

06

Сдвиги рентгеновских K -линий марганца в наночастицах его оксидов

© А.А. Набережнов^{1,2}, А.А. Петрунин³, А.Е. Совестьнов³,
Д.А. Курдюков^{1,4}, Э.В. Фомин³, С.Б. Вахрушев^{1,2}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

³ ПИЯФ НИЦ „Курчатовский институт“, Ленинградская обл., Гатчина, Орлова роща

⁴ НИУ информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 21 июля 2015 г.

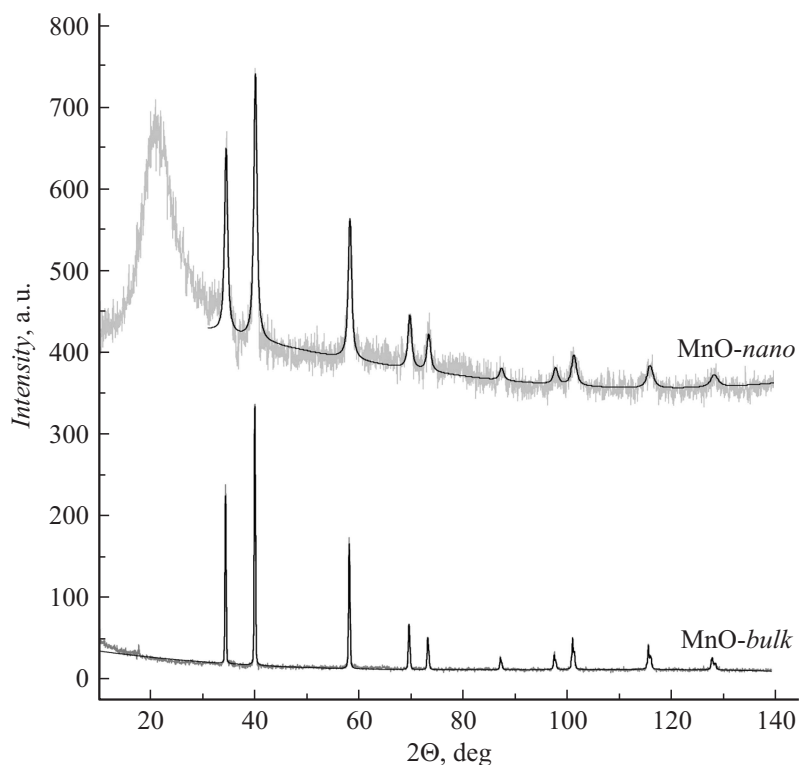
Приводятся результаты исследования сдвигов рентгеновских K -линий марганца, наблюдаемые для наночастиц оксидов MnO , Mn_3O_4 и MnO_2 (относительно соответствующих массивных материалов). Наночастицы оксидов получены с помощью непосредственного синтеза в порах боросиликатных стекол со средним диаметром пор 7(1) nm.

В ряде работ, опубликованных в последние годы, было показано, что условия искусственно ограниченной геометрии приводят к существенной трансформации макроскопических физических свойств нанокompозитных материалов в сравнении с массивными материалами. Так, например, для антиферромагнетика MnO и сегнетоэлектрика NaN_2O_2 , внедренных в пористые стекла с нанометровыми средними диаметрами каналов, наблюдалось изменение рода фазового перехода [1,2]. Экспериментальные исследования и моделирование спектров элементарных возбуждений, наблюдаемых в ультрамалых наночастицах металлов, показали, что происходит не только их уширение, но и значительное изменение констант силовой связи между атомами [3–6]. Не остались без внимания и свойства электронных подсистем наночастиц различных материалов, в первую очередь металлов. Так, например, теоретически [7] и экспериментально [8–10] показано, что для ультрамалых ($\sim 1–2$ nm) наночастиц металлов и/или структур типа „core-shell“ наблюдаются размерно-индуцированный переход „металл–диэлектрик“,

изменение плотности состояний вблизи уровня Ферми, увеличение электронного вклада в теплоемкость [11] при низких температурах, сдвиги $3d$ - и $4d$ -электронных уровней [10,12,13] и т. п.

