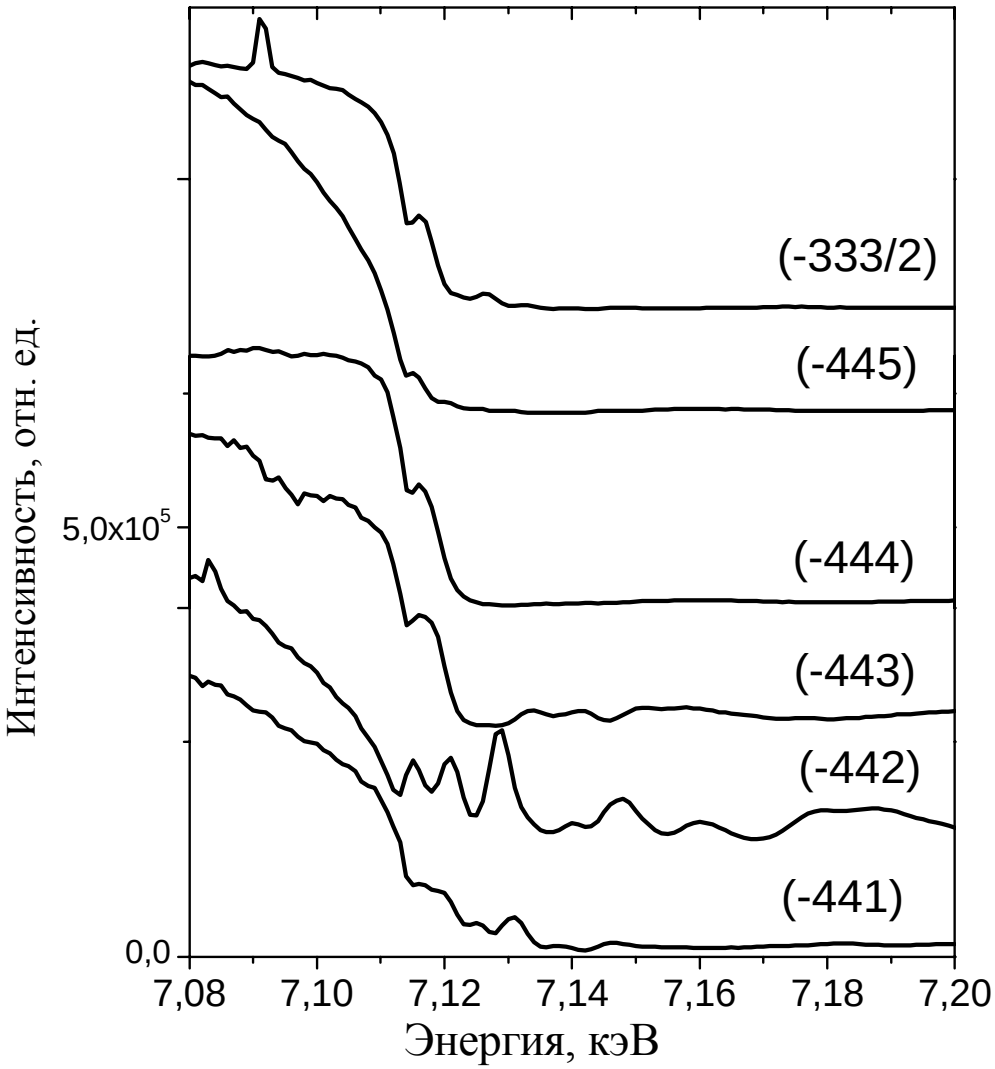

Рис. 5. Экспериментальные энергетические зависимости рефлексов резонансного рассеяния. Справа вверху указаны индексы hkl представленных рефлексов, индексированных в кубической решетке.

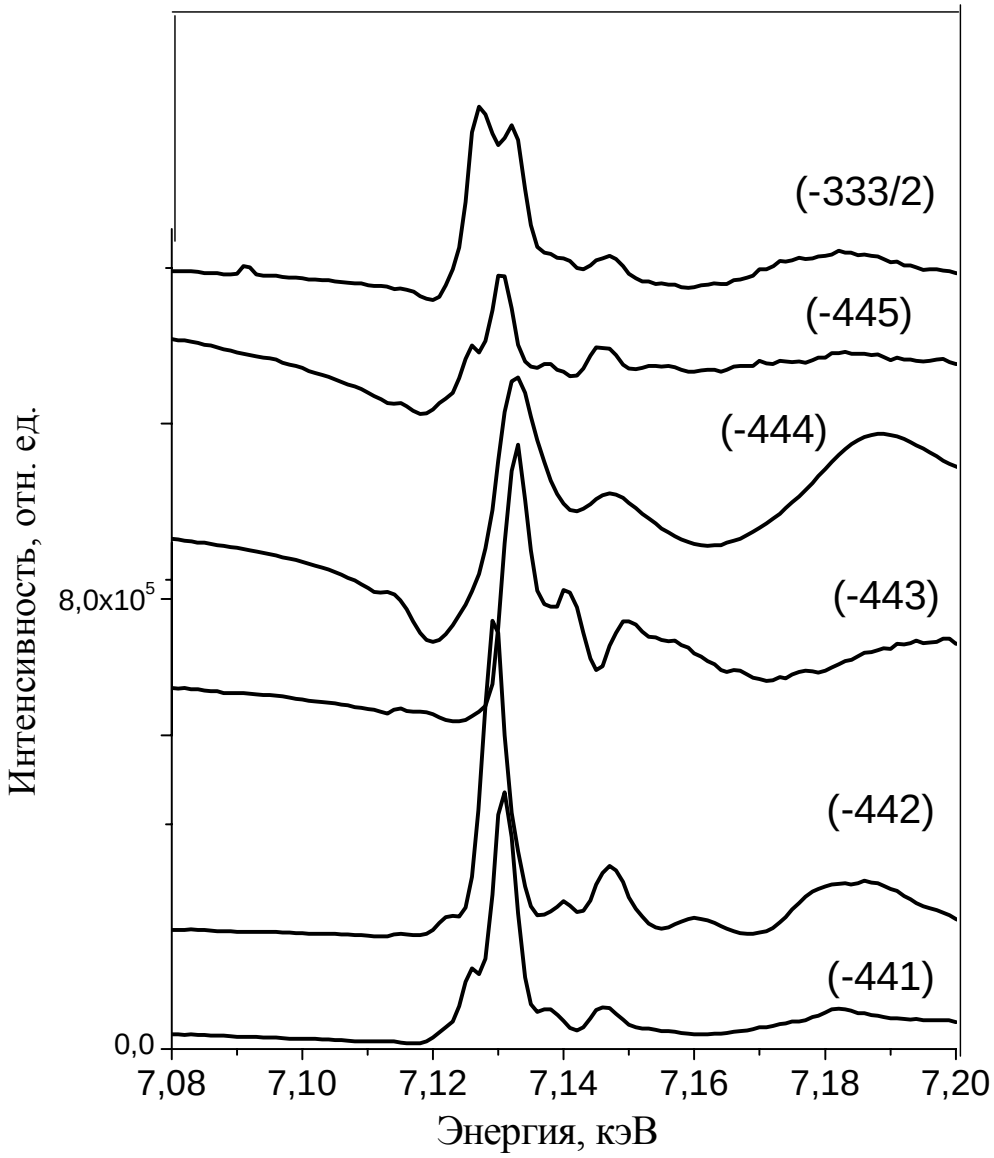

Рис. 6. Экспериментальные рефлексы резонансного рассеяния, исправленные на разрешенный рефлекс (-444).

2.10 Эффекты, влияющие на атомную амплитуду резонансного рассеяния. Чувствительность атомной амплитуды рассеяния к изменению локальной атомной и электронной структуры.

Первым шагом для того, чтобы определить чувствительность спектров аномальной дифракции к изменениям локальной атомной и электронной структуры, сопровождающим фазовый переход, является сравнение атомных амплитуд рассеяния, рассчитанных для различной

геометрии окружения рассеивающего атома и его разных зарядовых состояний. Кроме того, важно учитывать, что при заданном значении индекса рефлекса (hkl) амплитуды рассеяния рентгеновского излучения атомами, эквивалентными с точки зрения группы пространственной симметрии кристалла, могут быть различны вследствие анизотропии тензора амплитуды резонансного рассеяния.

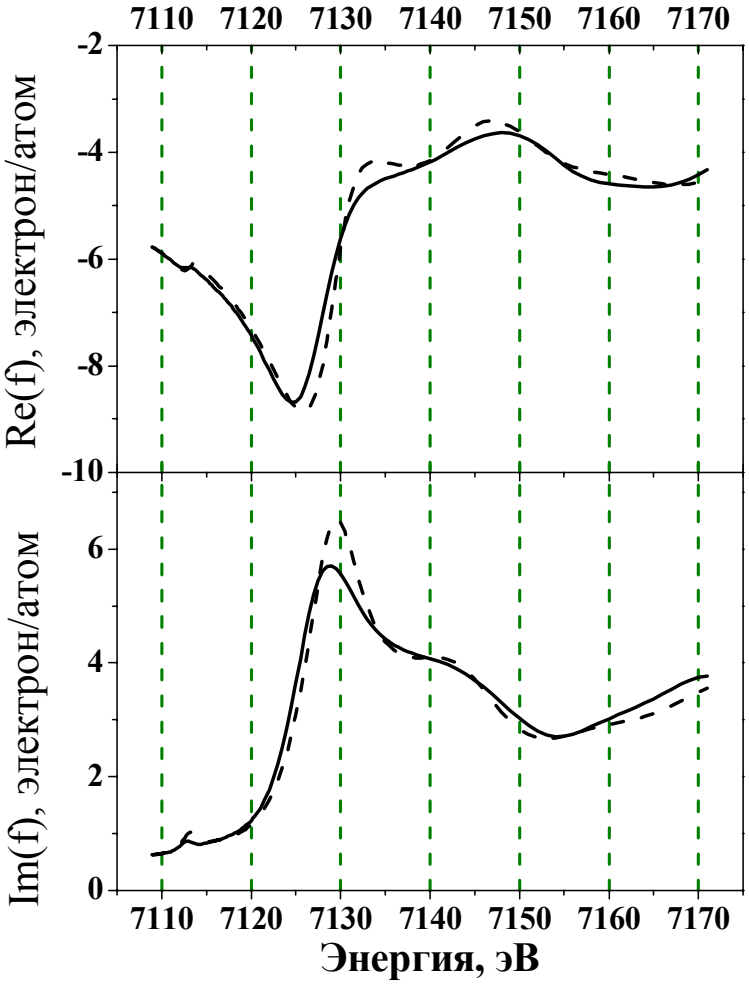

Рис. 7. Вещественная (вверху) и мнимая (внизу) части атомной амплитуды аномального рассеяния на ионе железа, рассчитанные для высокотемпературной фазы Fe_3O_4. Сплошная линия соответствует рассеянию на атоме в выбранном направлении в плоскости xy, прерывистая – рассеянию симметрийно-эквивалентного атома в том же направлении, связанным с первым операцией поворота на 45^0 вокруг оси z.

Для того чтобы продемонстрировать этот эффект, на рис. 7

приведены атомные амплитуды рассеяния для ионов железа в октаэдрическом окружении, соответствующие двум симметрийно-эквивалентным атомам, связанным друг с другом операцией поворота вокруг оси z на 45^0.

Как видно, наблюдается заметный эффект во всем анализируемом интервале энергий как для мнимой, так и для вещественной части амплитуды рассеяния. Учитывая, что спектры рентгеновского поглощения пропорциональны мнимой части амплитуды рассеяния, легко заметить, что наблюдаемые изменения мнимой части амплитуды сходны с зависимостью спектра поглощения от поляризации рентгеновского излучения (для рассматриваемой позиции), которые часто наблюдается экспериментально для более простых систем. Анизотропия тензора атомной амплитуды рассеяния (ATS эффект) приводит к появлению запрещенных рефлексов (002) и (006) [42] в высокотемпературной фазе Fe_3O_4. Запрет на возникновение этих рефлексов в области нормального рассеяния обусловлен существованием в кристалле магнетита плоскости скользящего отражения. В работе [8] в феноменологическом подходе рассмотрены общие условия возникновения и свойства «запрещенных рефлексов». На рис. 8 проиллюстрировано различие в ориентации тензоров атомной амплитуды при наличии плоскости скользящего отражения.

Понятно, что эти рефлексы отсутствуют при съемке рефлексов классической дифракции в силу того, что изотропные томсоновские амплитуды рассеяния складываются в противофазе. Рефлексы появляются, как только амплитуды становятся анизотропными вблизи края поглощения, что ведет к тому, что амплитуды рассеяния симметрийно-эквивалентных атомов становятся различными.

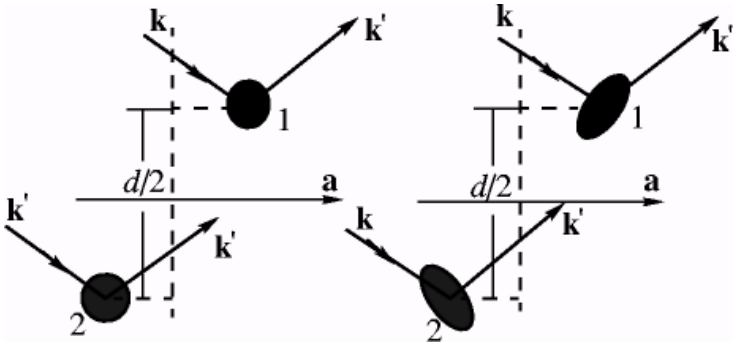

Рис. 8. Возникновение "запрещенных" рефлексов, обусловленных плоскостью скользящего отражения, перпендикулярной оси a, с трансляцией на половину периода решетки [44]: левая часть рисунка - вдали от края поглощения, где амплитуда рассеяния изотропна, происходит погасание рефлекса типа 0kl, $l = 2n + 1$; правая часть - вблизи края поглощения, где амплитуда рассеяния анизотропна: при том же угле Брэгга возникает "запрещенный" рефлекс с индексами 0kl , $l = 2n + 1$.

Рассмотрим, как влияет на атомную амплитуду рассеяния слабые искажения локального окружения рассеивающего атома. В низкотемпературной фазе магнетита происходят слабые искажения кислородных октаэдров, окружающих ионы железа, причем при изменении валентного состояния иона изменяется среднее межатомное расстояние железо-кислород. Как видно из рис. 9, вследствие искажений локального окружения, амплитуда рассеяния меняется заметно меньше, чем от поворота тензора амплитуды рассеяния. Сравнивая мнимые части амплитуды рассеяния, легко видеть, что искажения локальной структуры настолько мало, что их трудно зафиксировать методами рентгеновской спектроскопии поглощения. Поэтому спектры XANES, измеренные выше и ниже температуры фазового перехода практически идентичны. Тем не менее, отдельные рефлексы в резонансной дифракции могут быть

чувствительны к столь малым искажениям структуры, т. к. даже слегка отличающиеся амплитуды, складываясь в противофазе, могут дать слагаемое, отличное от нуля. Как видно из рис. 9, изменения в амплитуде рассеяния носят характер небольшого "растяжения" (общего увеличения относительных энергетических положений всех особенностей при сохранении формы).

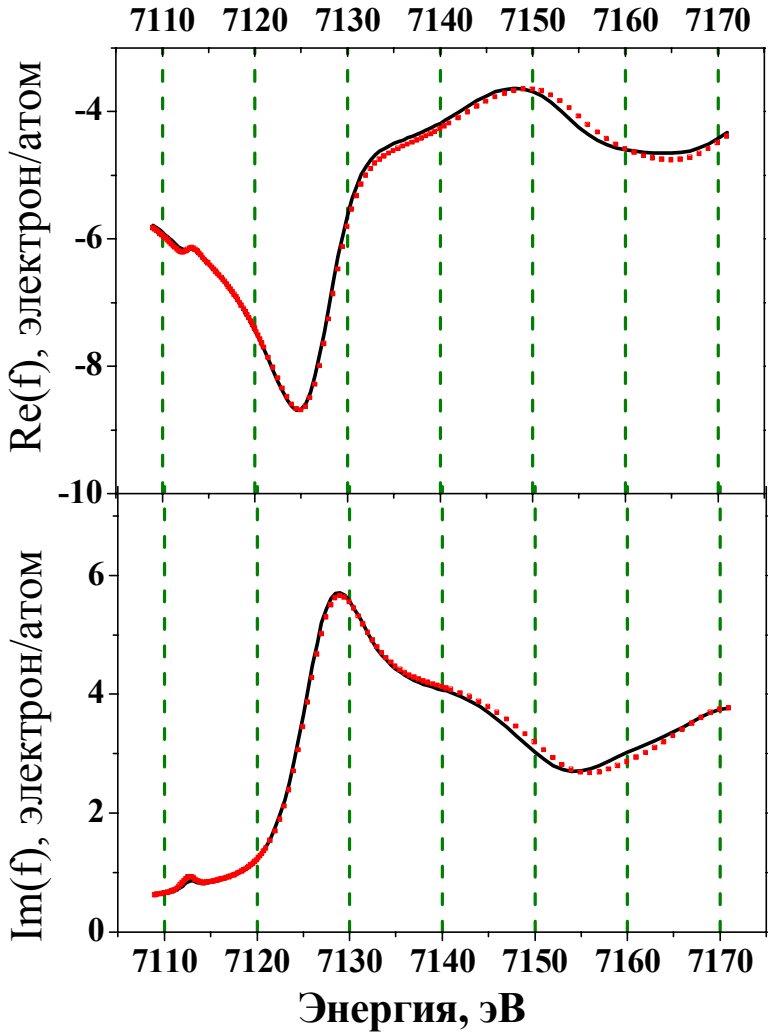

Рис. 9. Вещественная (вверху) и мнимая (внизу) части атомной амплитуды аномального рассеяния на ионе железа, рассчитанные для низкотемпературной фазы Fe_3O_4. Сплошная линия соответствует результатам, полученным для высокотемпературной фазы, красный пунктир – результаты расчета, выполненного с учетом перестройки локального окружения при температуре ниже перехода Вервье.

Отметим также, что искажения структуры приводят к тому, что изменяются фазовые множители, и рефлексы становятся «слабозапрещенными», т. е. меняются немного веса, с которыми складываются комплексные амплитуды рассеяния. Как мы увидим в дальнейшем, этот фактор также оказывает заметное влияние на определенные рефлексы. Строго говоря, эти рефлексы становятся разрешенными и в области нормального Томпсоновского рассеяния, но интенсивность их очень мала.

Проанализируем теперь, какое влияние оказывает на амплитуду рассеяния слабые изменения степени окисления. Как было отмечено в предыдущих параграфах, не ожидается, что упорядочение в магнетите связано с возникновением «чистых» Fe^{2+} и Fe^{3+} состояний. Электронная конфигурация двухвалентного иона железа $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$, а трехвалентного - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$. Формальная валентность октаэдрического железа в магнетите равна +2.5, тогда введем параметр δ, который будет связан с изменением числа заполнения 3d оболочки (а следовательно, и валентности), тогда электронная конфигурация ионов $Fe^{2.5-\delta}$ и $Fe^{2.5+\delta}$ совпадет, соответственно, с Fe^{2+} и Fe^{3+} при δ, равной 0.5 электрона.

На рисунке 10 представлены атомные амплитуды одного и того же рассеивателя, но с разными изменениями локальной анизотропии: искажения октаэдра и изменения числа заполнения 3d оболочки на δ=0.1. Как видно из этого рисунка, эффект, связанный с изменением валентности иона, оказывает влияние на амплитуду рассеяния того же порядка, что и искажения локальной структуры. Более отчетливо это видно, сравнивая вещественную часть амплитуды рассеяния вблизи минимума при энергии фотона 7125 эВ (см. рис. 11). Модификации амплитуды носят характер общего энергетического сдвига при сохранении формы и относительного положения особенностей.

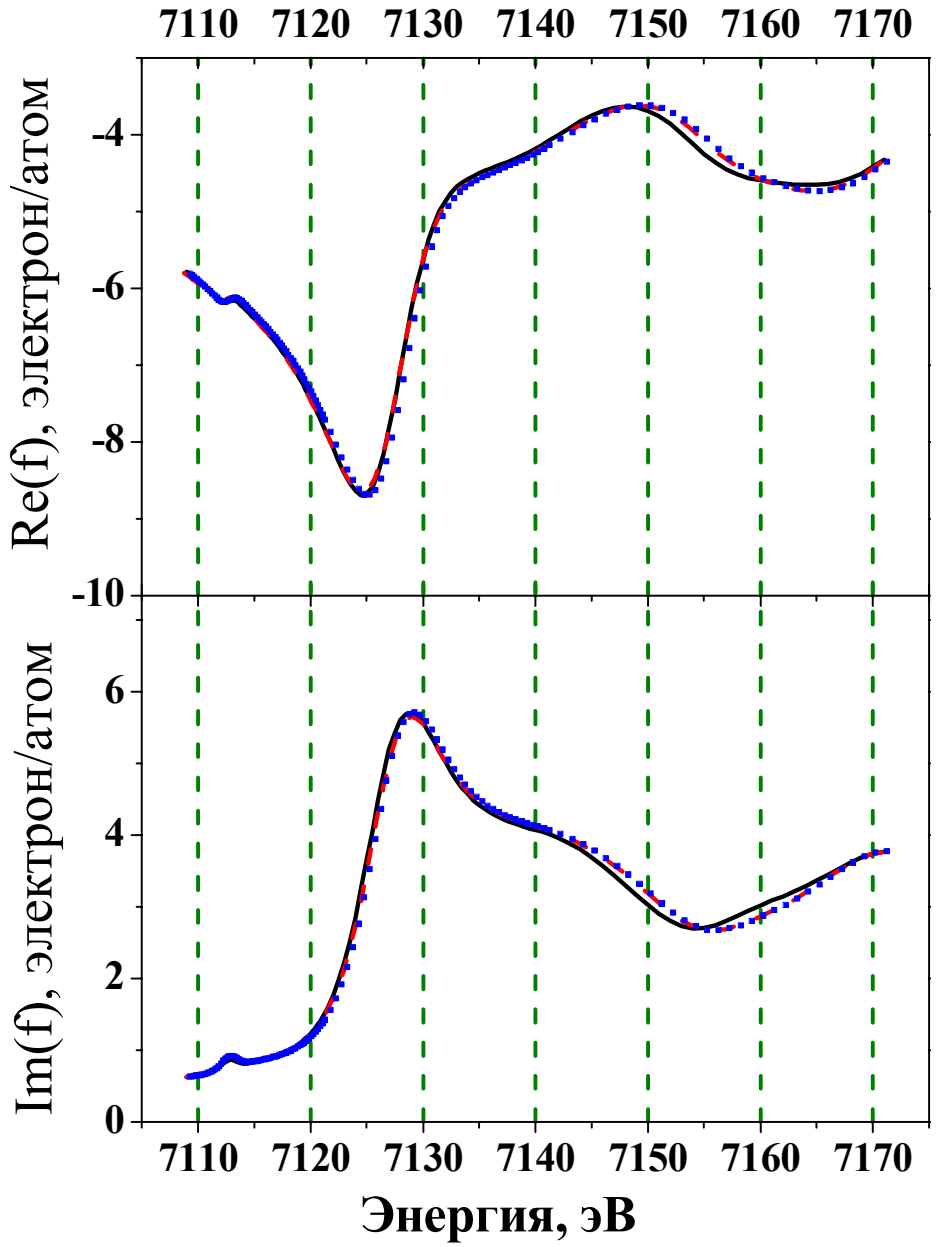

Рис. 10. Вещественная (вверху) и мнимая (внизу) части атомной амплитуды аномального рассеяния на ионе железа, рассчитанные для низкотемпературной фазы Fe_3O_4. Сплошная линия получена для случая неискаженной локальной структуры, красная прерывистая - получена с учетом перестройки локального окружения в искаженном октаэдре без изменения заряда иона железа, синий пунктир - получен с учетом перестройки локального окружения и изменения заряда на величину δ=0.1.

Было проанализировано влияние на атомную амплитуду числа заполнения 3d оболочки вплоть до δ=0.2. Все изменения в амплитуде носили характер энергетического сдвига при сохранении её формы. Энергетические сдвиги такого рода связаны с перестройкой энергетического положения резонансных уровней в атоме вследствие изменения его валентного состояния.

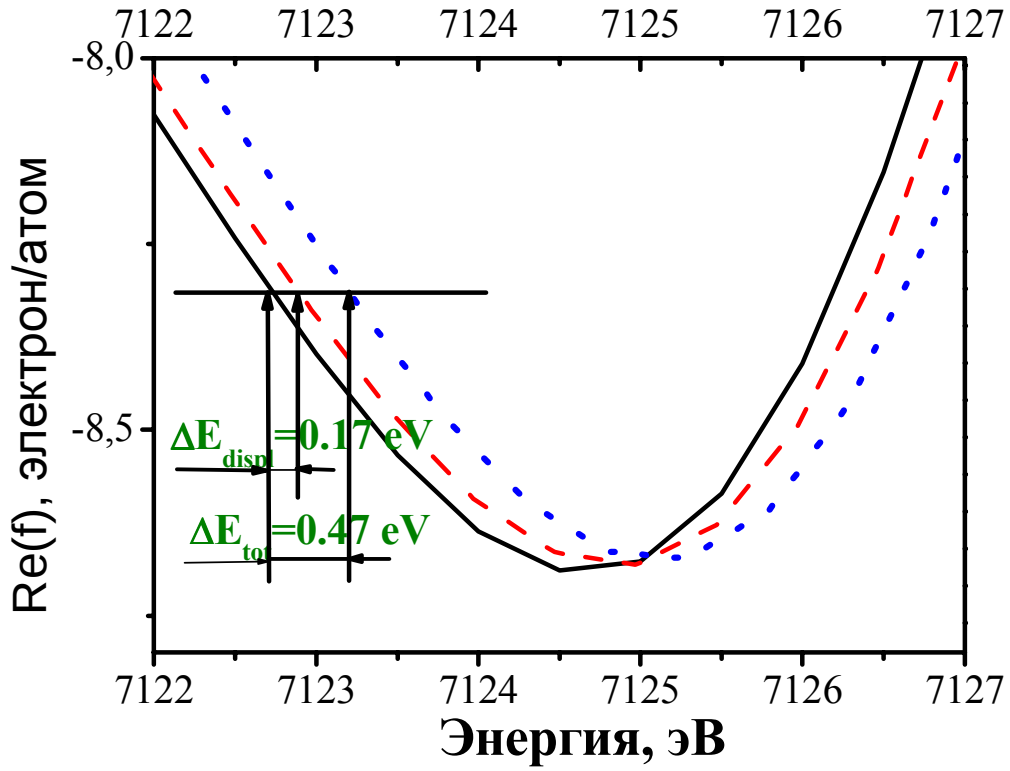

Рис. 11. Вещественные части атомной амплитуды аномального рассеяния, рассчитанные для низкотемпературной фазы Fe_3O_4, показанные в увеличенном масштабе на небольшом энергетическом интервале. Линии обозначены так же, как на рис. 10.

Таким образом, можно резюмировать, что наиболее заметное влияние на атомную амплитуду резонансного рассеяния, связано с различной ориентацией локального окружения рассеивающего атома – ATS эффект. Искажения структуры, сопровождающие фазовый переход и изменения заряда вследствие зарядового упорядочения оказывают малый

эффект одного и того же порядка, который, тем не менее, как мы увидим в дальнейшем, может приводить к появлению или сильному изменению формы некоторых рефлексов.

2.11. Чувствительность рефлексов к зарядовому упорядочению

Необходимым условием наблюдения «запрещенных» рефлексов является обращение в нуль структурной амплитуды потенциального рассеяния вдали от края поглощения. «Запрещенные» рефлексы могут возникать вблизи краев поглощения только в тех узлах обратной решетки, которым соответствуют погасания вследствие наличия винтовых осей и плоскостей скользящего отражения, а также частными положениями атома [43].

Для магнетита в низкотемпературной фазе наблюдалось достаточно большое количество рефлексов резонансного рассеяния. Часть из них существует в высокотемпературной фазе и связана с анизотропией тензора амплитуды рассеяния, обусловленной плоскостью скользящего отражения (назовем его высокотемпературный ATS эффект), как, например, (002) (Здесь и далее индексация рефлексов происходит в кубической решетке). Хотя в низкотемпературной фазе отсутствуют плоскости скользящего отражения, т.к. структура магнетита искажена, тем не менее, как было показано в предыдущем параграфе, эффект, связанный с влиянием анизотропии локального окружения на атомную амплитуду, гораздо больше, чем эффект от искажений этого же локального окружения. Поэтому запрещенные рефлексы, которые появляются вследствие этого эффекта, будут и слабо чувствительны к небольшим изменениям электронной конфигурации. Как уже было отмечено, структура в низкотемпературной фазе магнетита очень искажена, поэтому практически все рефлексы становятся «слабозапрещенными», т.е. структурная амплитуда близка к нулю, но ему не равна, и будут наблюдаться в области

нормального рассеяния.

Поэтому среди прочих рефлексов целесообразно выделить те, которые не связаны с наличием плоскостей скользящего отражения в кубической фазе и интенсивность которых равна нулю в этой фазе. Среди них можно выделить те рефлексы, которые связаны с анизотропией локального окружения ионов железа в низкотемпературной фазе. Тензор структурной амплитуды для этих рефлексов будет пропорционален:

$$\hat{F}(hkl) \sim a\hat{F}^{2.5+\delta} + b\hat{F}^{2.5-\delta},$$

где a и b – вообще говоря, не равные друг другу коэффициенты, $\hat{F}^{2.5+\delta}$ и $\hat{F}^{2.5-\delta}$ - тензоры структурных амплитуд, описывающих рассеяние рентгеновского излучения ионами $Fe^{2.5-\delta}$ и $Fe^{2.5+\delta}$, соответственно. В этом случае атомы рассеивают в фазе, поэтому они не будут чувствительными к малым изменениям атомного фактора рассеяния, связанного с зарядовым упорядочением. Появление таких рефлексов будет полностью обусловлено низкотемпературным ATS эффектом.

Рассмотрим те рефлексы, для которых эффект от изменения заряда сравним или даже превосходит эффект от малых изменений положений атомов в элементарной ячейке. Чувствительность к небольшим модификациям в заполнении 3d оболочки металла появится в том случае, если структурные амплитуды рассеяния рентгеновского излучения ионами $Fe^{2.5-\delta}$ и $Fe^{2.5+\delta}$ складываются в противофазе.

Как было отмечено в разделе 6 этой главы, элементарная ячейка магнетита в Pmca симметрии будет иметь четыре неэквивалентные октаэдрические позиции железа обозначенные Fe_i, i=1..4. Простейшая модель зарядового упорядочения основывается на BVS методе. Позиции с «длинным» средним расстоянием Fe-O: Fe_1 и Fe_4, их зарядовая конфигурация соответственно $Fe_1^{2.5-\delta_{1,2}}$ и $Fe_4^{2.5-\delta_{3,4}}$; а для позиций с

«короткими» средними расстояниями Fe_2 и Fe_3 - $Fe_2^{2.5+\delta_{1,2}}$ и $Fe_3^{2.5+\delta_{3,4}}$ соответственно. Каждая неэквивалентная позиция распадается, в свою очередь, на четыре эквивалентных. Как видно из рис. 12, форма рефлекса (-1 1 0) существенно зависит от того, учитывается или нет зарядовое упорядочение в системе. Без учета зарядового упорядочения в области энергий 7120-7140 эВ в спектральной зависимости интенсивности рефлекса имеется один явно выраженный максимум и один минимум. Позиции Fe_1 и Fe_2, Fe_3 и Fe_4 для данного рефлекса интерферируют в противофазе. На правой части верхнего рисунка показан результат рассеяния структурных амплитуд этих четырех неэквивалентных позиций железа. Видно, что учет изменения зарядовых состояний ионов приводит к существенной перестройке формы рефлекса, в которой в этом случае наблюдается два ярких максимума и минимум между ними. Аналогичная тенденция при расчете интенсивности наблюдается и для рефлекса (-4 0 1). Однако в данном случае позиции Fe_1 и Fe_2 рассеивают в противофазе, а Fe_3 и Fe_4 в фазе. Зависимость от энергии интенсивности дифракционного пика (-3 1 1/2) существенно отличается от рассмотренных выше. Как видно из рис. 12, в этом случае расчеты, выполненные как с учетом зарядового упорядочения, так и без его учета очень похожи на качественном уровне описания, т.к. основной вклад будет давать рассеяние позиций Fe_3 и Fe_4 в фазе. Поэтому данный рефлекс не может служить индикатором наличия зарядового упорядочения в магнетите. Отметим, что, говоря о рассеянии в «фазе» или в «противофазе», имеются в виду близкие, но неравные друг другу фазовые множители.

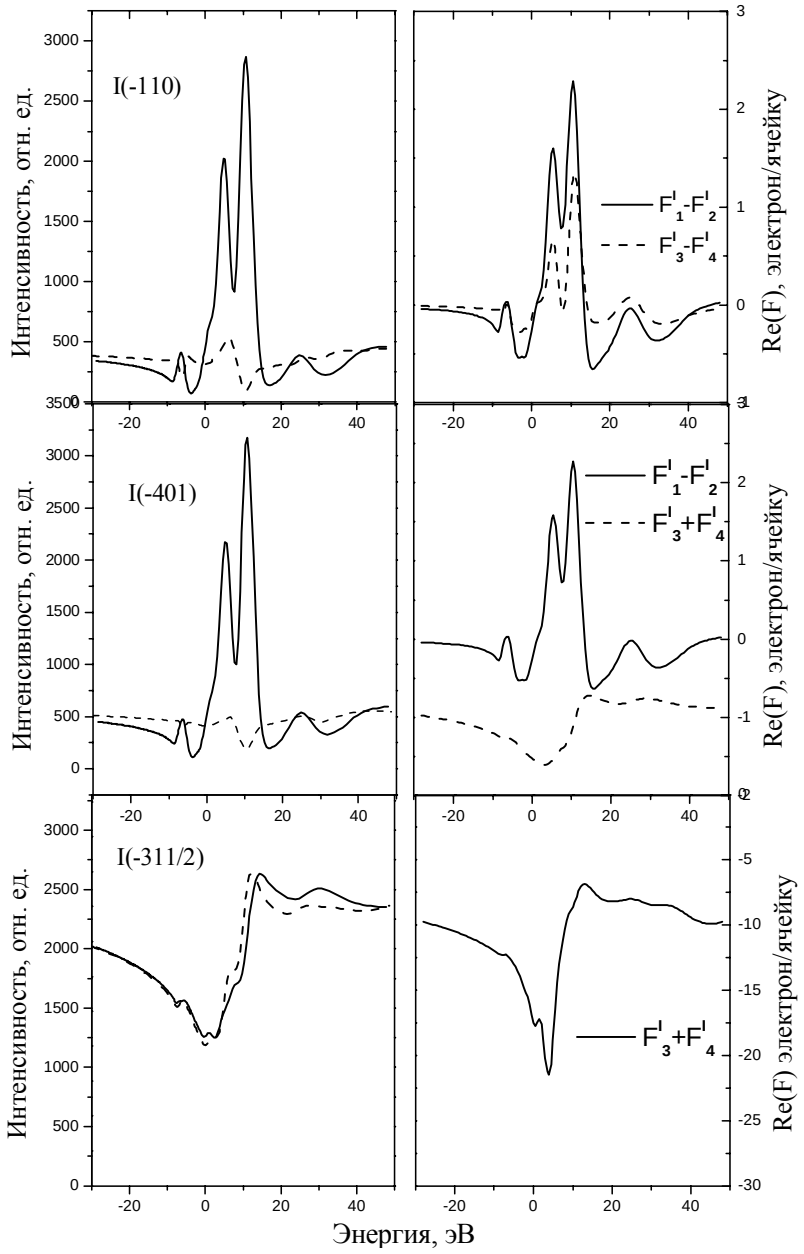

Рис. 12. Слева: интенсивности «запрещенных» рефлексов, рассчитанные без учета зарядового упорядочения (прерывистая линия) и с его учетом (сплошная линия). Справа: прерывистой линией показаны вещественные части вкладов в структурные амплитуды рассеяния от неэквивалентных позиций ионов, условно обозначенных 1 и 2 , обусловленные рассеянием фотонов ионами $Fe^{2.5+\delta}$ и $Fe^{2.5-\delta}$, соответственно, пунктиром показаны вклады от других неэквивалентных позиций, обозначенных, соответственно, 3 и 4. Верхняя панель соответствует рефлексу (-1 1 0), средняя - (-4 0 1) а нижняя (-3 1 1/2).

Подробный анализ амплитуд рассеяния, формирующих рассмотренные выше брэгговские рефлексы, показал, что для рефлекса (-1 1 0) в противофазе складываются как амплитуды рассеяния от позиций Fe_1 - Fe_2, так и от позиций Fe_3 - Fe_4. Это говорит о том, что данный рефлекс будет чувствителен как к зарядовому упорядочению в позициях Fe_1 - Fe_2, так и к упорядочению в позициях Fe_3 - Fe_4. Как видно из рис. 12, получаемые после суммирования действительные части амплитуды рассеяния для каждой из пар ионов имеют двухпиковую структуру, что и обусловливает в конечном итоге энергетическую зависимость интенсивности.

Таблица 1.

В левой колонке показаны индексы рефлексов hkl, в правой колонке – тензорные амплитуды рассеяния, рассчитанные для этих рефлексов. Значки Fe_i, i=1, 2, 3, 4 соответствуют структурным амплитудам неэквивалентных позиций ионов железа в октаэдрических позициях в низкотемпературной фазе. Знаки «-» и «+» соответствуют рассеянию в «противовазе» и в «фазе» соответствующих неэквивалентных позиций.

hkl	Тензор структурной амплитуды рассеяния с учетом знаков фаз рассеяния
-110 -510	$\hat{F}_{Fe1} - \hat{F}_{Fe2} + \hat{F}_{Fe3} - \hat{F}_{Fe4}$
-401 -441 -445	$\hat{F}_{Fe1} - \hat{F}_{Fe2} + \hat{F}_{Fe3} + \hat{F}_{Fe4}$
-421/2 -423/2	$\hat{F}_{Fe1} - \hat{F}_{Fe2} = 0\ \hat{F}_{Fe3} - \hat{F}_{Fe4}$
-311/2	$\hat{F}_{Fe1} - \hat{F}_{Fe2} = 0\ \ \hat{F}_{Fe3} + \hat{F}_{Fe4}$

Для рефлекса (-4 0 1) амплитуды рассеяния от позиций Fe_1 - Fe_2 складываются в противофазе, а для позиций Fe_3 - Fe_4 - в фазе. Поэтому данный рефлекс будет чувствителен только к перераспределению заряда между позициями Fe_1 - Fe_2. Для рефлекса (-3 1 1/2) амплитуды рассеяния от позиций Fe_3 и Fe_4 складываются в фазе, а вклады от позиций F_1 - F_2 в вещественные части амплитуды вообще очень малы. Поэтому данный рефлекс почти не чувствителен к зарядовому упорядочению. Проведя аналогичный анализ для других рефлексов из тех, для которых были измерены экспериментальные спектральные зависимости, были выделены рефлексы, чувствительные к зарядовому упорядочению, представленные в таблице 1. Рефлекс (-311/2) приведен для сравнения.

Все расчеты были выполнены в рамках метода полного многократного рассеяния с использованием программы FDMNES. Следующий раздел посвящен описанию деталей выполненных в работе расчетов.

2.12. Детали расчета

Важным этапом расчета методом полного многократного рассеяния является выбор минимального размера кластера, достаточного для воспроизведения всех особенностей в спектральных зависимостях. Тенденции модификации рассчитываемых спектров в зависимости от изменений этого параметра были исследованы и для примера показаны на рисунке 13 для одного из рефлексов (4 4 -1). Как видно, наблюдается достаточно медленная сходимость рассчитываемого спектра от размера кластера и даже при увеличении его размера свыше 6.0 Å все еще можно видеть заметные изменения формы спектра. Было получено, что кластер радиуса 8.6 Å уже достаточен для воспроизведения всех основных особенностей спектра и дальнейшее его увеличение не приводит к заметным изменениям результатов.

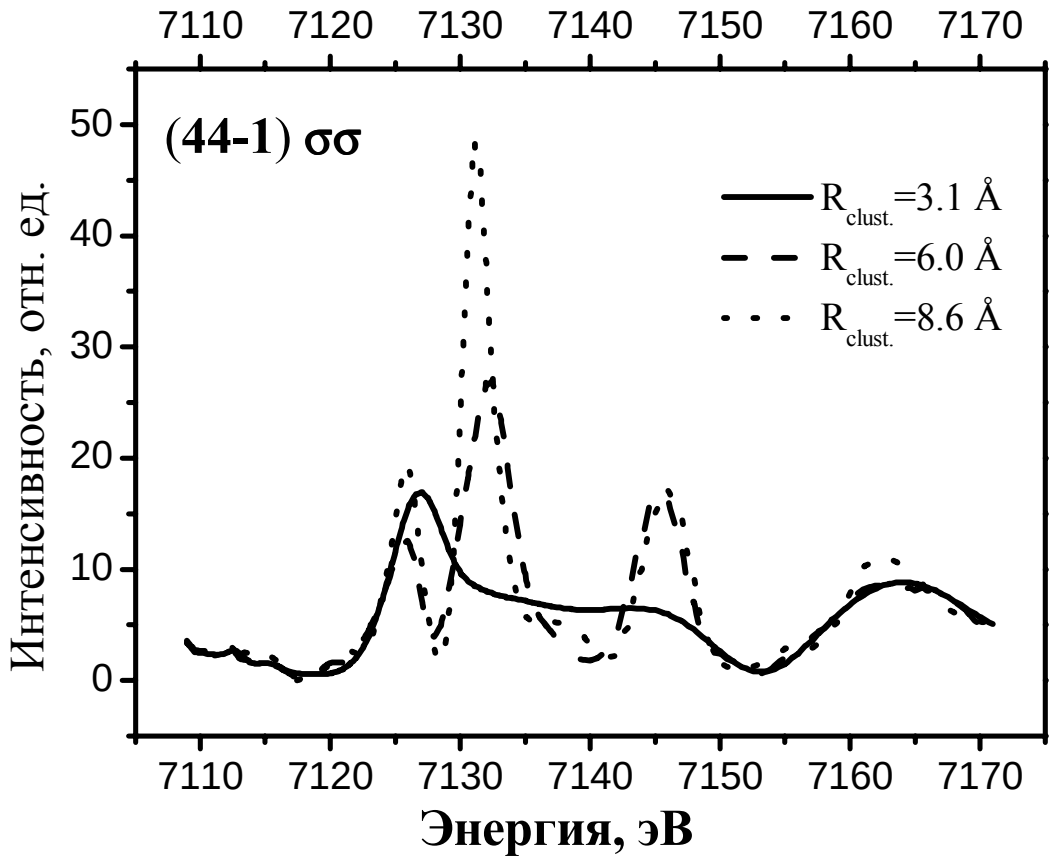

Рис. 13. Интенсивность запрещенного рефлекса (4 4 -1), рассчитанная для кластеров вокруг рассеивающего атома размером 3.1 Å (сплошная линия), 6.0 Å (прерывистая линия) и 8.6 Å (пунктир).

Потенциал, создаваемый атомами кластера, рассчитывался в приближении суперпозиции электронных плотностей. Заполнение d-оболочек металла было контролируемым параметром, который и варьировался при исследовании влияния зарядового упорядочения на спектры. Обменная часть потенциала использовалась в форме действительной части потенциала Хедина-Ланквиста [44]. Кроме того, учитывалось влияние потенциала полностью заэкранированной остовной вакансии. Для учета уширения спектра за счет конечного времени жизни остовной вакансии, длины свободного пробега фотоэлектрона, а также экспериментального разрешения была произведена свертка рассчитываемых энергетических зависимостей интенсивностей

дифракционных рефлексов с функцией Лоренца, ширина которой зависела от энергии.

2.13. Расчеты спектральных интенсивностей рефлексов

Основная сложность с проведением расчетов была связана с тем, что до сих пор неизвестна низкотемпературная структура магнетита. Как было описано выше, данные нейтронной [23] и рентгеновской [24] дифракции, полученные на монокристалле, и электронографические исследования [25] показали, что низкотемпературная структура – моноклинная с параметрами решетки $\sqrt{2}a\times\sqrt{2}a\times 2a$ (a – параметр кубической неискаженной решетки) и пространственной группой симметрии Cc. Определение атомных координат в этой ячейке - очень сложная задача. Нам известно только две публикации, посвященные определению позиций атомов в магнетите в низкотемпературной фазе [26,27]. В обеих публикациях атомные координаты были определены в ячейке с параметрами решетки $a/\sqrt{2}\times a/\sqrt{2}\times 2a$ в ромбической симметрии для упрощения модели. Мы протестировали все три предложенные структуры (две структуры с группой симметрии Pmca [26,27] и одну - $Pmc2_1$ [26]), а также структуру, предложенную Зуо [25], которая практически совпадает со структурой, предложенной Иизуми [26] с симметрией $Pmc2_1$. Сравнение с экспериментом показало, что лучшее согласие достигается для структуры, предложенной Райтом, разрешенной в Pmca симметрии (см рис. 14). Для выбора геометрии были проведены тестовые расчеты на рефлексе (002), т. к. его появление обусловлено, в основном, высокотемпературным ATS эффектом и поэтому следует ожидать слабое влияние малых искажений решетки, вследствие которых и приходится рассматривать различные структурные модели с разными пространственными группами симметрии. При сопоставлении полученных расчетов с экспериментом [42] выбор был

сделан в пользу структуры, предложенной Райтом [27]. В дальнейшем все расчеты были проведены с использованием геометрии, полученной Райтом (см. рис. 15).

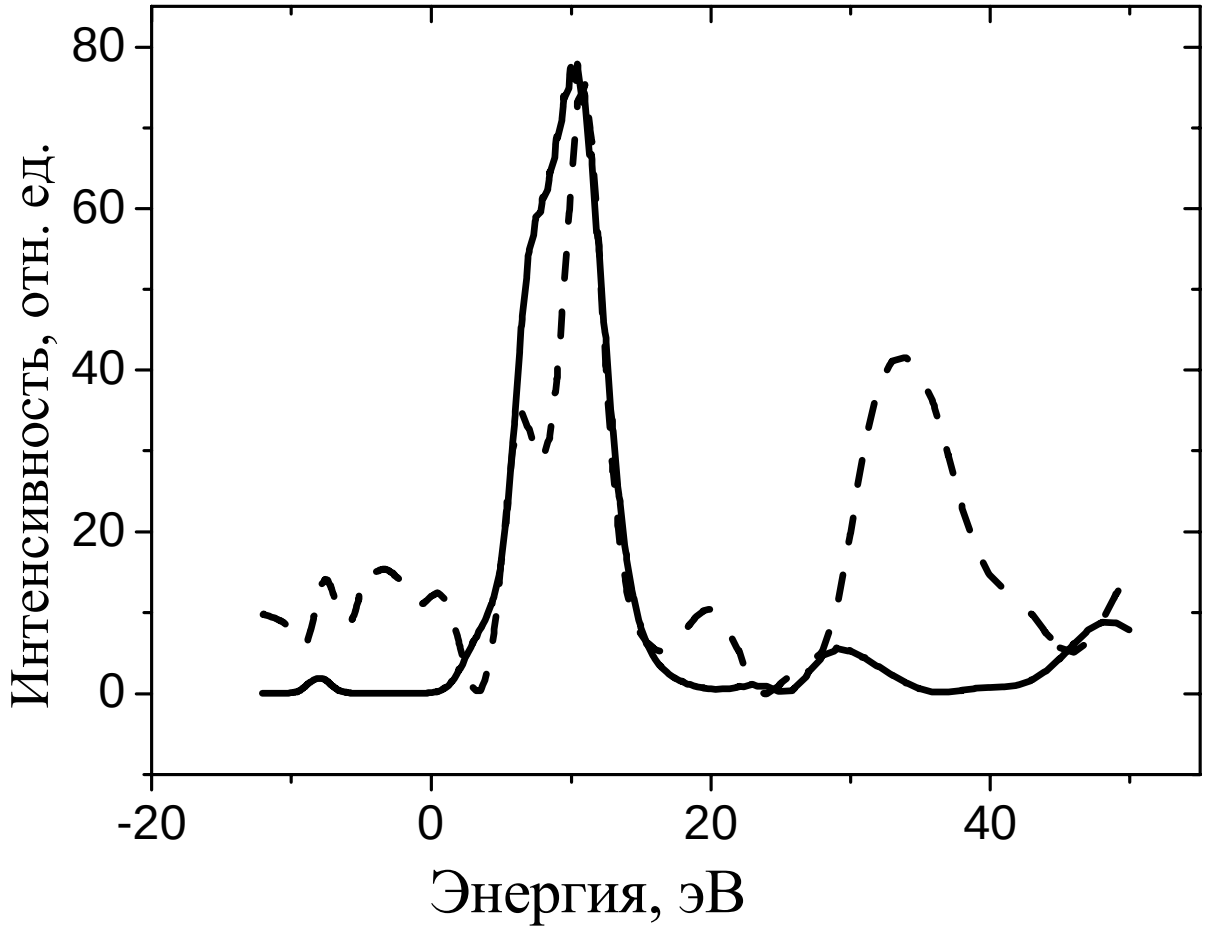

Рис. 14. Расчетные интенсивности рефлекса (002). Сплошная линия – расчеты со структурой Райта, пространственная группа Pmca. Прерывистая – расчеты со структурой Иизуми, группа $Pmc2_1$

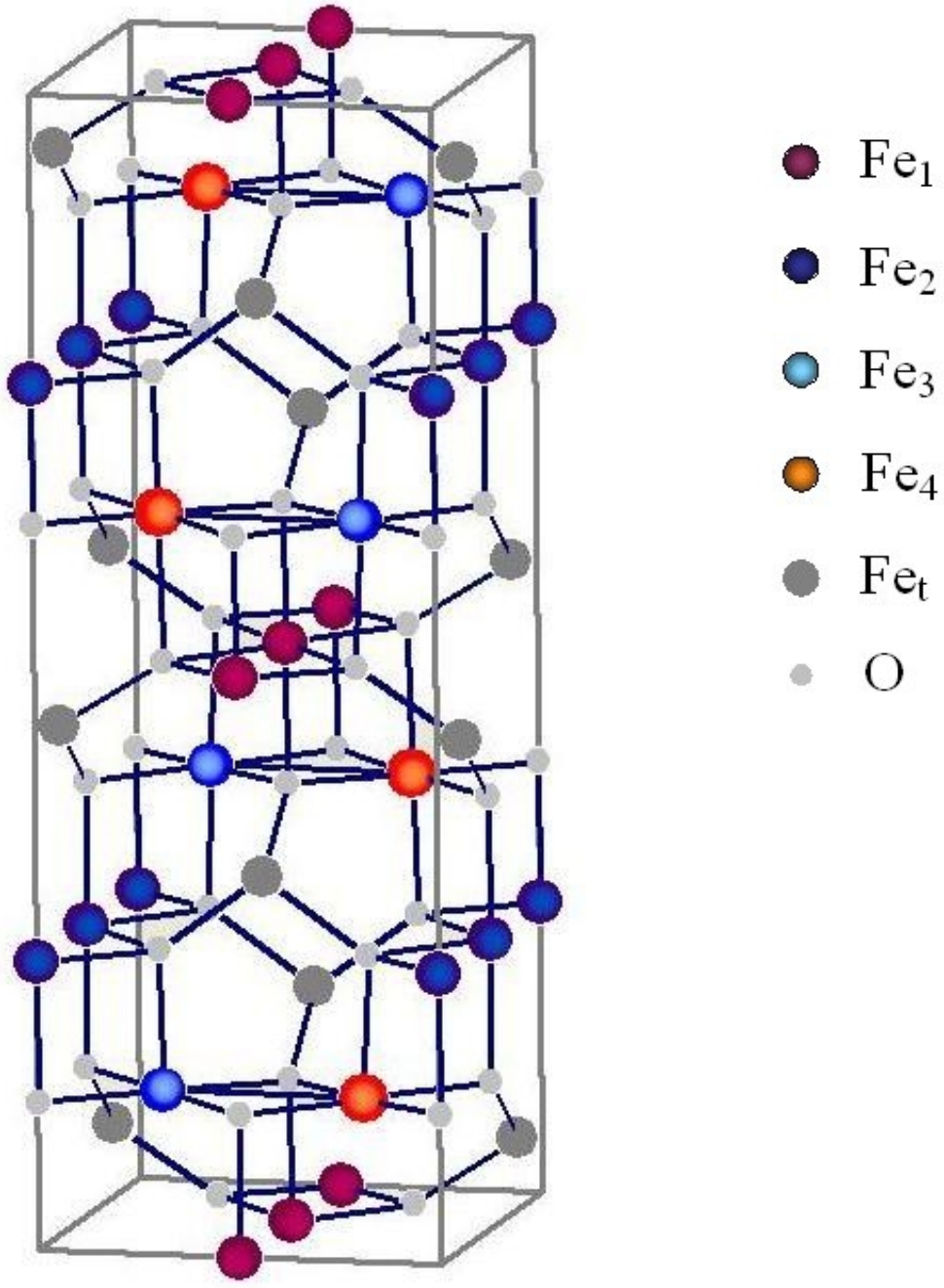

Рис. 15. Структура магнетита в Pmca симметрии с рассматриваемой моделью зарядового упорядочения. Видно, что в данной модели чередуются *ab* плоскости, содержащие как атомы со смешанной электронной конфигурацией (голубой и красный кружки – позиции Fe_3 и Fe_4), так и плоскости, содержащие ионы в одном и том же зарядовом состоянии (плоскости с ионами, отмеченными бордовыми и синими кружками – позиции Fe_1 и Fe_2).

Параметрами расчетов были числа заполнения 3d уровней ионов железа в октаэдрических позициях. Как было описано выше (см. раздел 11) на основе данных о локальной структуре кристалла магнетита в низкотемпературной фазе мы предположили, что зарядовое упорядочение может быть охарактеризовано двумя типами перераспределения заряда $\delta_{1,2}$ и $\delta_{3,4}$ между центросимметричными позициями Fe_1 и Fe_2, и нецентросимметричными позициями Fe_3 и Fe_4, соответственно. (См. рис. 15.) Тесты с другими типами упорядочения, предложенные Зуо и удовлетворяющие критерию Андерсена, систематически давали довольно плохое согласие расчетов с экспериментом.

Была развита техника одновременной оптимизации теоретических рефлексов на базе расчетов многократного рассеяния и сравнения с экспериментом для количественного поиска значения диспропорций зарядов ионов железа.

2.14. Критерии оптимизации теоретических спектров

Количественное сравнение рассчитанных и экспериментальных спектров проводилось на основе метрик D_1 и D_2 и стандартного R фактора. Для сравнения теоретического спектра $f_{th}^{(i)}$ и экспериментального спектра $f_{\exp}^{(i)}$ метрики определялись следующим образом:

$$D_1^{(i)} = \frac{1}{2}\int_{E_{\min}^{(i)}}^{E_{\max}^{(i)}} \left| \frac{1}{c_{th}^{i}} f_{th}^{(i)}(e) - \frac{1}{c_{\exp}^{i}} f_{\exp}^{(i)}(e) \right| de$$

$$D_2^{(i)} = \frac{1}{2}\int_{E_{\min}^{(i)}}^{E_{\max}^{(i)}} \left| \frac{1}{C_{th}^{i}} F_{th}^{(i)}(e) - \frac{1}{C_{\exp}^{i}} F_{\exp}^{(i)}(e) \right| de ,$$

где нормировочные коэффициенты c и C для всех спектров определялись

аналогичным образом: $c = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} f(e)de$, а $F(e) = \int_{E_{\min}}^{e} f(E)dE$. $E_{\min}^{(i)}$ и $E_{\max}^{(i)}$ - пределы по энергии в которых сравниваются спектры.

R фактор для пары спектров рассчитывался как

$R^{(i)} = \frac{13}{6} \frac{\sum_k \left(c_i f_{th}^{(i)}(e_k) - f_{\exp}^{(i)}(e_k)\right)^2}{\sum_k \left(f_{\exp}^{(i)}(e_k)\right)^2}$, где c_i удовлетворяют условию $\frac{\partial R^{(i)}}{\partial c_i} = 0$.

При сравнении сразу n пар спектров полные метрики рассчитывались как $D_{1,2} = \sum_{i=1}^{n} p_i D_{1,2}^{(i)}$, а R фактор как $R = \frac{6}{13}\left(\frac{3}{2n} + \frac{2}{3}\right)\sum_{i=1}^{n} p_i R^{(i)}$, где p_i-относительный вес i-го спектра: $p_i = \frac{E_{\max}^{(i)} - E_{\min}^{(i)}}{\sum_{j=1}^{n} E_{\max}^{(j)} - E_{\min}^{(j)}}$.

2.15. Анализ полученных результатов

Необходимо отметить, что расчеты были проведены, исходя из двух предположений. Первое состояло в том, что зарядового упорядочения не существует, т.е. не существует разницы в значении зарядов на ионах железа; в этом случае были посчитаны спектры с формальной валентностью +2.5 на всех ионах железах в октаэдрических позициях. Второе предположение состояло в том, что зарядовое упорядочение существует, и в качестве стартовой была взята модель, описанная выше. Однако в конечном итоге оптимизация проводилась в ячейке симметрии Cc. Интересным является то, что, несмотря на отсутствие информации о реальных искажениях решетки, приводящих к появлению ячейки Cc, заряд можно оптимизировать в этой пространственной группе, снижая Pmca симметрию за счет трансляционно-неэквивалентного размещения заряда в позициях Fe_3 и Fe_4 (см. рис 16).

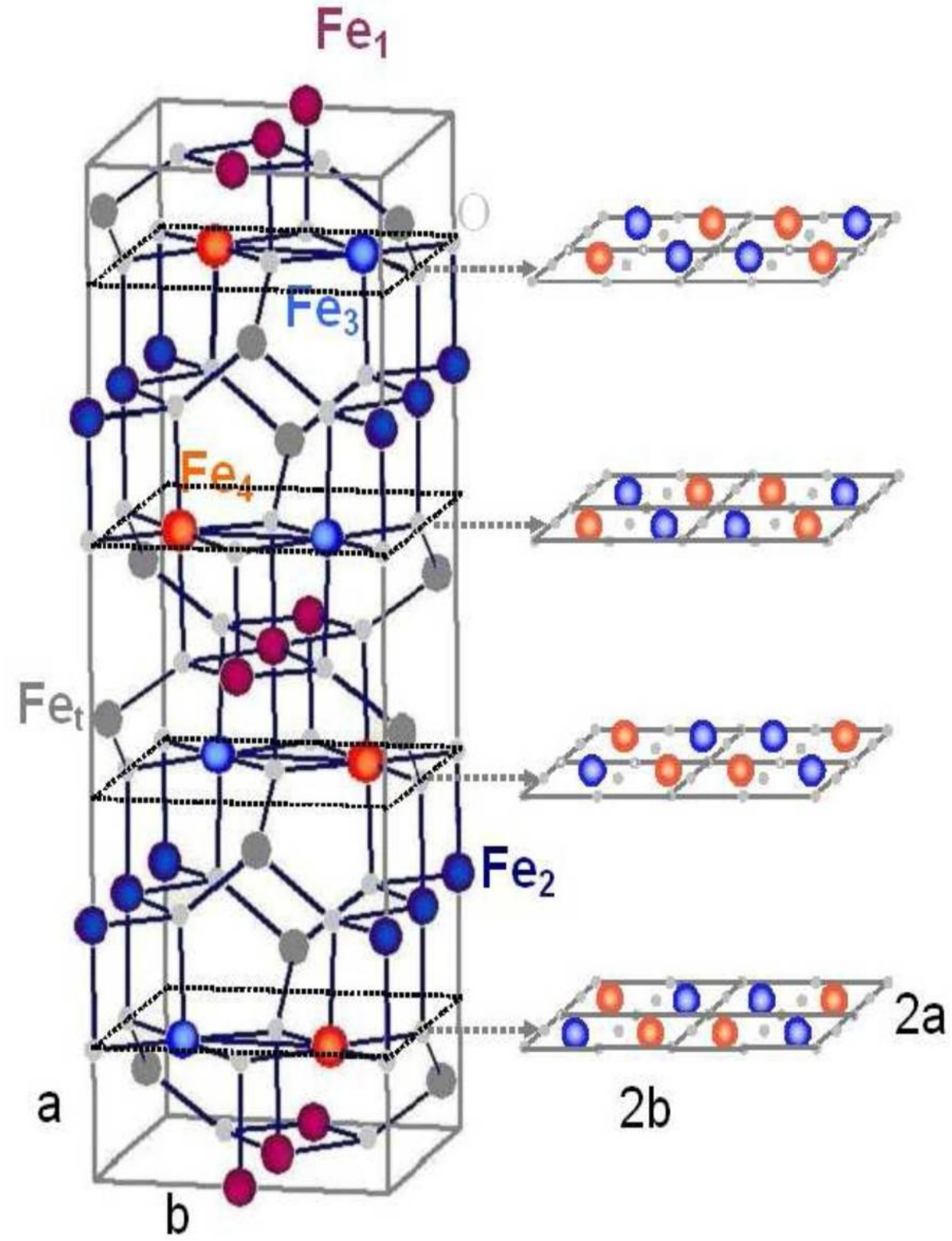

Рис. 16. Показан простейший переход от структуры с пространственной группой Pmca к Cc за счет удвоения решетки в *ab* плоскости и инверсии зарядов атомов в плоскостях, содержащих обе зарядовые электронные конфигурации.

Наиболее важным результатом, полученным в ходе выполнения исследования, является то, что значительное улучшение в оптимизации данных достигается при учете зарядового упорядочения. Такие рефлексы как (-110), (-510), (-441), (-401), (-445), (-554) являются высокочувствительными к величине $\delta_{1,2}$, а рефлексы (-110), (-510), (-554) чувствительны также к величине $\delta_{3,4}$. Все они имеют двойную структуру на интервале изменения энергии рентгеновских квантов 7126 – 7131 эВ. Этот факт может рассматриваться как индикатор зарядового упорядочения в спектрах RXS. Оптимизация параметров для позиций Fe_1-Fe_2 дает расщепление зарядов $\delta_{12}=0.12\pm0.025$ электрона, что соответствует сдвигу края поглощения на 0.9 эВ. Этот результат является устойчивым и не зависит от того, большой или малый базис данных (иначе говоря, набор анализируемых рефлексов) используется при оптимизации. Эффект от изменения параметра $\delta_{3,4}$ в большей степени содержится в рефлексах с полуцелыми индексами. Для значений $\delta_{3,4}=0.1\pm0.06$ имеется довольна большая погрешность определения, что, скорее всего, связано с тем, что каждая из Fe_3 и Fe_4 позиций распадается на 4 неэквивалентные, что не рассматривалось в данном исследовании. Более точное определение значения $\delta_{3,4}$ потребовало бы дополнительных знаний о смещениях, приводящих к появлению симметрии Cc, и использования дополнительных рефлексов, индексированных в ячейке с размерами $\sqrt{2}a\times\sqrt{2}a\times2a$. Тем не менее простейшее понижение симметрии за счет инверсного размещения заряда в этих позициях улучшило общее согласие расчетных данных с экспериментом и уменьшило ошибку определения этой зарядовой диспропорции.

На рис. 17 показан показатель согласия с экспериментом в форме контурной карты. Замкнутые линии соответствуют значениям варьируемых параметров, при которых расхождение между теоретическими и экспериментальными рефлексами постоянно.

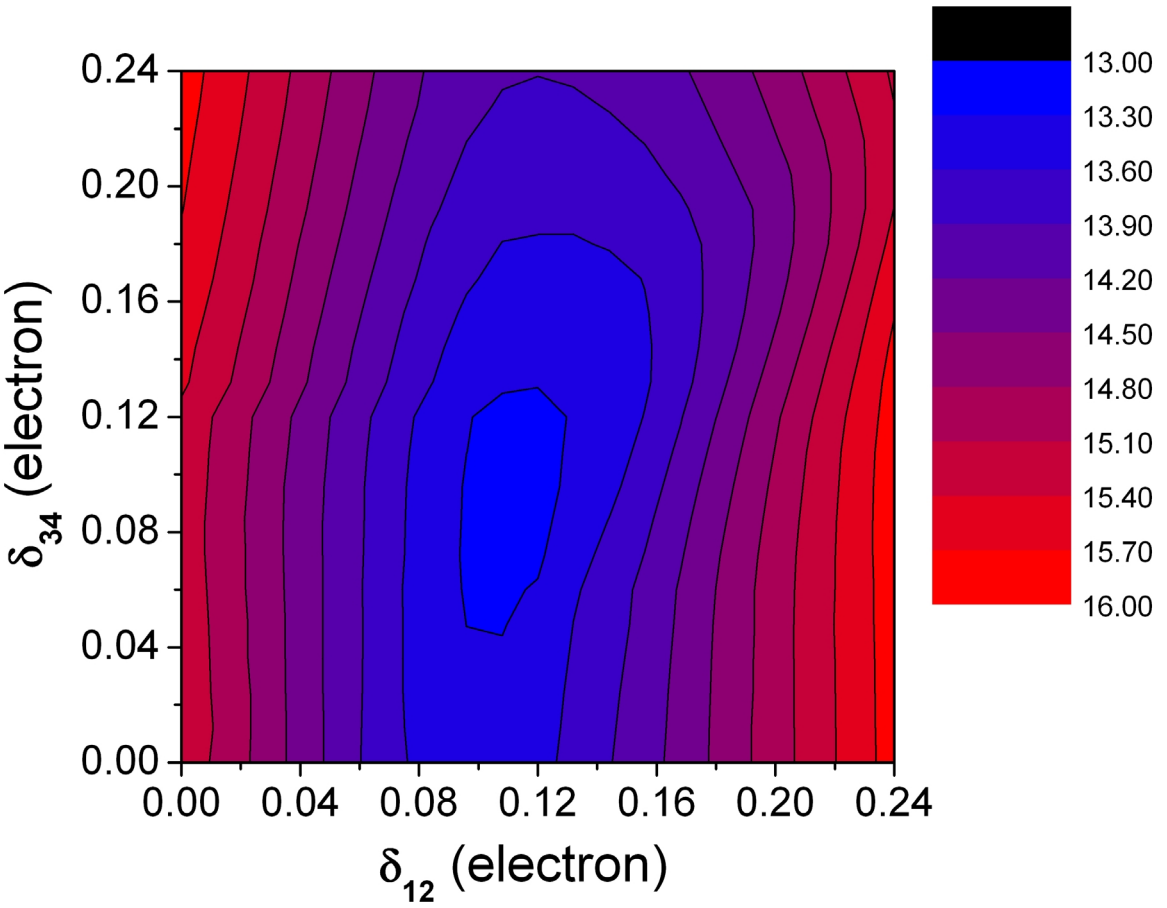

Рис. 17. Контурная карта, показывающая расхождение между теоретическими и экспериментальными спектрами аномальной дифракции согласно критерию D_1 в зависимости от диспропорции заряда между позициями железа типа 1 и 2 (δ_{12}) и позициями железа типа 3 и 4 (δ_{34}).

Значение расхождения отображается по шкале цветов, показанной справа. Приведены значения расхождения, определенные согласно критерию D_1, описанному выше, однако практически то же положение минимума расхождения спектров получается с использованием R- фактора.

Все полученные значения зарядов разумно согласуются с результатами, предсказанными теоретически в приближении локальной электронной плотности (см таблицу 2).

Таблица 2. Сравнение с литературными данными полученных чисел заполнения 3d оболочки для четырех неэквивалентных позиций ионов железа

	Wright et al [27] BVS	Jeng et al [45] LDA+U	Leonov et al [46] LDA+U	Данная работа RXS
Fe(B1)	5.6	5.57	5.69	5.62
Fe(B2)	5.4	5.41	5.44	5.38
Fe(B3)	5.4	5.44	5.51	5.42
Fe(B4)	5.6	5.58	5.69	5.58

Линии, соответствующие одному и тому же расхождению с экспериментом на рис. 17, почти параллельны оси δ_{34}, что говорит о малых корреляциях между двумя параметрами, характеризующими зарядовое упорядочение.

Таким образом, было показано, что метод резонансного рассеяния позволяет количественно оценить зарядовую диспропорцию ионов железа в октаэдрических позициях в магнетите.

Приведенные рассчитанные спектральные зависимости рефлексов в сравнении с экспериментальными данными (см. рис. 18-20) находятся в хорошем согласии с экспериментом. RXS рефлексы можно разбить на несколько групп. Первая, – это рефлексы, чувствительные к зарядовому упорядочению (рис. 18), и для них получено очень хорошее согласие с экспериментом. Вторая группа рефлексы нечувствительные к зарядовому упорядочению, обусловленные анизотропией локального окружения (рис. 19). И третья – рефлексы (hkl+1/2) (рис. 20), возникающая за счет дублирования кубической ячейки вдоль оси c. Согласие с экспериментом для этой группы рефлексов несколько хуже, что связано, на наш взгляд, с неточностью предложенной геометрии. Так, например, для рефлекса (-

331/2) в нецентросимметричной структуре с пространственной группой $Pmc2_1$ было получено расщепление основного пика, подобное наблюдаемому в эксперименте.

Следует также отметить, что мы не обнаружили присутствия в октаэдрических позициях в низкотемпературной фазе двух- и трех-валентных ионов, что согласуется с результатами измерений, выполненных методами ЯМР [4,5] и Мессбауровской [6] спектроскопии.

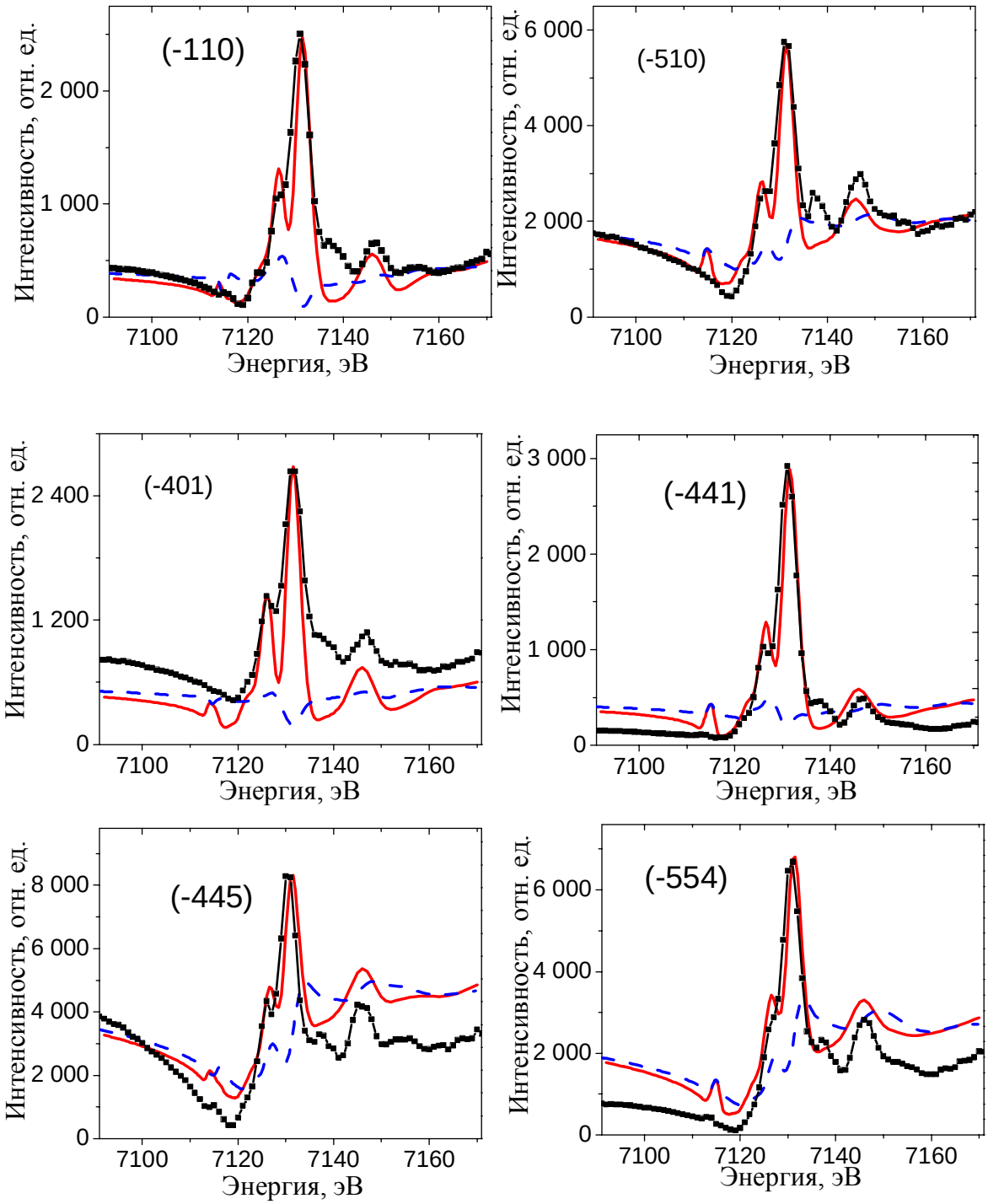

Рис. 18. Сравнение расчетных спектров рассеяния с экспериментом. Черные квадратики – экспериментальные данные, красная линия – теоретические спектры, рассчитанные с учетом зарядового упорядочения, синяя линия – без его учета. Данная группа рефлексов чувствительна к зарядовому упорядочению.

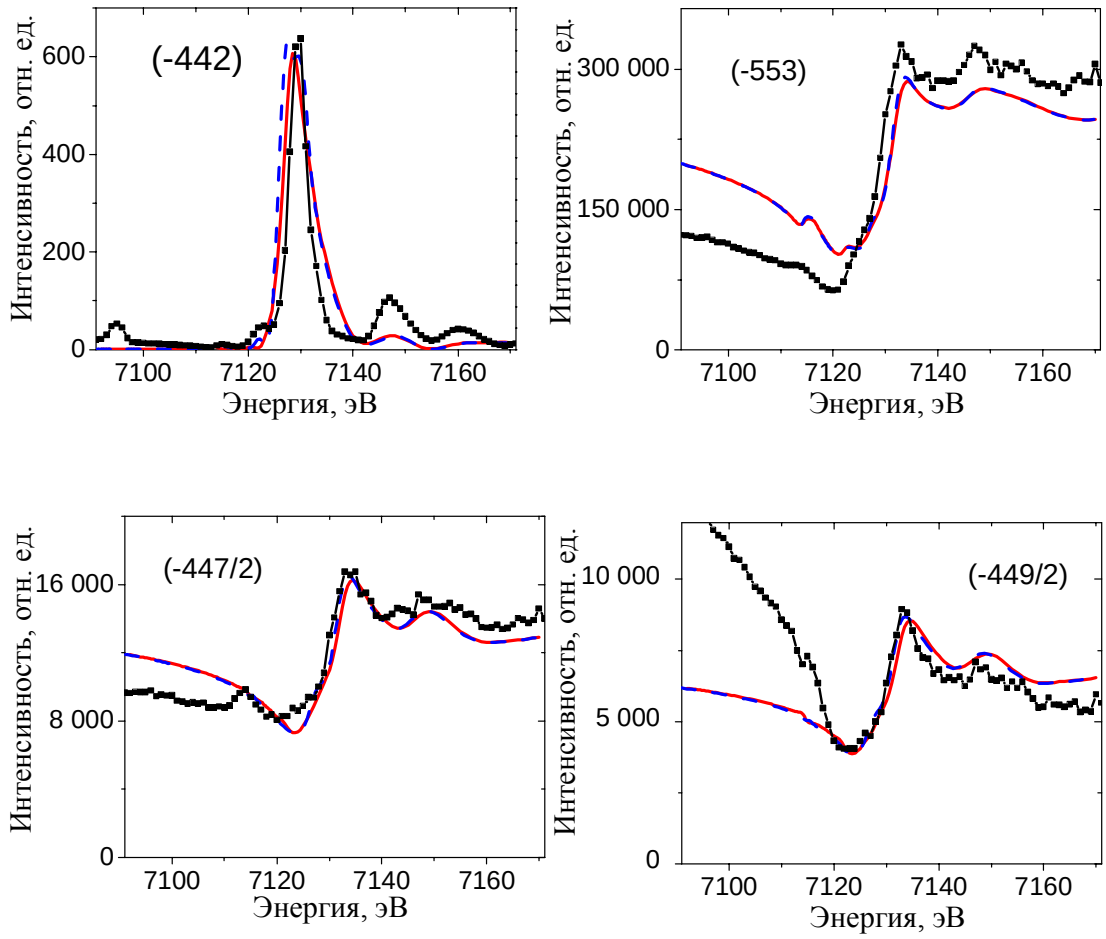

Рис. 19. Сравнение расчетных спектров рассеяния с экспериментом. Черные квадратики – экспериментальные данные, красная линия – теоретические спектры, рассчитанные с учетом зарядового упорядочения, синяя линия – без его учета. Рефлексы не чувствительные к зарядовому упорядочению.

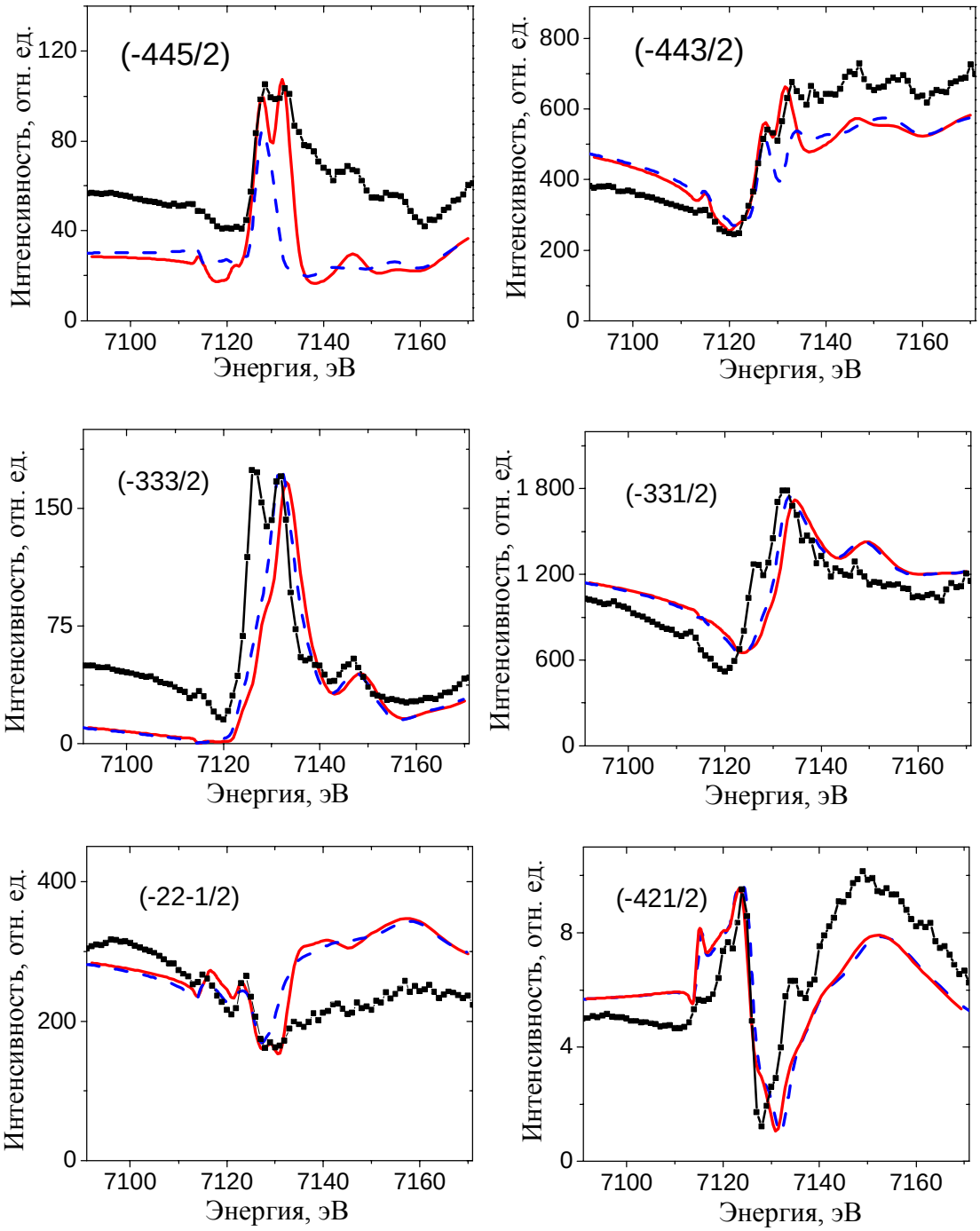

Рис. 20. Сравнение расчетных спектров рассеяния с экспериментом. Черные квадратики – экспериментальные данные, красная линия – теоретические спектры, рассчитанные с учетом зарядового упорядочения, синяя линия – без его учета.

ГЛАВА 3. Исследование локальной атомной структуры $BaZrO_3$ и $PbZrO_3$ методом рентгеновской спектроскопии поглощения

CHAPITRE 3. Etude des structures locales atomiques dans $BaZrO_3$ et $PbZrO_3$ par absorption des rayons X

Plusieurs raisons incitent à étudier ces matériaux $BaZrO_3$ et $PbZrO_3$. Le cristal de $PbZrO_3$ est le composant de base le plus utilisé en solution solide ferroélectrique $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT). Il a deux transitions de phases. Le $BaZrO_3$ est paraélectrique il reste toujours cubique à toute température. Actuellement le débat est toujours quant aux modèles de transitions de phases dans les pérovskites ABO_3. Il y a deux modèles principaux: «déplacement» et «ordre-désordre». Le premier suppose que les cations se déplacent sur l'axe polaire relativement aux octaèdres d'oxygènes à basse température. Ils se trouvent dans les positions idéales de la maille pérovskite dans la phase cubique. Dans le deuxième modèle, appelé «n-positions», les cations restent toujours déplacés selon l'axe polaire mais le nombre de positions occupées change pendant la transition de phase. Ces deux modèles sont controversés dans la littérature.

La comparaison des modifications des structures locales dans les deux composés avec et sans existence de la transition de phase, comme dans $PbZrO_3$ et $BaZrO_3$, est donc très intéressante et importante pour mieux comprendre la nature géométrique de la transition de phase dans les pérovskites.

Dans ce cadre nous avons donc entrepris une étude des modifications de la structure locale en fonction de la température par absorption de rayons X. Pour obtenir l'information la plus précise sur les changements de la structure locale atomique, nous avons utilisé plusieurs méthodes: l'analyse différentielle de la région du pré-seuil des spectres d'absorption en fonction de la température et les calculs *ab initio* des spectres de la région de basse énergie dite XANES.

Nous avons mesuré et analysé les spectres d'absorption X du seuil K du zirconium dans les pérovskites $BaZrO_3$ et $PbZrO_3$ en fonction de la température.

La région du prépic des spectres du seuil K d'atome B dans les pérovskites ABO_3 est très sensible à la structure locale géométrique des octaèdres BO_6. Dans la région du prépic l'analyse montre que la structure correspond à la superposition des états d de l'atome B absorbeur et de la projection de ces mêmes états d, mais des atomes B voisins. Si l'atome B se déplace en sortant du centre de l'octaèdre, un pic plus intense apparaît dans la structure des pré-pics. Ce pic est le résultat d'une transition vers les états p-d hybridés de l'atome B absorbeur. Il donne une information quantitative sur la valeur moyenne quadratique du déplacement de l'atome B.

Ainsi les spectres XANES sont sensibles aux paramètres structuraux et aux rotations des octaèdres. Le but des calculs *ab initio* est de deux ordres: le premier est d'intérêt fondamental afin de mieux comprendre les mécanismes de formation des spectres tandis que le deuxième est plus appliquée et concerne l'obtention de l'information la plus précise possible sur les changements des paramètres géométriques locaux autour de l'atome absorbeur.

3.1. Метод рентгеновской спектроскопии поглощения

Рентгеновская спектроскопия поглощения в околопороговой области основана на анализе зависимости коэффициента поглощения рентгеновского излучения в веществе от энергии падающих фотонов вблизи порога ионизации остовного уровня (энергетический интервал около 50 эВ). О такой зависимости, которая проявляется в виде резких и нерегулярных изменений коэффициента поглощения рентгеновского излучения, говорят как о тонкой околопороговой структуре (английское название XANES – X-ray absorption near-edge structure) рентгеновских спектров поглощения (РСП). При поглощении коротковолнового рентгеновского излучения веществом происходит ионизация остовных уровней и у фотоэлектронов возникает возможность перейти в область свободных электронных состояний. Формирующийся в результате таких процессов спектр поглощения (энергетическое положение края, спектральная форма коэффициента поглощения), зависит от индивидуальных особенностей поглощающего атома и его окружения (химического и фазового состава вещества, от геометрии окружения и от атомного номера). Поэтому на формирование XANES-спектров атомов в молекулах и конденсированных системах влияют разные факторы. К настоящему моменту установлено, что основные физические процессы, приводящие к образованию тонкой структуры спектров над К-краем поглощения, связаны с влиянием одноэлектронных эффектов многократного рассеяния, обусловленных интерференцией волн фотоэлектронов, возникающих в области свободных электронных состояний в ходе фотоионизации 1s уровня.

Многократное рассеяние фотоэлектрона приводит к повышенной чувствительности спектра к особенностям потенциального рельефа, в котором движется этот электрон. Это даёт информацию как об электронных свойствах поглощающего атома, так и о деталях геометрии

его окружения, причем не только о радиальной функции распределения атомов, но и об углах связи, т. е. об ориентации друг относительно друга атомов, окружающих поглощающий атом.

В терминах теории квантовых переходов формирование РСП обусловлено возбуждениями остовных электронов на свободные состояния, которые могут иметь как дискретный (или квазидискретный), так и непрерывный характер. Выделяют особенности спектра, лежащие ниже края поглощения и образованные переходами первого типа. Эту область называют предкраевой тонкой структурой рентгеновского поглощения и в ряде случаев эти особенности достаточно просто интерпретируются.

Исследования особенностей предкраевой структуры К-краев поглощения атомов 3d-переходных металлов [47] показали, что эта структура возникает за счет переходов 1s электронов поглощающих атомов на собственные незанятые d-состояния и на свободные d-состояния соседних атомов. Особенности предкраевой структуры, связанные с переходами первого типа, смещены в сторону меньшей энергии на 3-4 эВ под влиянием поля экранированной остовной дырки, возникающей при ионизации 1s уровня. Эти переходы могут иметь как квадрупольную, так и дипольную природу: отсутствие центра симметрии приводит к дипольно-разрешённому переходу 1s электронов ионизируемых атомов на собственные состояния ионизируемого атома, обусловленные смешиванием его p и d атомных орбиталей (эффект p-d смешивания). Различное происхождение особенностей предкраевой тонкой структуры позволяет использовать их для определения как локальной атомной, так и электронной структуры вещества. Так, интенсивность пика, обусловленного p-d гибридизацией, сильно зависит от геометрии окружения поглощающего атома. В работе [48] на примере Ti К-спектра в кластере TiO_4 продемонстрированно, что предкраевой пик в системах с

тетраэдрической симметрией вокруг поглощающего атома 3d переходного металла имеет очень высокую интенсивность, сравнимую с интенсивностью самого края поглощения. А при идеальном октаэдрическом окружении поглощающего атома пик, вызванный эффектом p-d смешивания, наблюдаться не будет [47].

Анализ предкраевых особенностей в К-спектрах поглощения железа в железосодержащих комплексах [49] позволил получить информацию о деталях электронного строения, а именно степени окисления и спиновом состояние поглощающего атома. При этом важным оказался учет электрон-электронных взаимодействий в 3d оболочке, приводящих к значительной перестройке предкраевой области при изменении электронной структуры. Говоря о подобных эффектах, следует отметить широкий круг многоэлектронных эффектов, которые в той или иной мере оказывают влияние на спектры поглощения. Многоэлектронные явления можно условно разделить на эффекты, связанные с динамикой возбуждения электрон-дырочных пар и, так называемые, мультиплетные эффекты, связанные, главным образом, с электрон-электронными взаимодействиями в 3d оболочке. Фактически все процессы, обусловленные динамикой возбуждения электрон-дырочных пар, такие как перераспределение, поляризация, релаксация электронной плотности в поле остовной дырки, эффекты подвозбуждений (“shake-up”и “shake-off” переходы) выходят за границы применимости одноэлектронной теории. Однако, многие из них можно приближенно учесть, не выходя за рамки одноэлектронной модели теории многократного рассеяния. Что касается многоэлектронного подхода, то его применяют, когда взаимодействие между электронами велико, проводя мультиплетные расчёты в полях лигандов [50].

Одним из основных преимуществ рентгеновской спектроскопии поглощения, по сравнению, например, с рентгеновской дифракцией,

является то, что исследуемое вещество может обладать непериодической структурой. Поэтому этот метод находит широкое применение для исследования локальной структуры в сильно разупорядоченных системах, например, в стеклах, а также для исследования молекулярных комплексов.

Таким образом, рентгеновская спектроскопия поглощения является одним из мощных методов для получения информации о локальном атомном или электронном строении вещества.

3.2. Анализ предкраевой тонкой структуры К спектров поглощения иона В в кристаллах ABO_3 со структурой перовскита

Предкраевая тонкая структура К- спектров поглощения атома В несет значительную информацию о локальной структуре октаэдров BO_6 в перовскитных кристаллах ABO_3. Она появляется перед главным краем поглощения и вызвана переходами 1s электронами атома В в низкорасположенные свободные состояния, которые в существенной степени формируются из d- состояний атомов переходного металла В. Как было показано ранее [47], если атом В смещается из центросимметричной позиции, то в предкраевой структуре появляется дополнительный пик, который отсутствует в противном случае. Он вызван смешиванием незанятых p- и d- состояний атома В и далее будет называться p-d пиком. Как показывают расчеты, p-d пик значительно более чувствителен к локальным искажениям атомной структуры, чем другие особенности предкраевой структуры. Для поликристаллических образцов общая площадь ***I*** под этим пиком пропорциональна среднеквадратичным смещениям $\left\langle (\Delta\vec{x})^2 \right\rangle$ атома В из центра октаэдра BO_6:

$$I \sim \sum_i \left\langle (\Delta x_i)^2 \right\rangle = \left\langle (\Delta\vec{x})^2 \right\rangle, \qquad (1)$$

где Δx_i - смещение атома В из центра i-ой (i=1, 2, 3) атомной цепочки O-B-

O вдоль нее, а $\langle(\Delta x_i)^2\rangle$ - соответствующее среднеквадратичное смещение. В том случае, если вектор электрического поля рентгеновской волны $\vec{e}$ направлен вдоль i-ой цепочки O-B-O монокристаллического образца площадь p-d пика будет пропорциональна $\langle(\Delta x_i)^2\rangle$.

Экспериментальные исследования околопороговой тонкой структуры рентгеновских K- спектров поглощения атомов титана, выполненные для монокристалла $PbTiO_3$ (PT) [51], показали сильную угловую и температурную зависимость p-d пика. Было обнаружено, что если вектор $\vec{e}$ параллелен оси четвертого порядка тетрагонального кристалла PT, пик является очень интенсивным при комнатной температуре и ослабевает с ростом температуры. Напротив, если вектор $\vec{e}$ перпендикулярен этой оси, то p-d пик мал при комнатной температуре и увеличивается с ростом температуры. В согласии с расчетами другие особенности спектра почти не зависят ни от температуры, ни от направления вектора поляризации падающего излучения. В то же самое время средняя площадь под p-d особенностью, определенная в экспериментах по K- спектрам атомов Ti с порошковыми образцами PT [52], слегка уменьшается с ростом температуры. Это кажется достаточно странным согласно соотношению (1), так как усредненный p-d пик пропорционален среднеквадратичному смещению атома Ti из центра октаэдра TiO_6 и следовало бы ожидать увеличение его интенсивности при более высоких температурах. Ожидаемый рост p-d пика имеет место для кристалла $EuTiO_3$ [53], который остается параэлектрическим при любых температурах и не претерпевает структурных фазовых переходов в противоположность сегнетоэлектрическому кристаллу PT.

Результаты, полученные для ниобатов калия и натрия $KNbO_3$ (KN) и $NaNbO_3$ (NN), которые претерпевают структурные фазовые переходы, похожи на результаты, полученные для PT. В K- спектрах поглощения

атомов Nb для монокристаллов KN [54] и NN [55] наблюдается сильная зависимость предкраевой структуры от углов и температуры. С другой стороны, средняя площадь под предкраевой особенностью, определенная из К- спектров ниобия, измеренных для порошкового образца, почти не зависит от температуры в широком интервале ее изменения.

Эти результаты можно объяснить в рамках следующего предположения, согласно которому потенциальная поверхность для атома В относительно мгновенного центра BO_6 октаэдра имеет вид одной из трех кривых, схематично показанных на рис. 21, где *r* - расстояние от атома В до мгновенного центра октаэдра BO_6. В случае параэлектрического ABO_3 кристалла с гармонической динамикой кристаллической решетки ($EuTiO_3$) потенциальная поверхность - это параболическая функция, показанная на рис. 1a (однопозиционная модель, одноямная потенциальная поверхность). В этом случае среднеквадратичное смещение и средняя площадь предкрая растут с увеличением температуры, что согласуется с экспериментом. В случае ангармоничного кристалла ABO_3, испытывающего структурные фазовые переходы (PT, KN, NN), наиболее вероятной является потенциальная поверхность с глубоким (рис. 21b) или более мелким (рис. 21c) минимумом на поверхности сферы, окружающей мгновенный центр BO_6 октаэдра. Минимальное значение потенциала в случае глубокого минимума (рис. 21b) значительно превышает его значение в точке $r = 0$. В таком случае среднеквадратичное смещение атома В из мгновенного центра BO_6 октаэдра и, соответственно, средняя площадь предкрая практически не зависят от температуры, как это и наблюдается в случаях KN и NN. Напротив, в случае двух мелкой ямы (потенциальная кривая на рис. 21c) минимальное значение потенциала лишь немного превышает его значение при $r = 0$. В этом случае среднеквадратичное смещение атома В и площадь под предкраевым пиком уменьшаются с ростом температуры, как это наблюдается в случае PT.

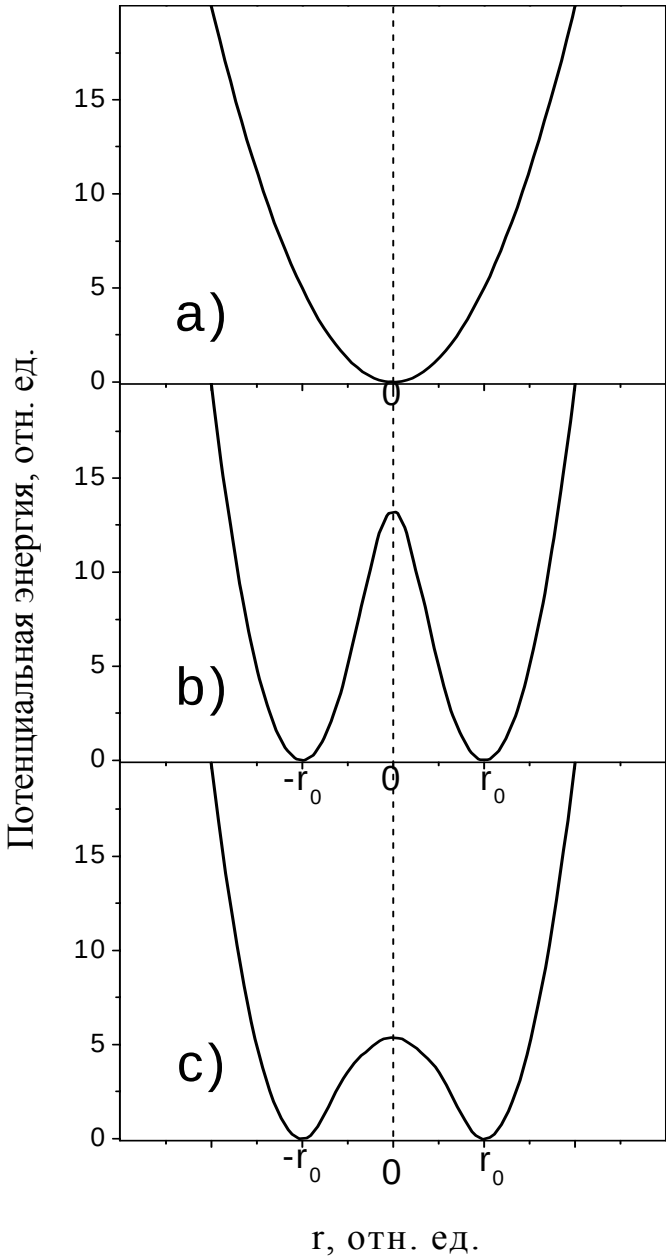

Рис. 21. Схема потенциальных поверхностей для атома B в различных ABO_3 перовскитах: a) $EuTiO_3$ и $BaZrO_3$, b) $KNbO_3$ и $PbZrO_3$, c) $PbTiO_3$, r – расстояние, на которое атом B удален от мгновенного центра BO_6 октаэдра.

Безусловно, величина потенциала зависит не только от расстояния r до мгновенного центра BO_6 октаэдра, но и от углов, однако, измерения предкраевой структуры, проведенные для порошковых образцов, не дают информации о таких зависимостях.

3.3. Цирконаты. Постановка задачи.

Цирконат свинца ($PbZrO_3$) (PZ) является крайним представителем твердых растворов $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (ЦТС), которые, благодаря их высоким сегнето- и пьезоэлектрическим свойствам, наблюдаемым в широком диапазоне изменения состава, находят широкое практическое применение. Кроме того, циронат свинца является, возможно, наиболее часто изучаемым антисегнетоэлектриком со структурой перовскита. Первый полный анализ атомной структуры PZ был проведен в [56] с использованием метода рентгеноструктурного анализа для монокристалла и порошковой нейтронной дифракции. В этой работе наблюдались антипараллельные смещения атомов свинца в направлениях [1 -1 0] и повороты октаэдров вдоль оси [1 -1 0] псевдокубической решетки. Уточнение формы пиков в нейтронной дифракции выявило несбалансированные сдвиги атомов кислорода вдоль оси c. Выбранная в этой статье нецентросимметричная группа симметрии Pba2 для антисегнетоэлектрической фазы согласовалась с наблюдаемыми малыми пьезокоэффициентами для PZ [57]. В ранних экспериментах по цирконату свинца сообщалось только об одном фазовом переходе при температуре около 520 K между низкотемпературной антисегнетоэлектрической и высокотемпературной параэлектрической фазой. Тем не менее, позднее было обнаружено существование более узкой промежуточной фазы, данные о природе которой и атомной структуре все еще противоречивы [58,59]. На основе данных рентгеноструктурного анализа [60], диэлектрических [61] и рамановских [62] исследований было предложено, что промежуточная фаза является сегнетоэлектрической. С другой стороны, в [54] промежуточная фаза была идентифицирована как антисегнетоэлектрическая.

Данная часть работы направлена на исследование локальной атомной

структуры в цирконатах свинца и бария ($BaZrO_3$ –BZ) в зависимости от температуры, основываясь на анализе спектров рентгеновского поглощения К-края циркония. Был проведен экспериментальный и вычислительный анализ как предкраевой, так и околопороговой тонкой структуры спектров.

3.4. Получение экспериментальных спектров поглощения для $BaZrO_3$ и $PbZrO_3$.

3.4.1. Регистрация спектров рентгеновского поглощения. Описание линии BM30b Европейского синхротронного центра.

Коэффициент поглощения измерялся стандартно путем регистрации интенсивности пучка до и после образца. Такой режим называется «режимом на прохождение». Для получения высококачественных экспериментальных данных необходим достаточно интенсивный пучок фотонов, который можно получить, используя синхротронное излучение. На рисунке представлена схема проведения эксперимента на синхротроне в режиме «на прохождение». Пучок, приходящий из накопительного кольца (изображено слева на рисунке 22), через берилливое окошко проходит через монохроматор, для получения пучка с нужной энергией, фокусируется зеркалами и падает на образец. Перед образцом и позади него находятся два детектора для регистрации интенсивности падающего и выходящего излучения, соответственно.

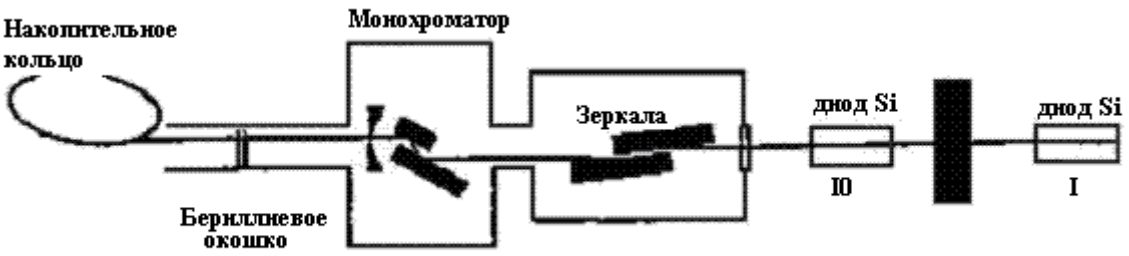

Рис. 22. Схема получения экспериментальных спектров рентгеновского

поглощения в режиме «на прохождение».

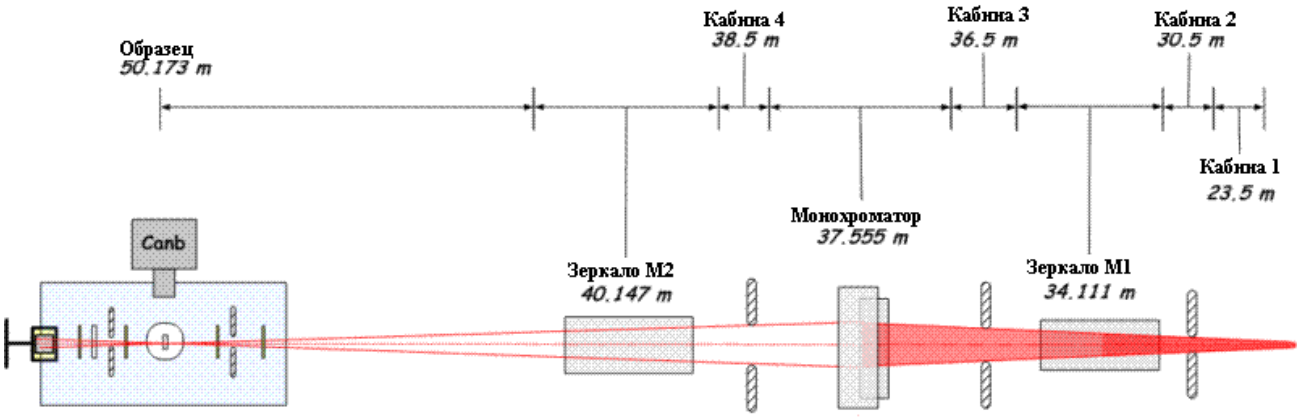

Рис. 23. Экспериментальная установка линии BM 30b

Спектры рентгеновского поглощения вблизи K- края атомов Zr были измерены в европейском синхротронном центре (ESRF) на линии BM30b (FAME) (рис. 23) [63]. Накопительное кольцо работало при энергии 6 ГэВ и токе 30мА. Спектры измерялись методом «на прохождение» с использованием двухкристального монохроматора Si(220). Весь поток излучения, идущий от источника излучения, фокусировался в горизонтальной плоскости вторым кристаллом монохроматора, а в вертикальной плоскости - вторым зеркалом, покрытым Ru. Обрезание гармоник излучения достигалось использованием двух зеркал, покрытых Ru, находящихся до и после монохроматора. Наконец, чтобы по максимуму использовать излучение от двухкристального монохроматора использовалась система обратной связи. Спектры были измерены в диапазоне энергий рентгеновских квантов 17.8-19.22 эВ с шагом 0.5 эВ. Исследуемые образцы были приготовлены из порошков, полученных путем измельчения керамики, смешивания с BN и прессования в таблетки.

Порошковый образец $BaZrO_3$ был приготовлен в институте физики РГУ посредством стандартных реакций $BaCO_3$ и ZrO_2. Было проведено

несколько процедур измельчения и обжига на воздухе при температурах до 1300 ^{0}C для BZ. Для приготовления образца $PbZrO_3$ был измельчен выращенный ранее монокристалл. Измерения, выполненные рентгеноструктурными методами, подтвердили, что образцы, в действительности, являются однофазными.

Рентгеновские К- спектры поглощения атомов циркония для PZ и BZ были измерены при комнатной температуре, 100 ^{0}C, 300 ^{0}C и 500 ^{0}C. Для получения спектров при температуре выше комнатной, использовалась печка модели Linkam. При 20 ^{0}C и 100 ^{0}C кристалл PZ является моноклинным с антисегнетоэлектрическими смещениями атомов Zr. Температура фазового перехода для PZ составляет величину около 250 ^{0}C. Поэтому для спектров, измеренных при 300 ^{0}C и 500 ^{0}C, образец PZ находился в кубической фазе вдали от точек фазовых переходов. BZ является кубическим кристаллом во всем диапазоне температур [64]. Для улучшения качества получаемых экспериментальных данных проводилась съемка 5-7 спектров в каждой температурной точке с последующим их усреднением.

3.4.2. Предварительный анализ экспериментальных спектров.

Полученные экспериментальные K- спектры поглощения Zr в BZ, PZ в предкраевой и XANES областях представлены на рис. 24-25. Разности между спектрами, измеренными при комнатной температуре и спектрами, измеренными при температурах выше комнатной, показаны на вставках.

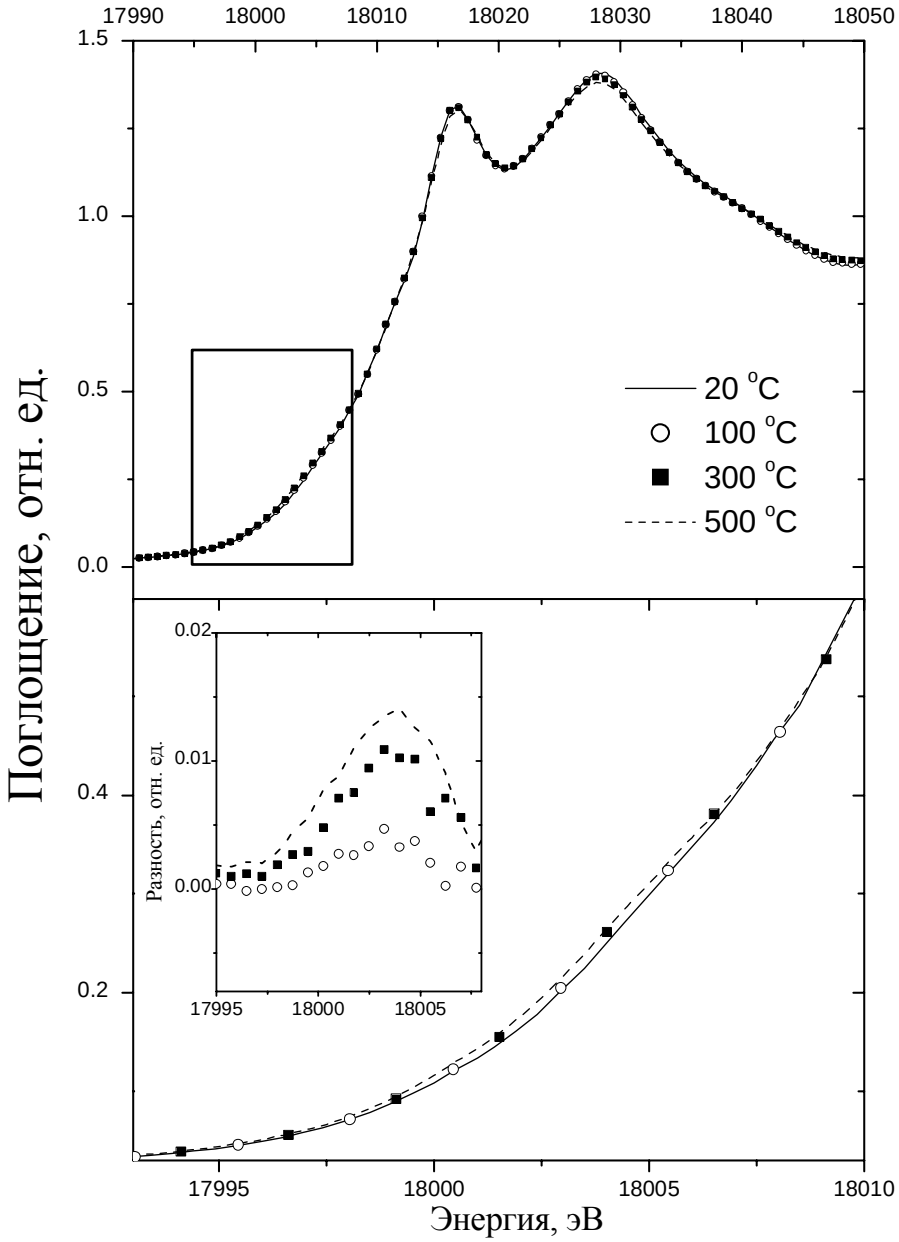

Рис. 24. Экспериментальные K спектры поглощения Zr в $BaZrO_3$, полученные при 20°C (сплошная линия), 100°C (белые кружочки), 300°C (черные квадратики) и 500°C (прерывистая линия). Вверху: температурная зависимость в XANES области. Рамкой выделена предкраевая область спектров, представленная в нижней части картинки. Внизу: температурная зависимость предкраевой области спектров. Во вставке представлены разности спектров, полученных при 100°C (белые кружочки), 300°C (черные квадратики), 500°C (прерывистая линия) и 20°C, соответственно. При вычитании спектры были совмещены в области, далекой от порога.

К сожалению, невозможно исследовать предкраевую структуру в K-спектрах атомов Zr более детально так, как это было возможно для PT, ввиду большой ширины остовной K- вакансии Zr ($\gamma_K \approx$"3.84 эВ) Однако, принимая во внимания упомянутые результаты для $PbTiO_3$ [51] логично предположить (ниже это допущение будет обоснованно), что зависимость полной площади предкраевых особенностей от температуры вызвана, главным образом, зависимостью p-d пика от температуры.

Из вставки на рис. 24 видно, что в случае $BaZrO_3$ интенсивность предкраевой структуры растет с увеличением температуры и, напротив, интенсивность предкраевой структуры для $PbZrO_3$, как это ясно из вставки рис. 25, практически не меняется с ростом температуры. Этот анализ показывает, что потенциальная поверхность для атома Zr в кристалле BZ, по-видимому, имеет вид одиночной ямой с центром в мгновенном центре ZrO_6 октаэдра (модель 21a), тогда как для кристалла PZ эта поверхность может быть описана в рамках модели 21b, так что атом циркония при всех температурах располагается на поверхности сферы малого радиуса, окружающей мгновенный центр ZrO_6 октаэдра.

Таким образом, анализ предкрая для цирконата бария, не имеющего структурных фазовых переходов и обладающего кубической перовскитной решеткой, показал, что с ростом температуры атом циркония все сильнее смещается из мгновенного центра октаэдра, что связано с ростом амплитуд колебаний атомов с увеличением температуры. Принимая во внимания представленные выше результаты для цирконата свинца, можно заключить, что данные предкраевой структуры свидетельствуют о n-позиционной или сферической модели для его локальной структуры.

Согласно сферической модели атом B располагается вблизи сферы небольшого радиуса (центральная сфера) при любых температурах. В любой момент времени центр этой сферы совпадает с мгновенным центром октаэдра BO_6. Распределение атома B на этой поверхности может

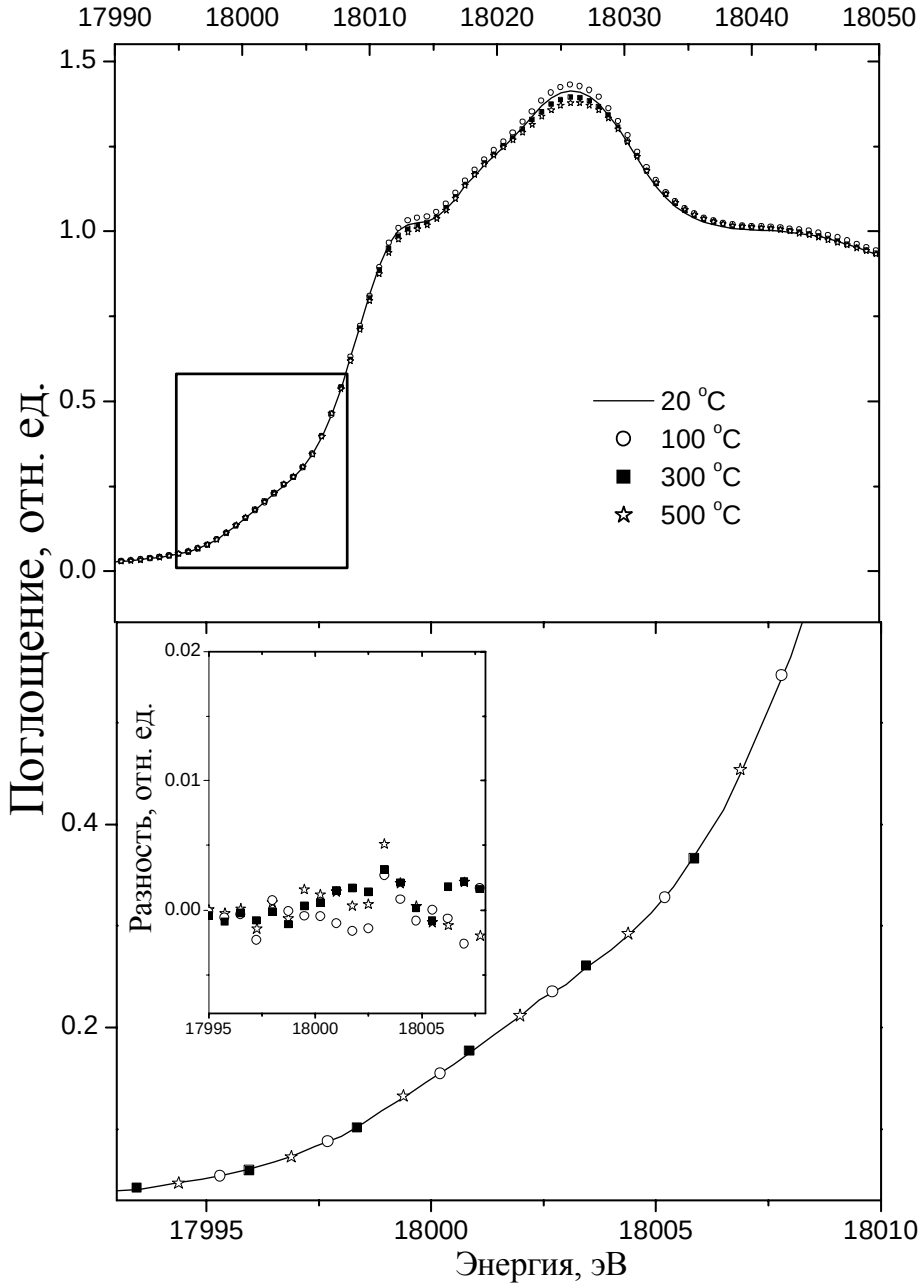

Рис. 25. Экспериментальные K спектры поглощения Zr в $PbZrO_3$, полученные при 20°C (сплошная линия), 100°C (белые кружочки), 300°C (черные квадратики) и 500°C (звездочки). Вверху: температурная зависимость в XANES области. Рамкой выделена предкраевая область спектров, представленная в нижней части картинки. Внизу: температурная зависимость предкраевой области спектров. Во вставке представлены разности спектров, полученных при 100°C (белые кружочки), 300°C (черные квадратики), 500°C (звездочки) и 20°C, соответственно. При

вычитании спектры были совмещены в области, далекой от порога.
быть достаточно сложным и может меняться с температурой. Последнее утверждение поддерживается данными о предкраевой тонкой структуры для монокристаллов ниобатов калия и натрия, полученными ранее В.А. Шуваевой [54,55]. Сферическая модель является обобщением n-позиционной модели, которая часто рассматривается при описании локальной структуры в сегнетоэлектрических перовскитах [65]. В n-позиционной модели предполагается, что на поверхности центральной сферы имеется несколько позиций, положение которых не меняется с изменением температуры в противоположность сферической модели, а меняются только числа заполнений этих позиций. Сферическая модель, как и n-позиционные модели несовместимы с моделью фазовых переходов типа смещения. Сферическая модель также не предполагает, что модель фазового перехода является моделью типа порядок-беспорядок, так как фазовые переходы согласно сферической модели могут приводить к сложным перераспределениям атомов В на поверхности центральной сферы при изменении температуры.

Перейдем к количественным исследованиям спектров поглощения атомов циркония в кристаллах PZ и BZ.

3.5. Метод расчета

3.5.1. Метод полного многократного рассеяния

Основной подход, который традиционно используется при расчетах спектрах поглощения, базируется на одноэлектронном приближении. Расчеты проводятся в кластерном подходе в рамках теории многократного рассеяния [47, 66-69] и метода конечных разностей [66] или зонными методами [70-72]. Главными проблемами при расчёте тонкой структуры рентгеновских К-спектров поглощения в одноэлектронном приближении

являются: вычисление волновых функций фотоэлектронов в сложном многоцентровом потенциале многоатомной системы и суммирование по всем конечным состояниям фотоэлектрона для определения полного сечения фотоионизации. Вторая проблема, как это описано ниже, решается на основе использования метода функций Грина. Что касается первой, то она упирается в решение трехмерного уравнения Шредингера в потенциале сложного рельефа. Хотя, в принципе, современная вычислительная техника позволяет решать эту задачу «в лоб» (программа FDMNES [66]), используемые при этом алгоритмы оказываются очень времяемкими и, к сожалению, мало приспособленными для проведения массовых вычислений. Поэтому основным методом решения трехмерного уравнения Шредингера (или уравнения Дайсона для функции Грина) является подход, основанный на использовании приближенного потенциала многоатомной системы, позволяющего перейти от дифференциального уравнения Шредингера к эквивалентной ему сравнительно простой системе алгебраических уравнений. Таким потенциалом является потенциал muffin-tin (MT) типа.

При построении MT потенциала считается, что каждый атом окружен сферой, которая называется атомной. Внутри такой сферы потенциал усредняется до сферически-симметричного относительно центра этой сферы, а за пределами атомных сфер потенциал считается равным постоянному значению, называемому MT нулем.

Наши исследования проводились полным методом многократного рассеяния в формализме функции Грина [73]. Подробное изложение можно найти в книгах [74, 75]. В рамках такого подхода, учитывая дипольное и квадрупольное слагаемые в операторе электрон-фотонного взаимодействия, можно выразить сечение поглощения для атома в многоатомной системе через фотоэлектронную функцию Грина $G(\vec{r},\vec{r}',\varepsilon)$:

$$\sigma_{1s}^{0}(\omega) = -8\pi(\frac{e^2}{hc})h\omega[\mathrm{Im}\int \varphi_{1s}^{*}(\vec{r})(\vec{e}\vec{r})G(\vec{r},\vec{r}',\varepsilon)(\vec{e}\vec{r}')\varphi_{1s}(\vec{r}')d^3rd^3r' +$$

$$+(\frac{\omega}{2c})^2\ \mathrm{Im}\int \varphi_{1s}^{*}(\vec{r})(\vec{e}\vec{r})(\vec{k}\vec{r})G(\vec{r},\vec{r}',\varepsilon)(\vec{e}\vec{r}')(\vec{k}\vec{r}')\varphi_{1s}(\vec{r}')d^3rd^3r']$$

где $\sigma_{1s}^{0}(\omega)$ - сечение фотоионизации 1s уровня поглощающего атома в зависимости от частоты падающего излучения ω, $\varphi_{1s}(\vec{r})$ - волновая функция 1s уровня, ε - энергия фотоэлектрона, отсчитываемая от МТ нуля кристаллического потенциала.

Нахождение сечения фотоионизации через функцию Грина позволяет обойти проблему суммирования по конечным состояниям фотоэлектрона, не вычисляя при этом на промежуточных этапах волновые функции конечного состояния. Поскольку ФГ удовлетворяет интегральному уравнению (уравнение Дайсона), то нет проблем, связанных с заданием граничных условий в отличие от дифференциальных уравнений, т. е. функция Грина находится однозначным образом в данном потенциале.

Использование МТ приближения позволяет связать функцию Грина всей многоатомной системы в координатном представлении с функцией Грина $G_{l,m,l',m'}^{nn'}$ в представлении орбитальный момент - номер атома. Так, например, в области, в которой координаты $\vec{r},\vec{r}'$ принадлежат одной атомной сфере с номером 0:

$$G(\vec{r},\vec{r}',\varepsilon) = G_0(\vec{r},\vec{r}',\varepsilon) + (\frac{2M}{h^2})\sqrt{\varepsilon}\sum_{l,m,l',m'} e^{i(\delta_l+\delta_{l'})}R_l(\varepsilon,r)Y_{l,m}(\frac{\vec{r}}{r})G_{l,m,l',m'}^{00}R_{l'}(\varepsilon,r')Y_{l',m'}(\frac{\vec{r}'}{r'})$$

где $G_0(\vec{r},\vec{r}',\varepsilon)$ - функция Грина для изолированной атомной сферы с номером ноль, δ_l - парциальный сдвиг фазы рассеяния электронной волны с орбитальным моментом l в этой же сфере, $R_l(\varepsilon,r)$ - регулярное решение радиального уравнения Шредингера в нулевой атомной сфере, $Y_{l,m}(\frac{\vec{r}}{r})$ - реальная сферическая гармоника.

В конечном итоге, посчитав мнимую часть функции Грина и воспользовавшись дипольными правилами отбора в случае К-ионизации (ненулевой вклад в сечение дают лишь те слагаемые, для которых $l,l'=1$) получается следующая формула для сечения поглощения 1s-оболочки поляризованного излучения с вектором поляризации $\vec{e}$:

$$\sigma_{1s}^{0}(\omega)=8\pi(\frac{e^2}{hc})h\omega(\frac{2M}{h^2})\sqrt{\varepsilon}\left|\int\varphi_{1s}(r)r^3R_1(\varepsilon,r)d\ r\right|^2\sum_{j,k=1}^{3}e_je_k\ \mathrm{Im}(i\delta_{jk}-G_{1,j,1,k}^{00}e^{2i\delta_1}\ )$$

Для определения коэффициентов $G_{l,m,l',m'}^{nn'}$ должна быть решена следующая система алгебраических уравнений, получаемая из уравнения Дайсона для ФГ:

$$G_{l,m,l',m'}^{n0}=g_{l,m,l',m'}^{n0}+\sum_{n',l'',m''}g_{l,m,l'',m''}^{n,n'}t_{l''}^{n'}G_{l'',m'',l',m'}^{n'0}$$

где $g_{l,m,l'',m''}^{n,n'}$ - коэффициент в двухцентровом разложении функции Грина свободного электрона; $t_{l''}^{n'}$ - парциальная t –матрица рассеяния электрона с орбитальным моментом l n'-ым атомом в кристалле.

В области энергий XANES спектра суммирование по орбитальным моментам l ограничивается быстрым убыванием амплитуд t_l^n с ростом l, что позволяет численно решать приведенную систему уравнений. Кроме того, рассматриваемая многоатомная система приближенно заменяется кластером конечного размера, который включает от нескольких десятков до нескольких сотен атомов, окружающих поглощающий атом. Этот кластерный подход возможен благодаря локализованной природе перехода и имеет преимущества из-за большой его гибкости относительно окружения атомов в кластере, что даёт возможность изменять позиции атомов и исследовать влияние эффектов геометрии на XANES спектры.

Используемый нами полуэмпирический потенциал МТ-типа основывается на приближении локального X_α потенциала. Потенциал такого типа не учитывает многоэлектронные эффекты, связанные с

затуханием электрон-дырочных возбуждений, т. к. не содержит мнимой части потенциала, введением которой описывают подобные процессы. Тем не менее, влияние таких многоэлектронных процессов на сечение фотопоглощения, можно описать, производя свёртку сечения с функцией Лоренца, характеризующейся шириной $\Gamma = \Gamma_h + \Gamma_e$, где Γ_h - ширина остовного 1s уровня, Γ_e - ширина фотоэлектронного возбуждения. Эти величины обратно пропорциональны времени жизни таких возбуждений, и если ширину уровня поглощающего атома любого химического элемента можно найти в справочной литературе, то учёт конечности времени жизни фотоэлектрона достаточно сложен. Из эксперимента известно, что оно убывает по мере роста энергии фотоэлектрона в области энергий до 50 эВ над дном полосы проводимости. Мы используем для описания зависимости от энергии ширины фотоэлектронного возбуждения кусочно-линейную функцию. В области энергий до 15 эВ над дном полосы проводимости мы считаем, что полная ширина определяется только шириной остовного уровня; в интервале от 15 эВ до 32-35 эВ полагаем, что ширина фотоэлектронного возбуждения линейно растет до 3-4 эВ, а, начиная с конца второго энергетического отрезка вплоть до 50 эВ, считаем, что ширина этого возбуждения остается равной 3-4 эВ.

Использование метода расчёта и программного комплекса XKDQ, созданных в НИИ Физики Ростовского университета, значительно сокращает временные затраты, благодаря максимальному учёту симметрии исследуемых многоатомных систем и оптимизации алгоритмов для решения линейных алгебраических уравнений для функции Грина. Это дает возможность проводить расчёты для кластеров, содержащих более 800 атомов, не привлекая вычислительной мощности суперкомпьютеров.

Стоит отметить, что в работе не ставилась задача проведения так называемых ab initio расчётов. Одной из целей работы было, стартуя от

потенциалов свободных нейтральных атомов, с помощью введения полуэмпирических параметров построить единый потенциал, позволяющий дать описание всей имеющейся спектроскопической информации. В частности, было исследовано влияние f–атомных резонансов, имеющих место при рассеянии электронов атомами металлов, на формирование К- спектров циркония в $BaZrO_3$ и $PbZrO_3$. Был проведен анализ-интерпретация предкраевых особенностей спектров поглощения, а также изучено влияние искажений геометрии на тонкую структуру рентгеновских К-спектров поглощения циркония.

3.5.2. Построение кластерного потенциала

Стоит обратить более пристальное внимание на проблему конструирования кристаллического потенциала в МТ приближении. Для его первопринципного построения необходимо решить две задачи: правильно описать перераспределение электронной плотности при объединении атомов в многоатомную систему и правильно записать выражение для обменно-корреляционного вклада в потенциал, предназначенного для расчета характеристик свободных электронных состояний.

Во многих работах, посвященных расчетам XANES спектров, ставится задача как можно более точного определения первопринципного потенциала. Однако, на сегодняшний день эта проблема ещё далека от решения. На практике проведение самосогласованных расчётов при конструировании кристаллического потенциала очень сложно, поскольку подобные исследования требуют больших вычислительных ресурсов, вследствие чего ограничивается количество атомов, потенциалы которых можно включить в построение общего кристаллического потенциала, для которого происходит самосогласование. Не стоит забывать, что, проводя такие расчёты, мы не уходим от проблемы учёта не-muffin-tin эффектов,

которые зачастую сильнее сказываются на тонкой структуре спектров поглощения, чем потенциальные поправки. В конечном итоге, в XANES расчетах ключевую роль играют сдвиги фаз электронных волн при их рассеянии потенциалами ионов, в частности, правильные относительные энергетические положения атомных резонансов различных рассеивателей.

В то же время возможен и другой подход к построению МТ потенциала. Подход, который мы называем полуэмпирическим, основан на предположении о том, что потенциал внутри атомных сфер должен сравнительно слабо отличаться от потенциалов соответствующих свободных атомов. Можно приближенно считать, что потенциал внутри каждой атомной сферы равен потенциалу свободного атома плюс постоянная энергетическая добавка. Эти добавки ищутся с тем расчетом, чтобы правильно описать совокупность спектров для объектов с родственным типом химической связи. При этом разумными считаются сравнительно малые добавки, не превышающие 0,5 Ry. Если мы конструируем единый потенциал для описания спектроскопической информации для нескольких родственных соединений и получаем хорошее согласие с экспериментальными спектрами поглощения, то мы можем себе позволить говорить об адекватности модели построения полуэмпирического потенциала.

Учитывая, что мы все равно находим полуэмпирический потенциал, оказывается не особенно принципиальной задача точного введения обменно-корреляционного вклада в полный МТ потенциал. Достаточно воспользоваться сравнительно простой формой этого вклада, например, X_α приближением и учесть, что мы строим потенциал для описания не занятых, а свободных электронных состояний.

Более подробно метод конструирования потенциала в данном полуэмпирическом приближении описан в работах [47,76]. Расчет атомного потенциала производится в локальном X_α приближении по электронной

плотности соответствующего свободного атома, найденной по пронрамме Германа-Скиллмана [77]. При расчете электронных плотностей занятых состояний обменный параметр α берется равным его значению по Шварцу (~0.74) [78]. Поскольку мы рассчитываем потенциал для фотоэлектронов, выбиваемых при ионизации в область свободных электронных состояний кристалла, мы используем уменьшенное, по сравнению со Шварцевским, значение обменного параметра: $\alpha = 0.6$ для потенциалов атомов циркония, кислорода, свинца и $\alpha = 0.43$ для атома бария. Отметим, что в ранее проведенных нами расчетах спектров для титаната бария брались те же самые параметры потенциала, что и описанные выше, которые привели к очень хорошему согласию экспериментальных и теоретических спектров. Уменьшение параметра α связано с тем, что для занятых состояний X_α потенциал содержит два слагаемых: первое моделирует непосредственно обменный потенциал, а второе сокращает кулоновское самодействие для электронов на занятых уровнях. Понятно, что для свободных электронных состояний самодействие отсутствует. Это приводит к тому, что при переходе от занятых электронных состояний к свободным коэффициент α должен быть уменьшен.

Электронные конфигурации атомов в кластере, исключая поглощающий атом, считаются совпадающими с электронными конфигурациями нейтральных свободных атомов в основном состоянии. Потенциал ионизированного атома строится с учетом образования дырки на К-уровне и сверхатомной экранировки потенциала этой дырки в модели неполной экранировки. В случае рассматриваемых ионно-ковалентных кристаллов экранирующий заряд, как показывают многочисленные сопоставления с экспериментом, меньше, чем целый заряд электрона и увеличение заселенности валентной 3d оболочки атома циркония составило 0.8 электрона. За пределами кластера потенциал считается

равным МТ-нулю, т. е. мы пренебрегаем электронными волнами, отраженными от областей кристалла, лежащих за пределами выделенного кластера.

3.6. Расчет и интерпретация К-спектров поглощения циркония в $BaZrO_3$ и $PbZrO_3$

С использованием метода расчета, описанного в предыдущем разделе, были проведены количественные исследования К спектров поглощения атомов циркония в кристаллах цирконатов свинца и бария. При проведении исследований были использованы одинаковые кластерные потенциалы при расчетах всех спектров поглощения в каждом кристалле и потенциалы, построенные по идентичным правилам для расчётов спектров поглощения в различных кристаллах. Во всех исследованных случаях было достигнуто достаточно хорошее согласие с экспериментом. Было проведено систематическое исследование зависимости спектров поглощения от параметров кластерного потенциала и структурных параметров кристаллов, что позволило выявить механизмы формирования элементов тонкой околопороговой структуры спектров.

3.6.1. К-спектры поглощения Zr в $BaZrO_3$

Важным шагом при расчетах методом полного многократного рассеяния является выбор минимального числа атомов в кластере, учитываемых в расчете, а также числа парциальных фаз рассеяния электронной волны на атомах каждого типа, достаточных для корректного воспроизведения всех деталей спектра. Для проверки сходимости спектра от размера кластера были проведены расчеты для кластеров, содержащих 51, 245 и 915 атомов. Как видно из рисунка 26 большая часть особенностей спектра появляется уже в кластере из 51 атома. При увеличении числа учитываемых рассеивателей до 245 атомов заметно изменяется

предкраевая область спектра в интервале энергий фотоэлектрона 10-20 эВ, заметно увеличивается интенсивность пика при энергии 30 эВ и перестраивается особенности спектра, наблюдаемые в интервале энергий 40-50 эВ. Увеличение размера кластера до 915 атомов не приводит к значительным изменениям рассчитываемого спектра, и поэтому все последующие расчеты для K-XANES $BaZrO_3$ проводились для кластера, состоящего из 245 атомов (за исключением случая, когда исследуется зависимость от размера кластера для других параметров расчета, что оговорено отдельно).

Число фаз рассеяния, которое учитывается для каждого атома, также существенно влияет на форму теоретических спектров поглощения, рассчитанных методом многократного рассеяния. Было получено, что для корректного воспроизведения особенностей спектра необходимо учитывать парциальные фазы рассеяния вплоть до l=2 для атомов O и l=3 для атомов Zr и Ba.

На рисунке 27 показано, что в расчетах без учета f- фазы рассеяния электронов на атомах Zr (соответствующей угловому моменту l=3) происходит расщепление особенности B на подпеки B1 и B2 и перераспределение интенсивности на максимум B2, что приводит к тому, что спектр поглощения, рассчитанный с учетом уширения за счет ширины остовной вакансии и конечной длины свободного пробега фотоэлектрона, имеет второй максимум, сдвинутый на 6 эВ в сторону более высоких энергий. Интенсивность пика A также немного возрастает, однако его энергетическое положение остается неизменным. Изменение максимального углового момента, учитываемого для атомов Ba (l=2), приводит к расщеплению максимума A на два подпика A1 и A2. В этом случае интенсивность пика A на спектрах, рассчитанных с учетом уширяющих факторов, уменьшается, а соответствующая широкая особенность оказывается сдвинутой в низкоэнергетическую область.

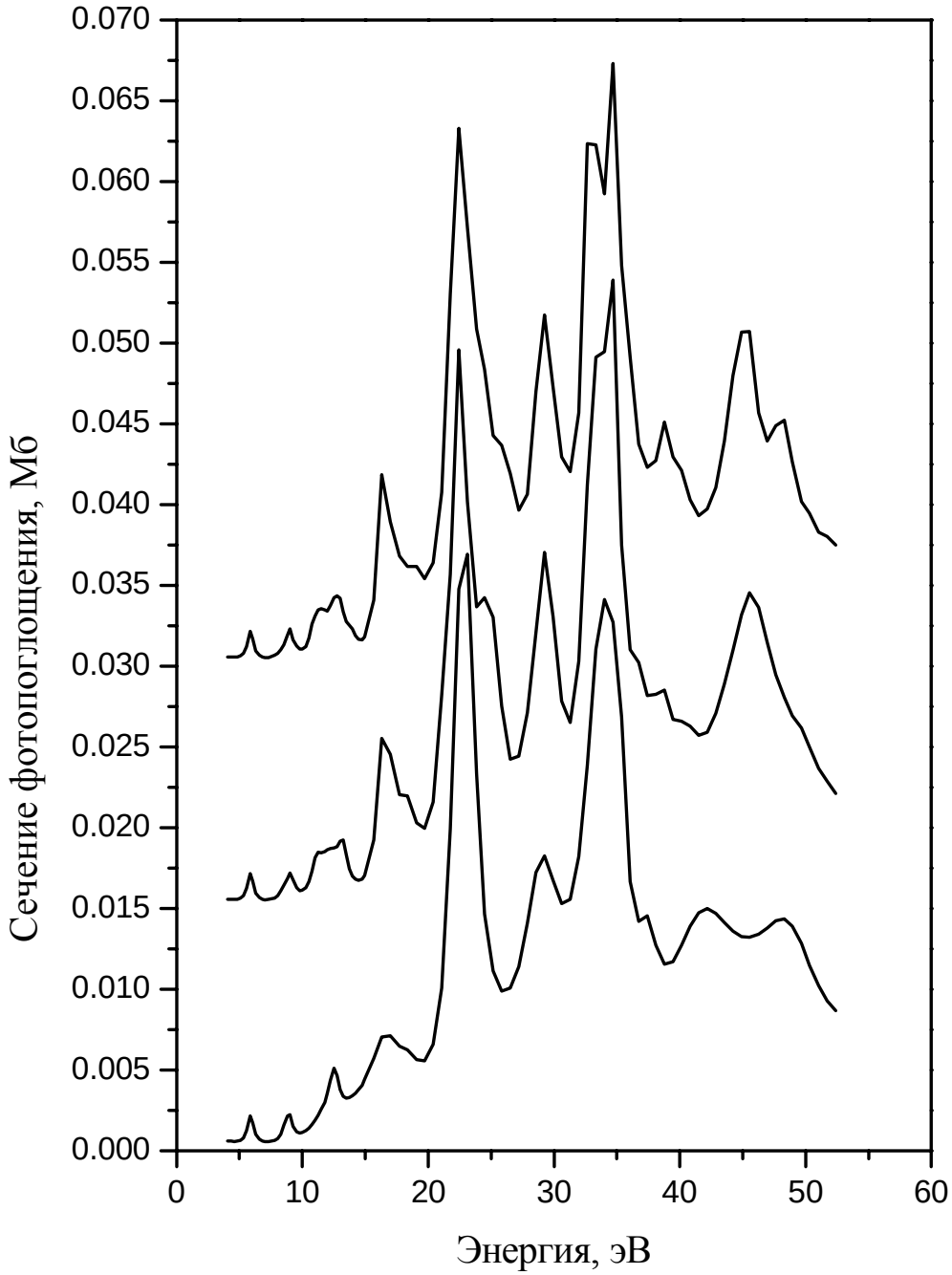

Рис. 26. Теоретические K- спектры поглощения атомов Zr в кристалле $BaZrO_3$, рассчитанные для кластеров, содержащих 51 (внизу), 245 (посредине) и 915 (вверху) атомов. Расчеты проведены без учета размазки спектров за счет конечного времени жизни остовной дырки и фотоэлектрона.

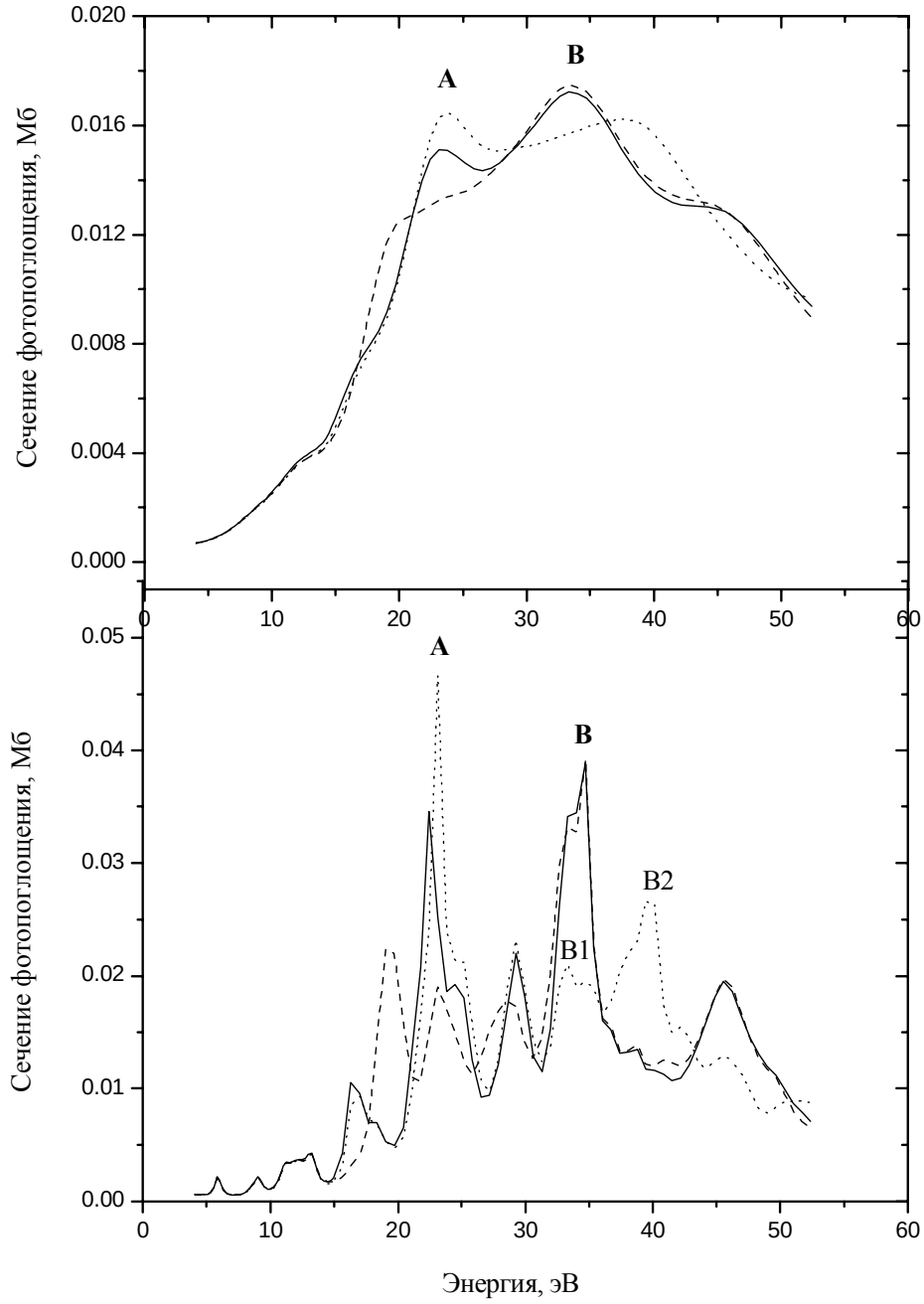

Рис. 27. Расчетные К- спектры поглощения атомов Zr в кристалле $BaZrO_3$, полученные с учетом размазки спектра (вверху) и без нее (внизу). Сплошной линией показаны спектры, рассчитанные с учетом фаз рассеяния вплоть до l=3 для атомов Ba и l=3 для Zr, прерывистой - до l=2 для Ba и l=3 для Zr, пунктиром - до l=3 для Ba и l=2 для Zr.

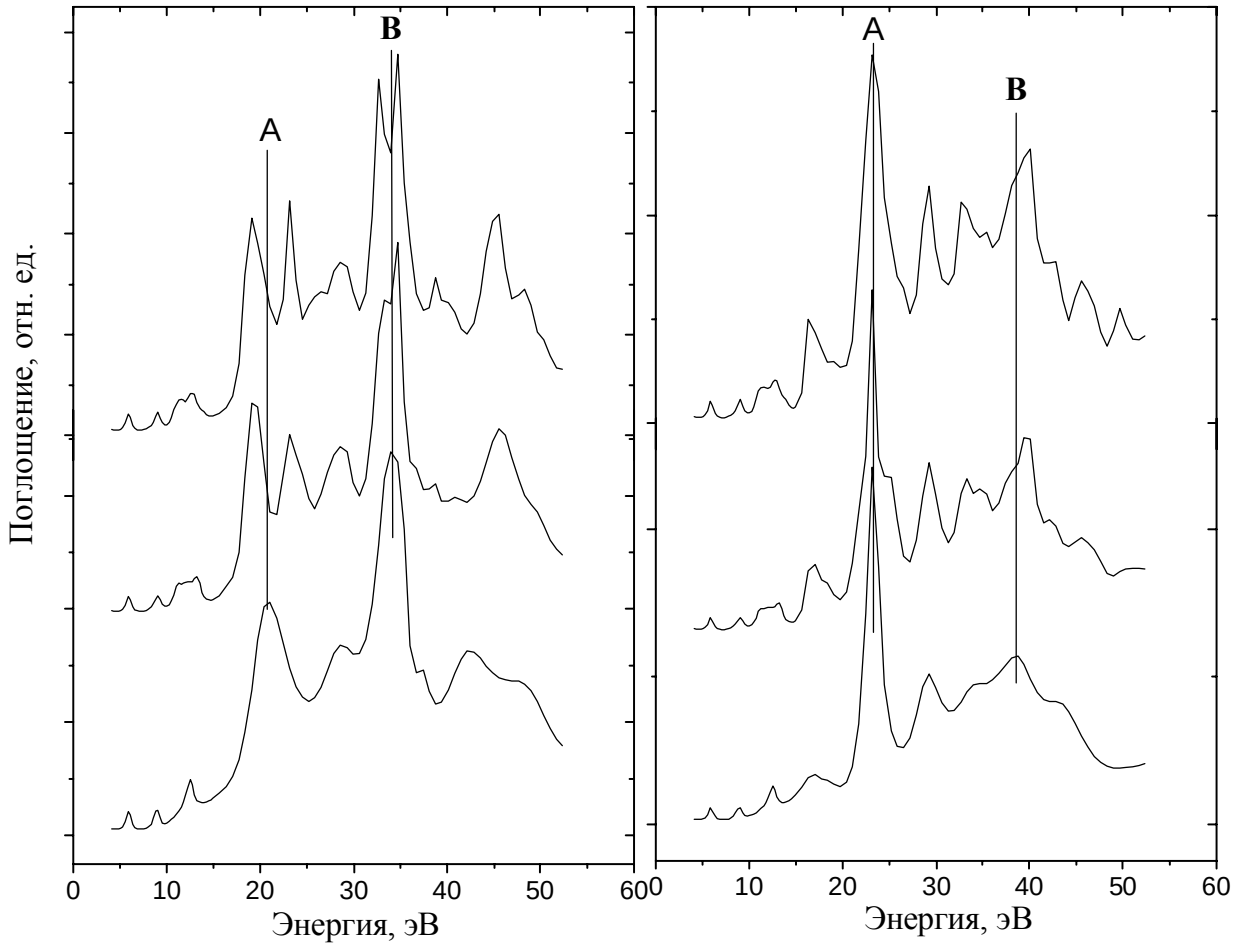

Рис. 28. Расчетные К- спектры поглощения атомов Zr в кристалле $BaZrO_3$, полученные с учетом фаз рассеяния вплоть до l=2 для атомов Ba и l=3 для Zr (слева) и l=3 для атомов Ba и l=2 для Zr (справа). Показаны расчеты для кластеров, содержащих 51 атом (внизу), 245 атомов (посередине) и 915 атомов (вверху).

Для более детального исследования влияния на спектры учитываемых парциальных фаз рассеяния были проведены расчеты спектров без учета f- фаз рассеяния атомами Zr или Ba для кластеров различного размера. Как видно из рис. 28, при увеличении размера кластера пик A расщепляется на два в спектрах, рассчитанных без учета f-фаз рассеяния электронов атомами Ba, тогда как при их учете наблюдается один яркий максимум. Таким образом, можно заключить, что расщепление

яркого пика A в спектрах $BaZrO_3$ подавлено за счет отталкивания Zr p-состояний, формирующих главный край в К-спектре поглощения атомов Zr, от резонансных 4f состояний атомов Ba. Аналогичный анализ, проведенный для расчетов с максимальным моментом l=2 для Zr показывает, что при увеличении размера кластера происходит лишь небольшое перераспределение интенсивностей особенностей в области B, тогда как в расчетах с учетом f- фазы рассеяния постоянно имеется интенсивная ярко выраженная особенность при энергии порядка 40 эВ.

На рисунке 29 показано сравнение теоретического и экспериментального K- спектров поглощения атомов Zr в $BaZrO_3$. Как видно, получено хорошее согласие с экспериментом. Имеется лишь небольшое расхождение в энергетическом положении пика B, который расположен несколько ниже в теории.

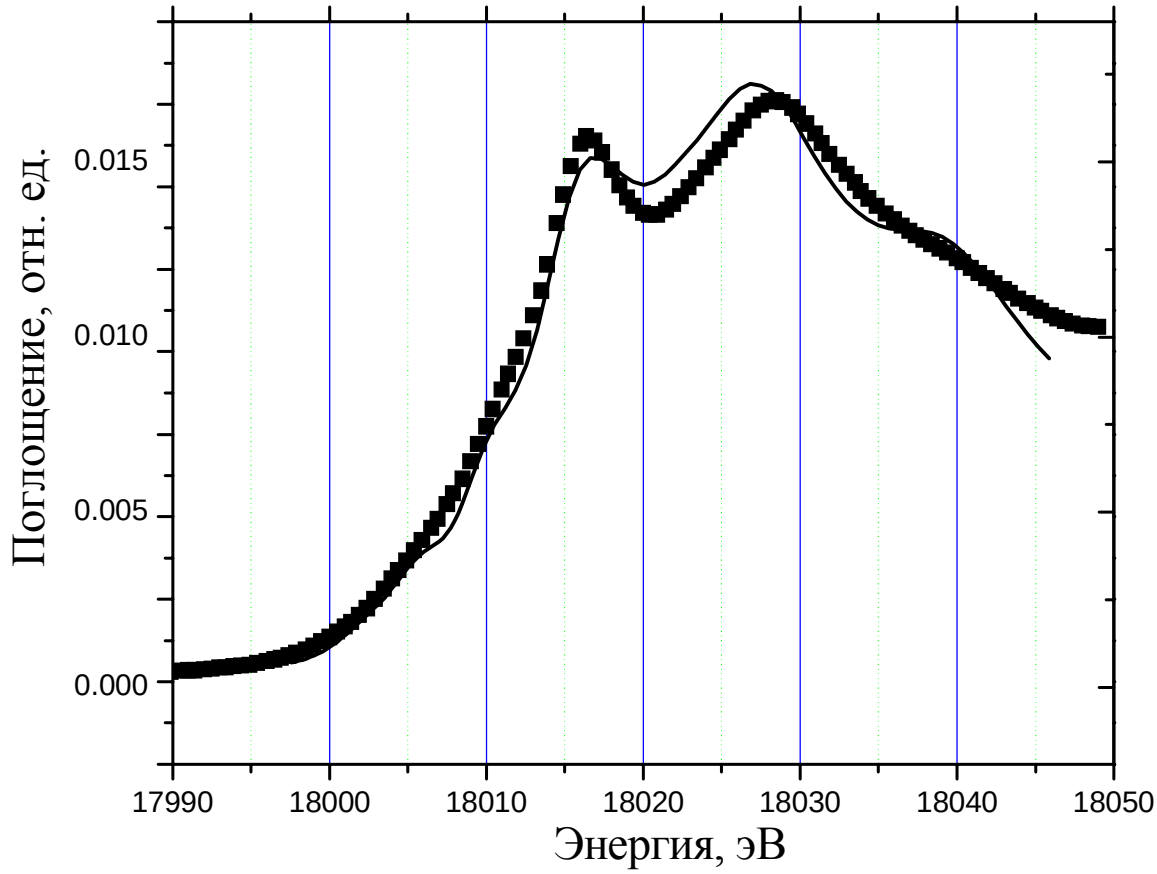

Рис. 29. Экспериментальный (квадратики) и теоретический (сплошная линия) K- спектры поглощения атомов Zr в кристалле $BaZrO_3$.

Обратим внимание на предкраевую область спектра. Из-за большой ширины остовного уровня циркония, как отмечалось выше, в экспериментальном спектре не видны тонкие особенности спектра в этой области. Но выполненные расчеты позволяют исследовать эту область без учета влияния большой ширины 1s уровня. На рис. 30 представлены дипольные и квадрупольные вклады в предкраевую тонкую структуру. Расчеты проводились для кубической структуры со смещенным поглощающим атомом Zr на 0.1 Å из центра ZrO_6 октаэдра вдоль главной диагонали куба.

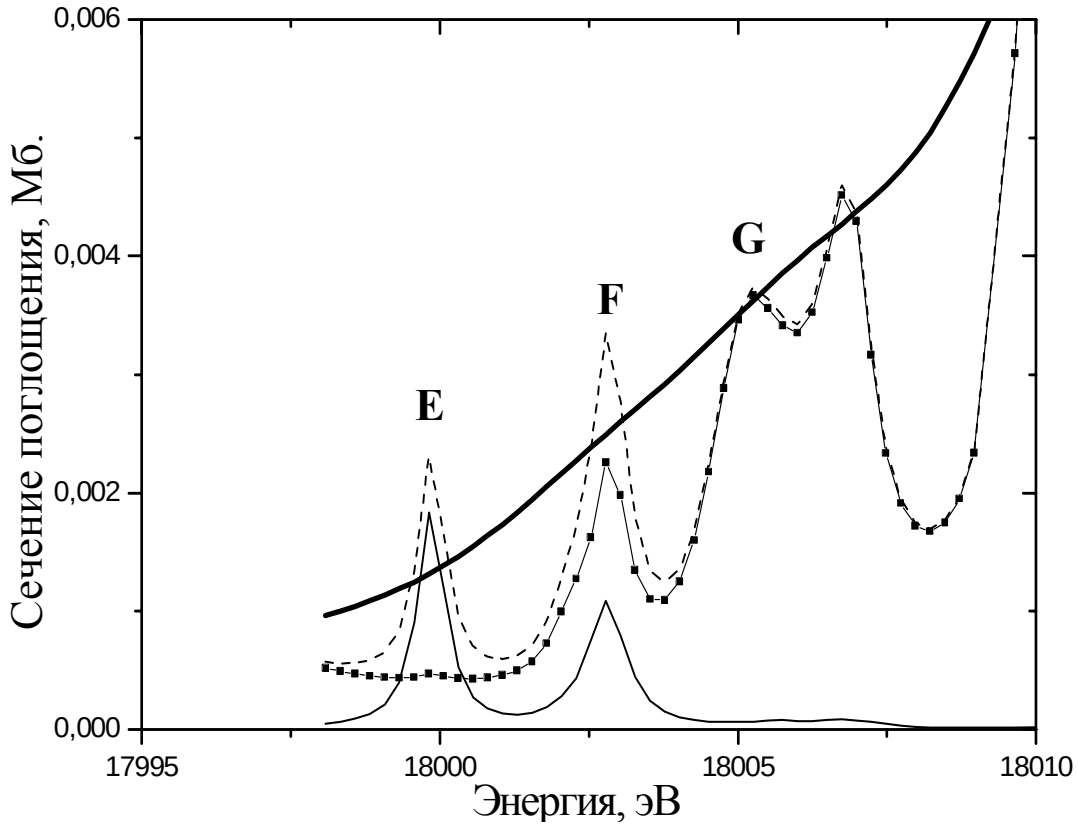

Рис. 30. Расчетные спектры поглощения, полученные с учетом дипольных и квадрупольных переходов (прерывистая линия), только дипольные переходы (сплошная линия с точками) и только квадрупольные (сплошная линия). Спектр, рассчитанный с учетом размазки на ширину остовной дырки, показан жирной сплошной линией.

Наблюдаемые в этом случае особенности спектра обусловлены переходами электронов на состояния, лежащие непосредственно у дна полосы проводимости. О таких состояниях, которые с точки зрения метода сильной связи можно считать формирующимися из Zr 4d, Ba 5d атомных орбиталей (АО), мы будем говорить ниже как о предкраевых. Стоит отметить, что для цирконатов интенсивность квадрупольных вкладов сравнима с интенсивностью дипольных вкладов.

- ✓ Пик E обусловлен квадрупольным переходом 1s электронов поглощающего Zr на t_{2g}-молекулярную орбиталь ZrO_6 октаэдра, содержащего ионизируемый атом. Как было отмечено в работе [47], дипольный переход такого типа в кристаллах со структурой перовскита подавлен, несмотря на то, что атом находится в нецентросимметричном положении.
- ✓ Пик F имеет вклад, связанный с переходами 1s электронов поглощающего атома циркония на e_g-молекулярную орбиталь ZrO_6 октаэдра, содержащего ионизируемый атом. Эта орбиталь сдвинута вниз по шкале энергий относительно орбитали основного состояния ZrO_6 октаэдра e_g симметрии примерно на 3 эВ под влиянием поля экранированной 1s дырки. Дипольный переход на это состояние возможен благодаря нецентросимметричной позиции атома циркония в кислородном октаэдре. Это и есть эффект p-d смешивания, о котором говорилось в разделе об анализе экспериментальных данных. Интенсивность такой предкраевой особенности, как было показано в работе [47], зависит от величины среднеквадратичного смещения атома циркония из центра ZrO_6 октаэдра. Другой дипольно разрешенный вклад от переходов 1s электронов поглощающего атома на 4d молекулярные орбитали (МО) основного состояния соседних ZrO_6 октаэдров t_{2g} симметрии в кристаллах со структурой перовскита подавлен (следует подчеркнуть, что такие переходы являются

переходами на уровни атомов, соседних с ионизируемыми). Во избежание недоразумений отметим, что величина расщепления 4d уровня атома циркония на e_g и t_{2g} составляющие (e_g - t_{2g} расщепление), которое происходит под влиянием взаимодействия Zr 4d оболочки с окружающими атомами кислорода, практически равна сдвигу Zr 4d уровня под влиянием поля экранированной 1s дырки. Вследствие этого энергия Zr 4d состояния t_{2g} симметрии для невозбужденных атомов циркония в решетке почти равна энергии 4d состояния e_g симметрии для ионизированного атома циркония, содержащего экранированную 1s дырку. Другим механизмом, также приводящим к возникновению этого пика являются квадрупольные переходы Zr 1s электронов на 4d состояния ионизируемого атома циркония e_g симметрии.

- ✓ Особенность G обусловлена переходами 1s электронов поглощающих атомов в полосу основного состояния кристалла, построенную из 4d состояний атомов циркония e_g симметрии. Пик, сдвинутый немного вверх по энергии относительно особенности G, вызван дипольным переходом 1s электронов поглощающего атома в полосу, построенную из 5d МО атомов Ba в основном состоянии.

Несмотря на то, что вследствие большой ширины остовной вакансии предкраевые особенности выражены в спектрах слабо, эта область спектров является наиболее чувствительной к смещениям поглощающего атома из центросимметричной позиции, происходящих, в частности, вследствие тепловых колебаний атомов. Как видно из рисунка 31, смещение атома Zr на 0.1 Å в направлении [111] приводит к небольшому увеличению поглощения при энергиях фотона 18003 эВ. Кроме того, наблюдается небольшой сдвиг всего спектра при энергиях, превышающих 18030 эВ. Для того, чтобы более детально проанализировать чувствительность предкраевой структуры к смещениям атома Zr, на рисунке 32 в увеличенном масштабе приведена зависимость предкраевой

области спектра от величины смещений атома циркония из центросимметричного положения в октаэдре. Также показана разность между теоретическими спектрами для структур со смещениями поглощающего атома и расчетом в кубической неискаженной решетке.

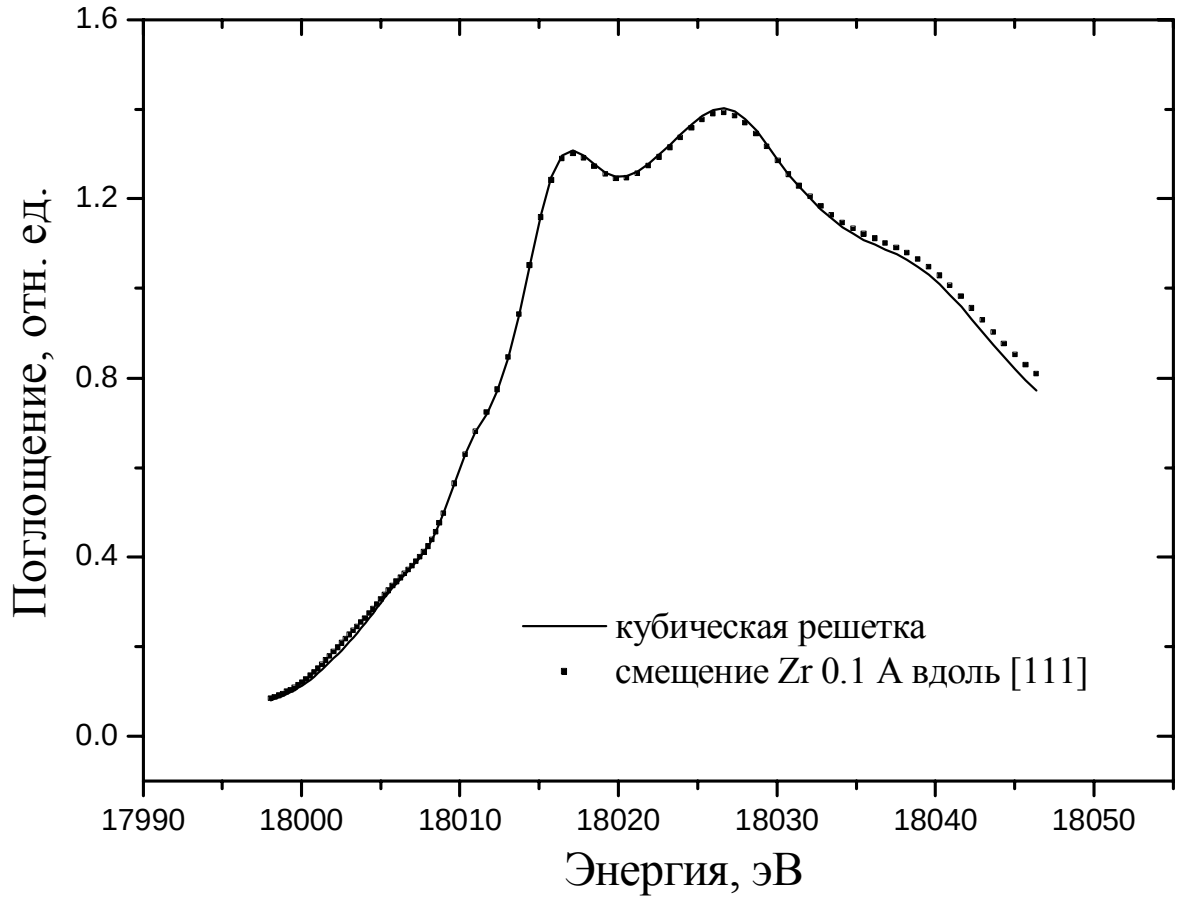

Рис. 31. Расчетные К- спектры поглощения атома Zr в кристалле $BaZrO_3$, полученные для идеальной кубической структуры (сплошная линия) и структуры со смещением поглощающего атома в направлении [111] на 0.1 Å (пунктир).

Как видно, заметные изменения спектра наблюдаются в диапазоне энергий 18000-18006 эВ. Эта область соответствует окрестности пика B, показанного на рисунке 30, который вызван смешиванием p и d состояний поглощающего металла. Таким образом, высокая чувствительность этой особенности к смещениям металла из центросимметричной позиции

позволяет использовать ее для оценки таких изменений структуры, анализируя разности спектров атомов циркония в предкраевой области.

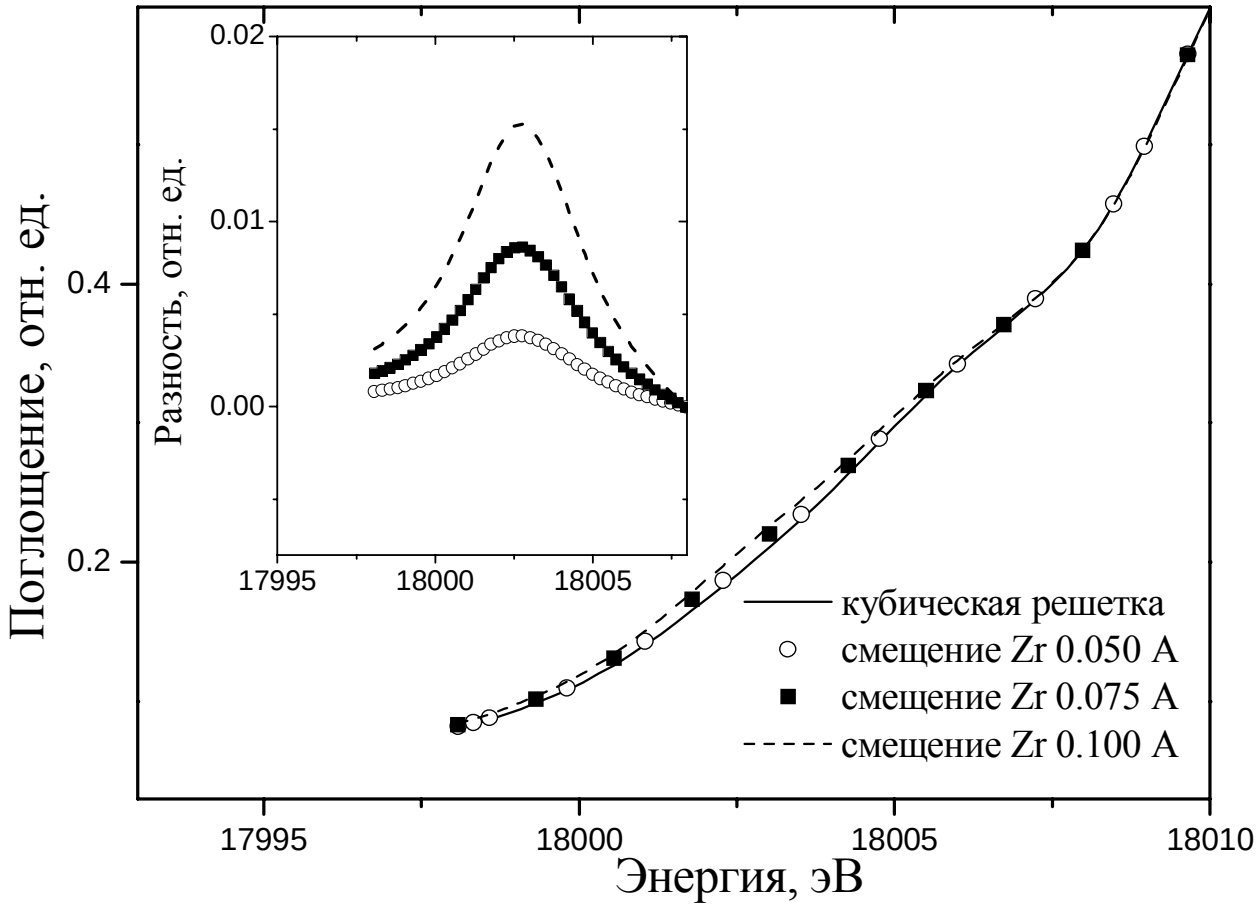

Рис. 32. Расчетные предкраевые структуры в К- спектры поглощения атомов Zr в кристалле $BaZrO_3$, полученные для идеальной кубической структуры (сплошная линия) и структуры со смещением поглощающего атома в направлении [111] на 0.05 Å (кружки), на 0.075 Å (квадратики) и на 0.1 Å (прерывистая линия). На вставке показаны в увеличенном масштабе разности между спектрами, рассчитанными с учетом искажений, и спектром, соответствующим кубической фазе.

Как видно на вставке в рисунок 32, разности между спектрами,

рассчитанными для различных смещений атомов Zr, и экспериментально полученными спектрами (см. вставка в рис. 24) имеют один и тот же порядок величины. Рост интенсивности предкрая обусловлен в данном случае увеличением амплитуд колебаний атомов с ростом температуры.

3.6.2. К-спектры поглощения Zr в $PbZrO_3$

Аналогично тому, как это было сделано в предыдущем разделе для кристалла $BaZrO_3$, для кристалла $PbZrO_3$ также был проведен анализ сходимости спектра в зависимости от размера кластера и числа учитываемых фаз рассеяния для каждого атома. Зависимость от размера кластера оказалась полностью аналогичной случаю $BaZrO_3$ и поэтому в последующих расчетах использовался кластер, содержащий 245 атомов для кубической фазы и 292 для орторомбической фазы $PbZrO_3$. Фаза рассеяния с l=3 для атома Pb не оказывает столь существенного влияния на спектр поглощения как соответствующая фаза Ba. Что касается f - фазы рассеяния на атоме Zr, то, как видно из рисунка 33, ее учет также приводит к резкому увеличению интенсивности пика C, перестройке спектра в области максимума D и небольшому сдвигу особенности A. Более наглядно перестройки резонансов, формирующих спектр поглощения, видны на кривых, рассчитанных без учета уширяющих спектр факторов: конечной длины свободного пробега фотоэлектронов, ширины остовной вакансии (в данном случае этот фактор является доминирующим, особенно в предкраевой области рентгеновского спектра поглощения) и энергетического разрешения экспериментальной аппаратуры.

На рисунке 34 показано сравнение теоретического и экспериментального K- спектров поглощения атомов Zr в $PbZrO_3$. Как видно, имеет место хорошее согласие расчета с экспериментом. Имеется лишь некоторое расхождение в интенсивности «плеча» A, расположенного

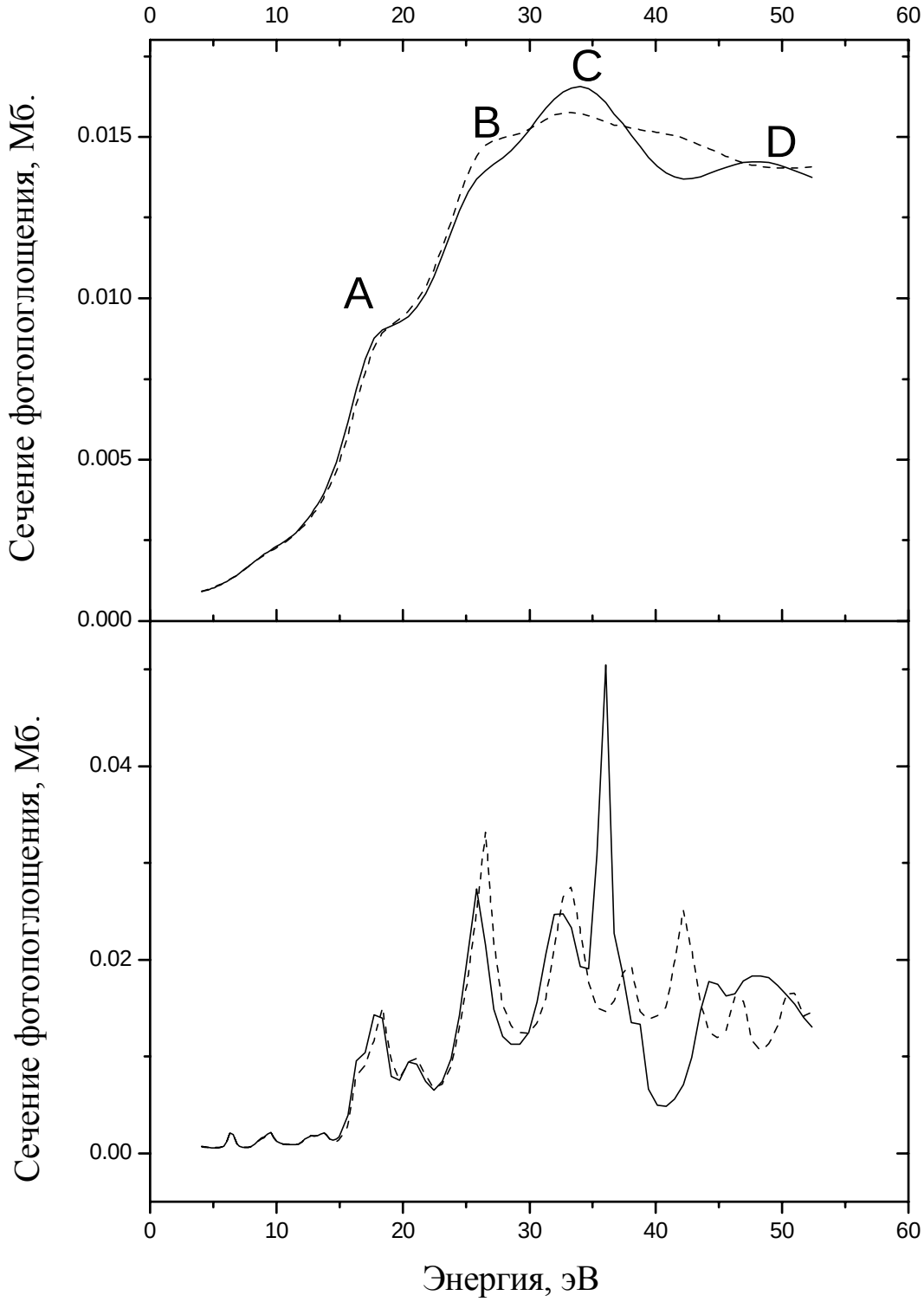

Рис. 33. Расчетные К- спектры поглощения атомов Zr в $PbZrO_3$, полученные с учетом размазки спектра (вверху) и без нее (внизу). Сплошной линией показаны спектры, рассчитанные с учетом парциальных фаз рассеяния вплоть до l=3 для Zr, прерывистой - до l=2 для Zr.

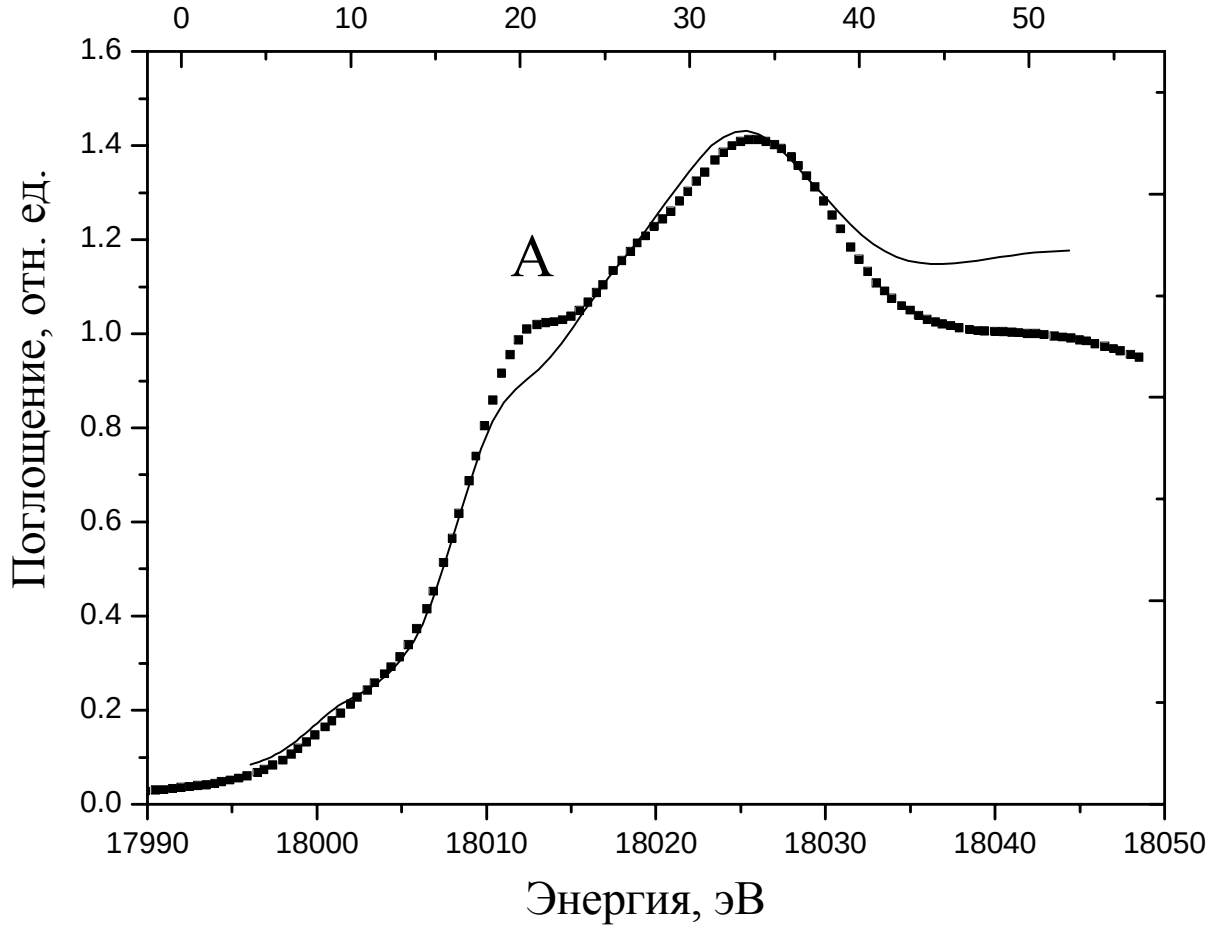

Рис. 34. Экспериментальный (квадратики) и расчетный (сплошная линия) К- спектры поглощения атомов Zr в $PbZrO_3$.

на крае поглощения. Как будет показано ниже, это плечо оказывается чувствительным к изменению локальной геометрии. Теоретический спектр рассчитан для ромбической структуры, предложенной Ямасаки [79] при комнатной температуре. Эта структура показана на рис. 35.

Расчёты спектров поглощения атомов циркония в кристалле $PbZrO_3$, выполненные в приближении идеальной перовскитной решетки, а также с учётом ее ромбэдрических искажений вдоль главной диагонали дали плохое согласие теории с экспериментом, поэтому исследования этого кристалла велись, учитывая реальную структуру кристалла, имеющего решетку ромбической симметрии.

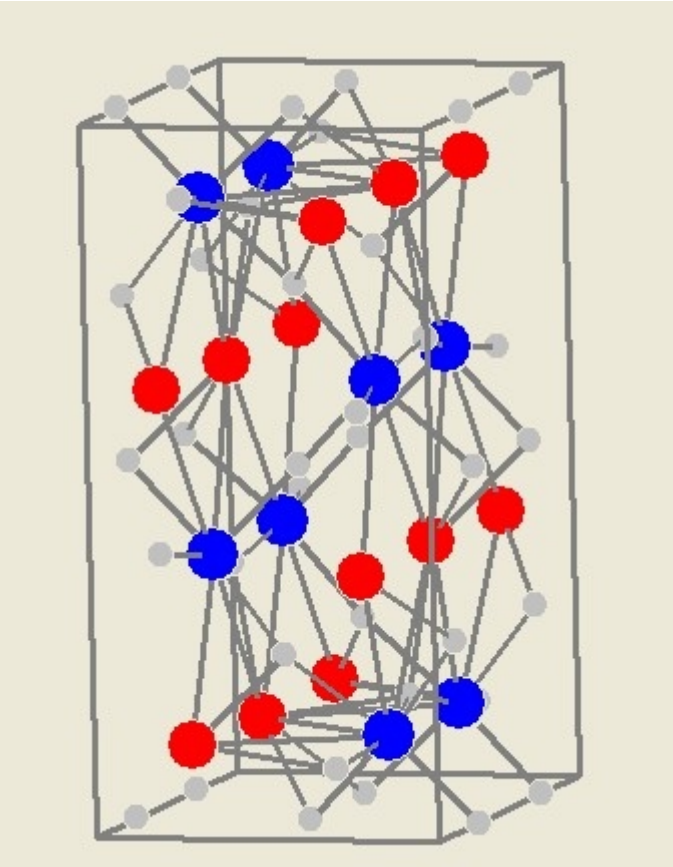

Рис. 35. Структура цирконата свинца в орторомбической фазе, предложенная Ямасаки [79]. Синие кружки- атомы циркония, красные – свинца, серые маленькие кружки – атомы кислорода.

Для исследования влияния искажений локальной атомной структуры на K- спектры рентгеновского поглощения атомов Zr были проведены расчеты для двух типов перестройки локального окружения: смещений поглощающего атома из центросимметричной позиции и искажений всей решетки орторомбического типа, предсказанных рентгеноструктурными методами как сопровождающие переход в низкотемпературную фазу. Как видно из рисунка 36, смещение поглощающего атома в направлении [111] влияет на спектр вблизи пиков P и C. Чувствительность предкраевого пика обусловлена эффектом смешивания состояний поглощающего атома p- и d- симметрии и аналогична той, которая наблюдалась для спектра поглощения $BaZrO_3$.

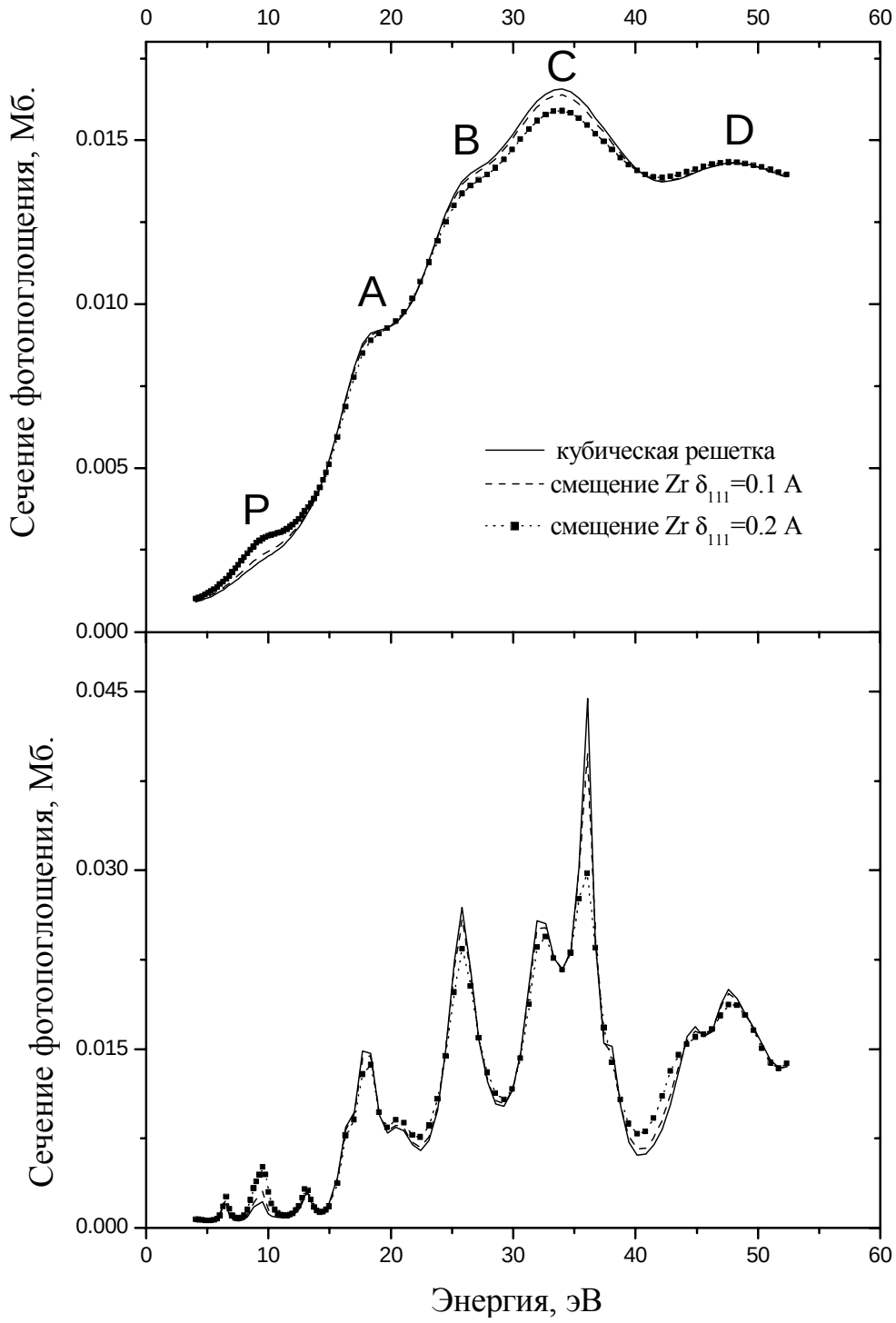

Рис. 36. Расчетные К- спектры поглощения атомов Zr в $PbZrO_3$, полученные с учетом размазки спектра (вверху) и без нее (внизу). Сплошная линия соответствует идеальной кубической решетке, прерывистая - кубической решетке со смещенным на 0.1 Å в направлении [111] поглощающим атомом, пунктир с квадратиками - то же, но со смещением 0.2 Å.

Как видно на спектрах, рассчитанных без учета уширяющих факторов, даже при нулевых смещениях пик при энергии 9 эВ имеет заметную интенсивность, что обусловлено квадрупольной компонентой, вносящей вклад в этой области. Тем не менее, уже при смещениях на 0.1 Å интенсивность пика возрастает более чем в 2 раза. Эффект от возрастания интенсивности этой особенности ясно виден и на спектре, рассчитанном с учетом ширины остовной вакансии, сильно сглаживающей все особенности. Чувствительность максимума C объяснить более сложно, так как он формируется за счет интерференции сложных путей многократного рассеяния. Отметим также, что максимум A практически не изменяется при смещениях поглощающего атома, но изменяется при других искажениях решетки, рассмотренных далее.

Из рис. 37 видно, что в спектрах поглощения, рассчитанных для двух орторомбических структур, полученных методом рентгеноструктурного анализа в [79,80], интенсивность пика A существенно больше, чем в спектрах, рассчитанных для кубической решетки. Как видно из сравнения спектров, рассчитанных без учета уширяющих спектр факторов, такой рост интенсивности связан только со сдвигом формирующего A резонанса на 2 эВ в сторону более высоких энергий. Пики B и D в теоретических спектрах, напротив, более выражены в кубической структуре. Их форма существенно различна для спектров, рассчитанных для кубической и орторомбической структур без учета энергетического уширения. Из приведенного сравнения ясно видно, что в противоположность смещениям поглощающего атома Zr в направлении [111], рассмотренным выше, к которым чувствителен, главным образом, только предкраевой пик, к орторомбическим искажениям структуры чувствительны пики A, B и D спектра рентгеновского поглощения. Это позволяет использовать их чувствительность для оценки искажений локальной атомной структуры вокруг атомов Zr, сопровождающих фазовые переходы.

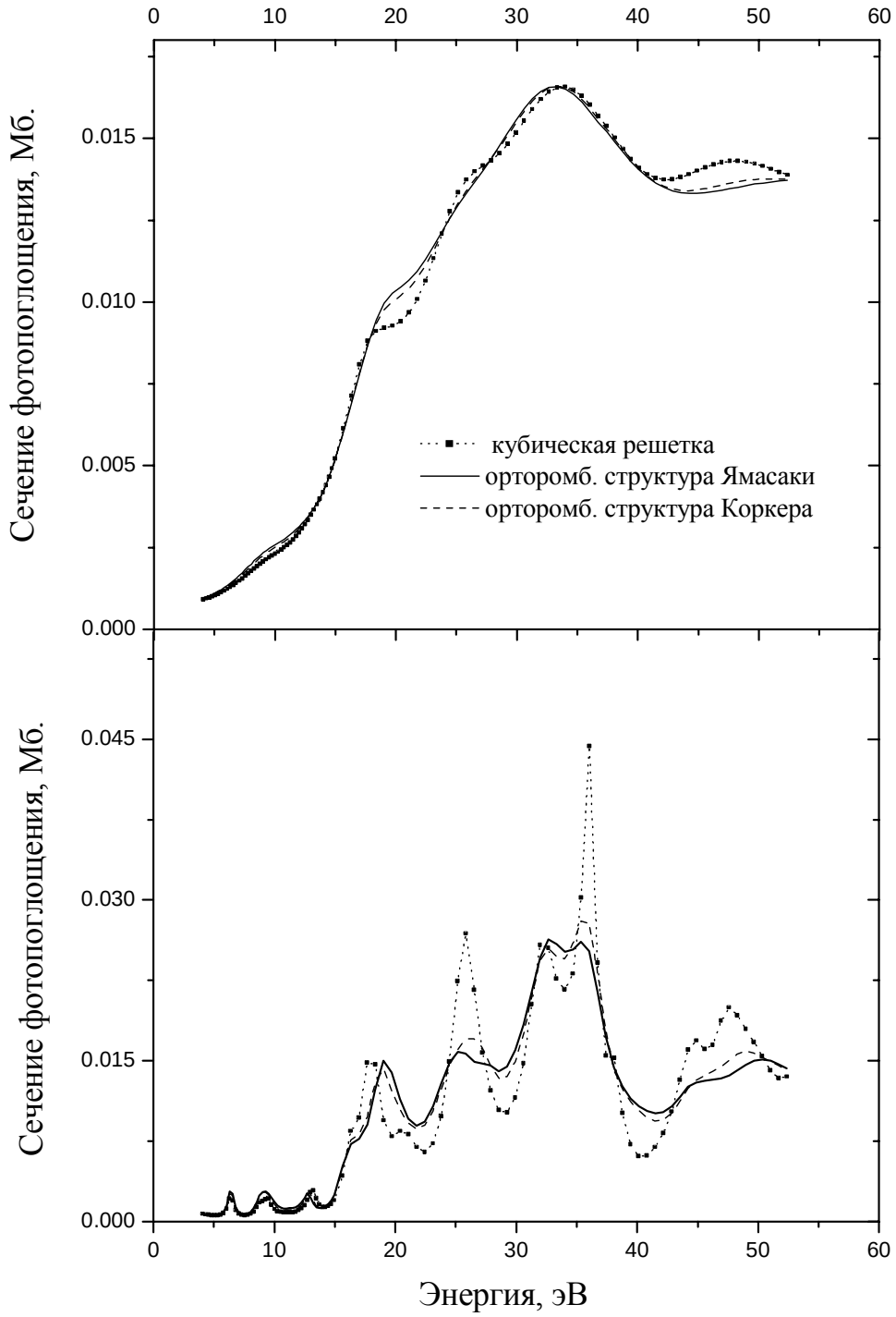

Рис. 37. Расчетные К- спектры поглощения атомов Zr в $PbZrO_3$, полученные с учетом размазки спектра (вверху) и без нее (внизу). Линия, отмеченная квадратиками, соответствует идеальной кубической решетке, сплошная линия - ромбической структуре предложенной в [79], а прерывистая - ромбической структуре из [80].

Таким образом, видно, что спектры, рассчитанные для кубической решётки и решётки с ромбоэдрическими искажениями, связанными со смещениями атома циркония вдоль главной диагонали куба, имеют похожую спектральную форму, и существенные отличия между этими спектрами наблюдаются только в предкраевой области. На главный край Zr K-спектра поглощения в кристалле $PbZrO_3$ сильное влияние оказывают искажения решетки, свойственные ромбической структуре, причём эти искажения влияют на спектр гораздо сильнее при одинаковых абсолютных смещениях атомов, чем искажения, обусловленные простым выходом Zr из центросимметричной позиции.

Также стоит отметить, что различия в экспериментальных спектрах (см. рис. 25) в низкотемпературной (комнатная температура и 100 °C) и в высокотемпературной (300°C и 500°C) фазах, гораздо меньше наблюдаемых в расчетах на рис. 37 при сравнении спектров с ромбической и кубической решетками. Это может быть свидетельством сохранения локальных искажений, свойственных ромбической фазе, в кубической фазе.

В работе Теслика [81] была исследована локальная низкотемпературная и высокотемпературная фазы цирконата свинца методом импульсной нейтронной дифракции (Pulsed Neutron Diffraction). Было получено, что в высокотемпературной параэлектрической фазе имеют место сильные локальные динамические искажения кубической решетки, что согласуется с нашими результатами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В кристалле магнетита основной вклад в интенсивность спектральной зависимости резонансного рассеяния вносит анизотропия тензора атомной амплитуды рассеяния в дипольном приближении, связанная с различной ориентацией локального окружения рассеивающего атома (ATS эффект). Искажения структуры, сопровождающие фазовый переход, и изменения заряда вследствие зарядового упорядочения, оказывают малое влияние одного и того же порядка на амплитуду тензора резонансного рассеяния, которое, тем не менее, может приводить к появлению или сильному изменению формы некоторых рефлексов. Рефлексы: (-110), (-510), (-441), (-401), (-445), (-554) оказывается сильно чувствительными к перестройке локальной электронной структуры; рефлексы (-443/2), (-445/2), (-331/2), (-333/2) зависят как от модификации локального атомного окружения железа, так и изменению зарядовой конфигурации ионов железа в октаэдрических позициях.
2. Метод резонансного рассеяния позволяет количественно оценить зарядовую диспропорцию ионов железа в октаэдрических позициях в низкотемпературной фазе в магнетите. Для рефлексов резонансного рассеяния, чувствительных к зарядовому упорядочению, основной вклад в интенсивность вносит эффект, связанный с различной зарядовой конфигурацией ионов железа $Fe_{1,2}^{2.5\pm\delta_{1,2}}$ и $Fe_{3,4}^{2.5\mp\delta_{3,4}}$, находящихся в четырех неэквивалентных октаэдрических позициях условно обозначенных Fe_i, i=1..4. Зарядовая диспропорция ионов железа в позициях $Fe_{1,2}$ и $Fe_{4,3}$ различна, не коррелирует и равна $\delta_{1,2}$=0.12±0.025 и $\delta_{3,4}$=0.10±0.06, соответственно.

3. Установлено, что модели зарядового упорядочения, удовлетворяющие критерию Андерсена, систематически дают достаточно плохое количественное согласие расчетных и экспериментальных спектров и, напротив, модель зарядового упорядочения Райта, не удовлетворяющая этому критерию, приводит к хорошему согласию этих спектров.
4. Протестированы все известные модели структуры низкотемпературной фазы магнетита на рефлексах, не чувствительных к зарядовому упорядочению. Полученно, что наилучшее согласие всей серии спектров с экспериментом дает структура Райта.
5. Развит метод определения параметров электронной структуры на основе минимизации расхождения, выполненной одновременно для серии экспериментальных и расчетных спектральных зависимостей рефлексов резонансного рассеяния.
6. Получены экспериментальные данные для рефлексов резонансного рассеяния в кристалле магнетита вблизи К-края железа и спектров рентгеновского поглощения К-края циркония в цирконатах свинца и бария.
7. Установлено, что интенсивность предкраевой структуры экспериментальных спектров поглощения для кристалла BaZrO3 растет с увеличением температуры, что согласуется с предположением о гармонической динамике кристаллической решетки в этом кристалле.
8. Получено, что интенсивность предкраевой структуры экспериментальных спектров поглощения для кристалла $PbZrO_3$ практически не меняется с ростом температуры и остается одинаковой в кубической и орторомбической фазах, что свидетельствует в пользу описания изменения локальной геометрии в

рамках n-позиционной или сферической модели.

9. Для кристалла $BaZrO_3$ расщепление пика на главном крае К-спектра поглощения атомов Zr подавлено за счет отталкивания их *p*-состояний от резонансных 4*f* –состояний атомов Ba, а в кристалле $PbZrO_3$ фаза *f*-рассеяния фотоэлектронов атомами свинца не оказывает столь существенного влияния на спектр поглощения;
10. Получено, что различия между экспериментальными спектрами рентгеновского поглощения в низкотемпературной (ромбическая структура) и в высокотемпературной (кубическая) фазах, гораздо меньше, чем в теоретических расчетах для ромбической и кубической геометрий. Это свидетельствует о сохранении локальных искажений кристаллической решетки ромбического типа в кубической фазе, носящих, скорее всего динамический характер.

CONCLUSION

Au commencement de cette thèse, la structure de Fe_3O_4 à basse température était inconnue. Le groupe d'espace était supposé être Cc, mais sans structure affinée dans ce groupe d'espace. Trois structures atomiques ont été résolues dans les groupes d'espace orthorhombiques: Pmca, $Pmc2_1$. L'existence de l'ordre de charge dans la magnétite à basse température était discutée par la communauté scientifique.

Pour résoudre ces questions nous avons suivi la stratégie suivante:

- environ 50 réflexions de diffraction résonante ont été mesurées sur la ligne «XMAS» à l'ESRF;
- les calculs *ab initio* basés sur la diffusion multiple et la méthode des différences finies (FDMNES) ont été effectués;
- une méthode d'optimisation des valeurs de charges en analysant toutes les réflexions simultanément a été développée.

Cependant, bien que le sujet paraisse "physique du solide", l'essentiel du travail réside davantage autour de la compréhension et du calcul quantitatif de l'interaction rayon X - matière autour des seuils d'absorption. En particulier, nous avons étudié l'influence relative des termes reliés aux distorsions géométriques, de charges, d'abaissement de symétrie sur l'amplitude de diffraction résonante et sur les spectres d'absorption X; nous avons décrit les facteurs de structures sous forme tensorielle. Tout ce travail a été effectué pour comprendre la nature de la formation des réflexions résonantes et des spectres d'absorption X et afin d'interpréter correctement les données expérimentales.

Pendant le travail sur se sujet nous sommes tombés sur des difficultés d'ordre expérimentales. La première est que les spectres mesurés sont fortement influencés par l'auto-absorption. Pour corriger cet effet la technique habituelle consiste à mesurer simultanément la fluorescence de l'échantillon et ainsi de corriger le spectre mesuré. Dans notre cas cette méthode n'a pas donné de bons résultats. Il restait toujours un effet d'absorption même après la correction. Nous

avons utilisé alors une autre méthode consistant à diviser la mesure brute par l'intensité d'une réflexion de Bragg très intense pour laquelle la contribution anomale est facile calculer, puis à remultiplier par l'intensité simulée de cette réflexion.

La deuxième difficulté expérimentale a été la présence de macles. Par une étude en fonction des angles azimutaux, il a pu être constaté que l'intensité absolue des réflexions en été fortement affectée, ce paramètre devenant inaccessible, par contre et heureusement la forme des spectres n'était pas modifiée. C'est grace à ceci que l'optimisation des paramètres de la structure électronique a été possible en optimisant simultanément toutes les formes des spectres.

Finalement l'ensemble de ce travail nous a conduit à un résultat tout à fait important sur les possibilités de notre méthode en plus de l'évaluation quantitative de l'ordre de charge dans la magnétite.

Ainsi les résultats obtenus ont les deux importances, celle de la méthodologie et celle concernant les résultats physiques:

- développement de la méthode pour chercher les paramètres optimaux en utilisant une grande quantité de réflexions simultanément,
- obtention d'informations quantitatives (valeurs de charges, directions et valeurs moyennes de déplacements des atomes) en diffraction résonante,
- confirmation de l'existence de l'ordre de charge et évaluation quantitative : $Fe^{2.5\pm\delta}$ $\delta_{max}=0.12$ $\delta_{min}=0.04$

Plusieurs explorations futures sont possibles. La détermination de la structure basse température est importante pour disposer d'informations précises sur la surstructure réelle dans la magnétite. Il reste une grande incertitude sur les charges ($\delta_{3,4}= 0.10\pm 0.06$ électrons) pour deux positions parmi les six positions non équivalentes des fers. Ceci résulte du fait que la structure réelle n'est pas parfaitement connue et que les modèles d'ordre de charge associés doivent être encore plus fins. Effectivement dans la maille Cc les sites se décomposent en 16 sites non équivalents et on peut s'attendre à une modification plus fine du

schéma de l'ordre de charge dans la surstructure de la magnétite.

En ce qui concerne les zirconates $BaZrO_3$ et $PbZrO_3$, l'étude en fonction de la température des spectres d'absorption X de ces composés montre pour tous les systèmes un effet structural.

L'analyse du pré-seuil a donné:

- Indépendance du pré-seuil en fonction de la température dans les spectres de Zr pour PbZrO3. C'est-à-dire que le modèle «déplacement» est non valide à basse température.
- Par contre pour $BaZrO_3$ l'intensité du pré-pic augmente quand la température monte. Cependant $BaZrO_3$ ne subit pas de transitions de phases et les modifications dans cette région des spectres sont dues aux déplacements thermaux qui augmentent avec la température.

Les calculs de XANES ont montré que des distorsions locales dans $PbZrO_3$ se conservent dans la phase cubique (500°C). L'accord des mesures expérimentales avec la théorie pour $BaZrO_3$ et $PbZrO_3$ permet de conforter l'image obtenue.

L'ensemble de ce travail nous a conduit à proposer une interprétation de transition structurale ferroélectrique dans $PbZrO_3$ en terme de changement de structure locale atomique d'environnement du zirconium. Dans le cadre du modèle «sphérique» proposé, l'atome de zirconium se déplace à partir du centre de l'octaèdre et se trouve après la transition de phase sur une petite sphère autour de la position d'origine. On pourrait dire que atome de zirconium «se déplace» à la surface de cette sphère pendant la transition de phase. La position moyenne, intégrée dans le temps, centre de cette sphère coïncide avec le centre de l'octaèdre. La distribution du zirconium peut être assez compliquée et modifiée avec les changements de température. Le modèle «sphérique» est plus général que les modèles «n-positions».

Ce travail a donc contribué de façon importante à la compréhension de l'ordre

de charge dans la magnétite et à la nature géométrique des transitions de phase dans les pérovskites. Nous espérons qu'il participe à inciter la communauté scientifique à poursuivre les investigations dans ce domaine.

Résultats obtenus mis sous forme de liste:

- La diffraction résonante permet d'estimer quantitativement la disproportion des charges portées par les atomes de fer des sites octaédriques dans la magnétite à basse température. Il faut noter qu'il y a des réflexions sensibles à l'ordre de charge et d'autres pas sensibles.
- Les réflexions (-110), (-510), (-441), (-401), (-445), (-554) sont très sensibles à l'ordre de charge.
- Les réflexions (-443/2), (-445/2), (-331/2), (-333/2) sont sensibles aux structures locales géométrique et électronique.
- Les réflexions (-442), (-553), (-447/2), (-449/2) ne sont pas sensibles à la structure locale électronique.
- Les modèles d'ordre de charge de Zuo qui satisfont au critère d'Andersen ne sont pas valides pour interpréter (simuler) correctement les données expérimentales de diffraction résonante.
- La structure cristallographique proposée par Wright et collaborateurs donne un meilleur accord entre l'expérience et la théorie pour les réflexions non sensibles à l'ordre de charge, en comparaisons aux structures proposées par Iizumi, Zuo et collaborateurs.
- La dynamique de distorsion thermique des atomes zirconium dans $BaZrO_3$ est harmonique: les déplacements augmentent avec la température. Ce résultat se base sur l'analyse du pré-seuil des spectres expérimentaux d'absorption X au seuil du zirconium et sur des calculs *ab initio*. La pic du pré-seuil qui correspond au carré moyen de déplacement du zirconium dans l'octaèdre, s'agrandit avec l'augmentation de la température.

- Il y a une modification de la structure locale atomique dans $PbZrO_3$ pendant la transition de phase. Elle est décrite par les modèles «sphérique» ou «n-position».
- Les distorsions locales orthorhombiques se conservent dans $PbZrO_3$ pendant la transition de phase. Ces distorsions sont dynamiques.

Enfin, la résolution de certains des paramètres électroniques et géométriques, à l'aide d'expérience faites à l'ESRF analysée à l'aide de programmes de simulation les plus récents, apporte une contribution significative à la compréhension de ces matériaux, mais aussi à la technique spectroscopique elle-même.

BIBLIOGRAPHIE

ЛИТЕРАТУРА

1. Coey J.M.D., Berkowitz A.E., Balcells L., Putris F.F., Parker F.T. Magnetoresistance of magnetite // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 72, - P. 734.
2. Verwey, E.J.W. Electronic conduction of magnetite (Fe3O4) and its transition point at low temperature // Nature. – 1939. - Vol. 144, - P. 327-328.
3. Garcia J., Subias G. The Verwey transition – a new perspective // J. Phys.: Condens. Matt. – 2004. – Vol. 16, - P. 145-178.
4. Novak P., Štěpánková H., Englich J., Kohout J., Brabers V.A.M. NMR in magnetite below and around the Verwey transition // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61, - P. 1256 - 1260.
5. Mizoguchi M. Charge and Orbital Ordering Structure of Fe_3O_4 in the Low-Temperature Phase as Deduced from NMR Study // J. Phys. Soc. Jpn – 2001. – Vol. 70, - P. 2333 - 2344.
6. Berry F. J., Skinner S., Thomas M.F. ^{57}Fe Mossbauer spectroscopic examination of a single crystal of Fe_3O_4 // J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – Vol. 10, - P. 215 - 220.
7. Templeton D., Templeton L. Polarized x-ray absorption and double refraction in vanadil bisacetylacetonate // Acta. Cryst. A. – 1980. – Vol. 36, - P. 237 - 241.
8. Беляков В.А., Дмитриенко В.Е. Поляризационные явления в рентгеновской оптике // Успехи физических наук. – 1989. Т. 158. - №4. – С. 679.
9. Dmitienko V.E. Anisotropy of x-ray susceptibility and Bragg reflections in cubic crystals // Acta. Cryst. A. – 1984. – Vol. 40, - P. 89 - 95.
10. Radaelli P. G., Cox D. E., Marezio M., Cheong S-W. Charge, orbital, and magnetic ordering in $La_{0.5}$ $Ca_{0.5}$ MnO_3 // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 55, - P. 3015 - 3023.

11. Mori S., Chen C.H., Cheong S.-W. Pairing of charge-ordered stripes in (La,Ca)MnO_3 // Nature. – 1998. - Vol. 392, - P. 473-476.
12. Bragg W.H. The structure of magnetite and the spinels // Nature. – 1915. - Vol. 95, - P. 561.
13. Rooksby H.P., Willis B.T.M. The low-temperature crystal structure of magnetite // Acta. Cryst. – 1953. – Vol. 6, - P. 565 - 566.
14. Smiltens J. The Growing of Single Crystals of Magnetite // J. Chem. Phys. – 1952. – Vol. 20, - P. 990 - 994.
15. Bickford L.R., Jr. Ferromagnetic Resonance Absorption in Magnetite Single Crystals // Phys. Rev. – 1950. – Vol. 78, - P. 449 - 457.
16. Calhoun B.A. Magnetic and Electric Properties of Magnetite at Low Temperatures // Phys. Rev. – 1954. – Vol. 94, - P. 1577 - 1585.
17. Abrahams S.C., Calhoun B.A. The low-temperature transition in magnetite // Acta. Cryst. – 1953. – Vol. 6, - P. 105 - 106.
18. Hamilton W.C. Neutron Diffraction Investigation of the 119 K Transition in Magnetite // Phys. Rev. – 1958. – Vol. 110, - P. 1050 - 1057.
19. Ito A., Ôno K., Ishikawa Y. A Study of the Low Temperature Transition in Magnetite // J. Phys. Soc. Jpn. – 1963. – Vol. 18, - P. 1465 - 1473.
20. Yamada T., Suzuki K., Chikazumi S. Electron microscopy of orthorhombic phase in magnetite // Appl. Phys. Lett. – 1968. – Vol. 13, - P. 172 - 174.
21. Shirane G., Chikazumi S., Akimitsu J., Chiba K., Matsui M., Fujii Y. Neutron Scattering from Low-Temperature Phase of Magnetite // J. Phys. Soc. Jpn – 1975. – Vol. 39, - P. 949 – 957.
22. Yoshida J., Iida S. X-Ray Diffraction Study on the Low Temperature Phase of Magnetite // J. Phys. Soc. Jpn. – 1977. – Vol. 42, - P. 230 – 237.
23. Iizumi M., Shirane G. Crystal symmetry of the low temperature phase of magnetite // Solid State Commun. 1975. – Vol. 17, - P. 433 - 436.
24. Yoshida J., Iida S. X-Ray Study of the Phase Transition in Magnetite // J. Phys. Soc. Jpn. – 1979. – Vol. 47, - P. 1627 – 1633.

25. Zuo J.M., Spence J.C.H., Petuskey W. Charge ordering in magnetite at low temperatures // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 42, - P. 8451 - 8464.
26. Iizumi M., Koetzle T. F., Shirane G., Chikazumi S., Matsui M., Todo S. Structure of magnetite (Fe_3O4) below the Verwey transition temperature // Acta. Cryst. B – 1982. – Vol. 38, - P. 2121 - 2133.
27. Wright J.P., Attfield J.P., Radaelli P.G. Long range charge ordering in magnetite below the Verwey transition // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 87, - P. 266401.
28. Woodward P. M., Cox D.E., Moshopoulou E., Sleight A.W. Structural studies of charge disproportionation and magnetic order in $CaFeO_3$ // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62, - P. 844 - 855.
29. Karen P., Woodward P.M., Lindén J., Vogt T., Studer A., Fischer P. Verwey transition in mixed-valence $TbBaFe_2O_5$: Two attempts to order charges // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 64, - P. 214405.
30. Mizoguchi M. NMR Study of the Low Temperature Phase of Fe_3O_4. II. Electron Ordering Analysis // J. Phys. Soc. Jpn. – 1978. – Vol. 44, - P. 1512 – 1520.
31. Anderson P.W. Ordering and antiferromagnetism in ferrites // Phys. Rev. – 1956. – Vol. 102, - P. 1008.
32. Cullen J. R., Callen E. Band Theory of Multiple Ordering and the Metal-Semiconductor Transition in Magnetite // Phys. Rev. Lett. – 1971. – Vol. 26, - P. 236 - 238.
33. Mott N.F. Metal-Insulator Transitions // Philos. Mag. B – 1980. – Vol. 42, - P. 327.
34. García J., Subías G., Proietti M.G., Blasco J., Renevier H., Hodeau J.L., Joly Y. Absence of charge ordering below the Verwey transition temperature in magnetite // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 63, - P. 054110.

35. Westre T.E., Kennepohl P., DeWitt J. G., Hedman B., Hodgson K.O., Solomon E.I. A multiplet analysis of Fe K-edge 1s→3d pre-edge features of Iron complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – Vol. 119, - P. 6297 - 6314.
36. Grush M.M., Cristou G., Hamalainen K., Cramer S.P. Site-selective XANES and EXAFS: a demonstration with manganese mixtures and mixed-valence complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – Vol. 117, - P. 5895 - 5896.
37. Glatzel P., Jacquamet L., Bergmann U., de Groot F.M.F, Cramer S.P. Site-selective EXAFS in mixed-valence compounds using high-resolution fluorescence detection: a study of Iron in Prussian blue // Inorg. Chem. – 2002. – Vol. 41, - P. 3121 - 3127.
38. Grenier S., Toader A., Lorenzo J.E., Joly Y., Grenier B., Ravy S., Regnault L.P., Renevier H., Henry J.Y., Jegoudez J., Revcolevschi A. X-ray anomalous scattering investigations on the charge order in α'-NaV_2O_5 // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65, - P. 180101.
39. Gibbs D., Moncton D.E., D'Amico K.L. Magnetic x-ray scattering studies of the rare-earth metal holmium // J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 57, - P. 3619-3622.
40. Dmitienko V.E., Ovchinnikova E.N., Ishida K. X-ray spectroscopy of thermally distorted electronic states in crystals // Pis'ma Zh. Exp. Teor., Fiz. – 1999. – Vol. 69, - P. 885.
41. Dmitienko V.E., Ovchinnikova E.N. Resonant X-ray diffraction: `forbidden' Bragg reflections induced by thermal vibrations and point defects // Acta. Cryst. A. – 2000. – Vol. 56, - P. 340 - 347.
42. Renevier H., Joly Y., García J., Subías G., Proietti M.G., Hodeau J.L., Blasco J. Diffraction anomalous fine structure of forbidden Bragg reflections: charge localization and structure of the octahedral site in magnetite // J. Synchrotron. Rad. – 2001. – Vol. 8, - P. 390 - 392.
43. Дмитриенко В.Е., Овчинникова Е.Н. Резонансная дифракция рентгеновского излучения в кристаллах: новый метод исследования

структуры и свойств материалов // Кристаллография. – 2003. Т. 48. - №6. – С. S1-S19.

44. Hedin L., Lundqvist S. Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids // Solid State Physics. – 1969. – Vol. 23, - P. 23.
45. Jeng H .T. Guo G.Y., Huang D.L. Charge-orbital ordering and Verwey thansition in magnetite// Phys. Rev. Lett. –2004. –Vol. 93, -P. 156403
46. Leonov I., Yareshko A.N., Antonov V.N., Korotin M.A., Anisimov V.I. Charge and orbital order in Fe_3O_4// Phys. Rev. Lett. –2004. –Vol. 93, -P. 146404
47. Vedrinskii R.V., Kraizman V.L., Novakovich A.A., Demekhin Ph.V., Urazhdin S.V. Pre-edge fine structure of the 3d atom K x-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals // J. of Phys.: Condens. Matter. - 1998. - Vol. 10, - P. 9561-9580.
48. Wu Z.Y., Natoli C.R., Marcelli A., Paris E., Seifert F., Zhang J., Liu T. Symmetry role on the preedge X-ray absorption fine structure at the metal K edge // J. Synchrotron Rad. - 2001. - Vol. 8, - P. 215-217.
49. Westre T. E., Kennepohl P., DeWitt J. G., Hedman B., Hodgson K.O., Solomon E. I. A multiplet analysis of Fe K-edge 1s→3d pre-edge features of iron complexes // J. Am. Chem. Soc. - 1997. - Vol. 119, - P. 6297-6314.
50. De Groot F. M. F. and Vogel J. Fundamentals of x-ray absorption and dichroism: the multiplet approach / Hippert F., Geissler E.,.Hodeau J.-L, Lelièvre-Berna E., Regnard J.-R.- Springer, 2005.
51. Ravel B. and Stern E. A. Temperature and Polarization Dependent XANES Measurements on Single Crystal $PbTiO_3$ // J. Phys IV. – 1997. – Vol. 7, - P. C2-1223.

52. Ravel B., Stern E. A., Yacobi Y., Dogan F. Lead Titanate is not a Classic Case of a Displacive Ferroelectric Phase Transition // Japan. J. Appl. Phys. Suppl. – 1993. – Vol. 32-2, - P. 782.

53. Ravel B. and Stern E. A. Local disorder and near edge structure in titanate perovskites // Physica B. – 1995. – Vol. 208&209, - P. 316 – 318.

54. Shuvaeva V. A., Yanagi K, Yagi K., Sakaue K., Terauchi H. Polarized XAFS study of the atomic displacements and phase transitions in $KNb0_3$ // J. Synchrotron Radiat. – 1999. – Vol. 6, - P. 367 – 369.

55. Shuvaeva V. A., Azuma Y., Yagi K., Sakaue K., Terauchi H. Polarized XAFS study of high-temperature phases of $NaNbO_3$ // J. Synchrotron Radiat. – 2001. – Vol. 8, - P. 833 – 835.

56. Jona F., Shirane G., Mazzi F., Pepinsky R. X-Ray and Neutron Diffraction Study of Antiferroelectric Lead Zirconate // Phys. Rev. – 1951. – Vol. 105, - P. 849 – 856.

57. Roberts S. Piezoelectric Effect in Lead Zirconate // Phys. Rev. – 1951. – Vol. 81, - P. 1078.

58. Fujishita H., Hoshino S. A Study of Structural Phase Transitions in Antiferroelectric $PbZrO_3$ by Neutron Diffraction // J. Phys. Soc. Jpn. – 1984. – Vol. 53, - P. 226 – 233.

59. Whatmore R W., Glazer A. M. Structural phase transitions in lead zirconate // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1979. – Vol. 12, - P. 1505-1519.

60. Гульпо Л., Два фазовых перехода в цирконате свиеца // Физ. Тверд. Тела. – 1966 - Том 8, - С. 2469 – 2471.

61. Shirane G., Sawaguchi E, Takagi Y. Dielectric Properties of Lead Zirconate // Phys. Rev. – 1951. – Vol. 84, - P. 476 - 481.

62. Roleder K., Kugel G., Handarek J., Fontana M.D., Carabatos C., Hafid M., Kania A. Raman scattering in $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ single crystals with low Ti

content and a study of the Ti influence // J. Phys.: Condens. Matter. – 1989. - Vol. 1, - P. 2257-2268.

63. Proux O., Biquard X., Lahera E., Menthonnex J.J., Prat A., Ulrich O., Soldo Y., Trevisson P., Kapoujyan G., Perroux G., Taunier P., Grand D., Jeantet P., Deleglise M., Roux J.P., Hazemann J.L. FAME A New Beamline for XRay Absorption Investigations of VeryDiluted Systems of Environmental, Material and Biological Interests // Phys. Scr. – 2005. – Vol. 115, - P. 970.

64. Petit P. E., Guyot F., Farges F. Thermal Evolution of $BaZrO_3$ and $SrZrO_3$ Perovskites from 4 K to 773 K: an EXAFS Study at Zr-K Edge // J. Phys IV. – 1997. – Vol. 7, - P. C2-1065.

65. Comes R., Lambert M., Guinier A. The chain structure of $BaTiO_3$ and $KNbO_3$ // Solid State Commun. – 1968. – Vol. 6, - P. 715-719.

66. Joly Y. X-ray absorption near edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 63, - P. 125120 - 125129.

67. Natoli C.R., Misemer D.K., Doniach S., Kutzler F.W. First-principles calculation of x-ray absorption-edge structure in molecular clusters // Phys. Rev. A – 1980. – Vol. 22, - P. 1104 - 1108.

68. Ankudinov A.L., Rehr J.J. Relativistic calculations of spin-dependent x-ray-absorption spectra // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 56, - P. 1712 - 1716.

69. Brouder Ch., Alouani M., Bennemann K. H. Multiple-scattering theory of x-ray magnetic circular dichroism: Implementation and results for the iron *K* edge. // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, - P. 7334 - 7349.

70. Huhne T., Zecha C., Ebert H., Dederichs P.H., Zeller R. Full-potential spin-polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker method implemented and applied to bcc Fe, fcc Co, and fcc Ni. // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58, - P. 10236 - 10247.

71. Madsen G.K.H., Blaha P., Schwarz K., Sjöstedt E., Nordström L. Efficient linearization of the augmented plane-wave method. // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 64, - P. 195134.

72. Taillefumier M., Cabaret D., Flank A.M., Mauri F. X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials: Application to the K edge in diamond and α-quartz. // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66, - P. 195107.

73. Ведринский Р.В., Новакович А.А. Метод функции Грина в теории электронной структуры примесных центров в металлах. // ФММ. -1975. - Т. 39, С. 7 – 15.

74. Ведринский Р.В., Гегузин И.И. Рентгеновские спектры поглощения твердых тел. / Ведринский Р.В., Гегузин И.И. - Москва: Энергоатомиздат. -1991.– 184с.

75. Рентгеноспектральный анализ изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия / Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И., Ведринский Р.В., Крайзман В.Л., Кулипанов Г.Н., Мазалов Л.Н., Скринский А.Н., Федоров В.К., Хельмер Б.Ю., Шуваев А.Т. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. -1988. – 306 с.

76. Poumellec B., Kraizman V., Aifa Y., Cortes R., Novakovich A., Vedrinskii R. Experimental and theoretical studies of dipole and quadrupole contributions to the vanadium K-edge XANES for $VOPO_4,2H_2O$ Xerogel // Phys. Rev. B. - 1998. - Vol. 58, P. 6133-6146.

77. Herman F., Skillman S. Atomic Structure Calculation. / Englewood Cliffs. New Jersey: Prentice-Hall. – 1963.

78. Schwarz K. Optimization of the Statistical Exchange Parameter α for the Free Atoms H through Nb // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 5, - P. 2466.

79. Yamasaki K., Soejima Y., Fischer K.F. Superstructure determination of $PbZrO_3$ // Acta. Cryst. B – 1998. – Vol. 54, - P. 524 - 530.

80. Corker D.L., Glazer A.M., Dec J., Roleder K., Whatmore R. W. A re-investigation of the crystal structure of the perovskite $PbZrO_3$ by X-ray and neutron diffraction // Acta. Cryst. B – 1997. – Vol. 53, - P. 135 - 142.

81. Teslic S., Egami T. Atomic structure of $PbZrO_3$ determined by pulsed neutron diffraction // Acta. Cryst. B – 1998. – Vol. 54, - P. 750 - 765.

LISTE DES PUBLICATIONS CONCERNANT LA THESE :

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

1. Nazarenko E., Lorenzo J.E., Joly Y, Hodeau J.L., Mannix D., Marin C. Resonant X-ray diffraction studies on the charge ordering in magnetite// Phys. Rev. Lett. -2006 Vol. 97, -P. 056403
2. Vedrinskii R.V., Nazarenko E.S., Lemeshko M.P., Nassif V., Proux O., Novakovich A.A., Joly Y. Temperature dependent XAFS studies of local atomic structure of the perovskite-type zirconates// Phys. Rev. B. –2006 Vol. 73, -P. 134109
3. Joly Y., Nazarenko E., Lorenzo E. Study of charge ordering by resonant diffraction// Acta Cryst –2006 Vol. A62, -P. s66
4. Lorenzo J.E., Joly Y., Nazarenko E.,Hodeau J.L., Marin C., Mannix D. Charge ordering in magnetite// XmaS Newsletter -2004 –P. 9
5. Nazarenko E., Lorenzo J. E., Joly Y., Hodeau J. L., Mannix D., Marin C. Presence of an Ionic Charge ordering at the Verwey Transition in Fe3O4: A Resonant X-ray Diffraction Study// XX IUCr Congress, August 23-31 2005, Florence, Italy: Abstracts. –Florence 2005. –P. P.11.01.4
6. Lorenzo J.E., Joly Y., Nazarenko E. Charge Ordering as seen by RXS// International Workshop on Resonant X-ray Scattering in Electrically-ordered Systems, 12-13 February 2004, Grenoble, France. Abstracts. -P. 52
7. Nazarenko E., Joly Y., Lorenzo E., Hodeau J.-L., Mannix D., Marin C. Origin of the RXS reflections near the Iron K-edge absorption in magnetite (Fe_3O_4)// 13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure. July 9-14, 2006, Stanford USA: Abstracts. –Stanford, 2006. –P. 144

8. Vedrinskii R., Nazarenko E., Lemeshko M., Proux O., Nassif V., Novakovich A., Joly Y. Atomic-scale nature of phase transitions in perovskite-type zirconates studied by temperature dependent XAFS// 13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure. July 9-14, 2006, Stanford USA: Abstracts. –Stanford, 2006. –P. 240
9. Joly Y., Nazarenko E., Lorenzo E. Study of the electronic structure in oxides using absorption and resonant x-ray scattering// 13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure. July 9-14, 2006, Stanford USA: Abstracts. –Stanford, 2006. –P. 266