В настоящее время реализованы различные методики, позволяющие проводить упомянутые выше исследования перестройки электронной подсистемы, но одним из эффективных остается метод измерения малых энергетических смещений рентгеновских линий с помощью кристалл-дифракционной спектроскопии [14–16]. Суть данного метода заключается в том, что малый сдвиг уровней измеряется непосредственно и в одинаковых экспериментальных условиях, а не находится как разность двух больших чисел, отвечающих измеренным энергиям рентгеновских линий для двух сравниваемых образцов. Чувствительность метода позволяет напрямую измерять величины сдвигов линий порядка $10^{-3} - 10^{-4}$ от их естественной ширины (т. е. величины ~ 1 meV) или, другими словами, $10^{-6} - 10^{-7}$ от энергии соответствующей линии рентгеновского излучения. Этот метод нашел широкое применение: так, например, с его помощью впервые был обнаружен сдвиг рентгеновских K -линий у тяжелых элементов ($z = 32 - 74$) при переходе от одного химического соединения к другому, ранее считавшийся неизмеримо малым [14]. Более того, метод дает возможность однозначно идентифицировать тип электронов, принимающих участие в химической связи, и с высокой точностью определять заселенности внешних (валентных) орбиталей атомов [16], т. е. на микроскопическом уровне исследовать электронные структуры атомов, так как именно изменение заселенности валентных состояний приводит к малому изменению энергий внутренних рентгеновских переходов данного атома.

Целью данной работы было получение информации о влиянии ограниченной геометрии на сдвиги рентгеновских K -линий марганца в оксидах и сравнение с аналогичными результатами для массивных материалов. Измерения массивных и наноструктурированных оксидов марганца проводились при комнатной температуре на кристалл-дифракционном спектрометре по Иоганну [15] в одних и тех же экспериментальных условиях. Процедура измерений и обработки подробно изложена в работе [15]. В качестве исходных матриц использовались пористые натрий-боросиликатные стекла PG7 со средним диаметром пор $7(1)$ nm. Поры в этих стеклах образуют многосвязную дендритную сквозную сеть, общая пористость использованных стекол составляла 22–25%.



Дифрактограммы для MnO в PG7 и массивного MnO. Для удобства сравнения дифрактограмма MnO в PG7 сдвинута вверх по оси ординат.

Оксиды марганца MnO, MnO₂ и Mn₃O₄ синтезировались непосредственно в порах; заполнение пор оксидами составляло порядка 30–40% от общего порового пространства. Все полученные образцы предварительно тестировались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 на излучении K_α-меди. На рисунке приведены дифрактограммы для массивного и синтезированного в порах PG7 MnO. Серые кривые на этом рисунке — экспериментальные результаты, а черными линиями для наглядности прорисованы отражения, соответствующие структуре MnO и полученные в результате подгонки. Хорошо видно, что структура оксида марганца в порах хорошо соответствует структуре массивного

Относительные сдвиги рентгеновских K -линий в массивных и наноструктурированных оксидах марганца

Образец (sample)	Репер (reference material)	$\Delta E(K_{\alpha 1})$, meV	$\Delta E(K_{\alpha 2})$, meV	$\Delta E(K_{\beta 1,3})$, meV
Mn-массив	Mn ₂ O ₃ -массив	-105.8 ± 5.1	289.7 ± 4.9	763.3 ± 7.8
MnO-массив	Mn ₂ O ₃ -массив	194.4 ± 1.6	126 ± 3.6	317 ± 4.8
Mn ₃ O ₄ -массив	Mn ₂ O ₃ -массив	40.2 ± 3.3	45.5 ± 3.7	46.6 ± 5.7
MnO ₂ -массив	Mn ₂ O ₃ -массив	-214.9 ± 4.7	-77.7 ± 4.5	-445.5 ± 4.9
MnO-нано	MnO-массив	3.4 ± 1.8	-24.0 ± 2.8	107.1 ± 6.1
Mn ₃ O ₄ -нано	Mn ₃ O ₄ -массив	-64.7 ± 4.0	7.7 ± 6.3	-80.0 ± 6.0
MnO ₂ -нано	MnO ₂ -массив	20.2 ± 7.5	7.3 ± 7.3	46.2 ± 6.1

материала. Дополнительный пик в области $2\theta \sim 20^\circ$ — это рассеяние на аморфном материале самой матрицы (аморфный SiO₂). Следует отметить, что пики для композита MnO + PG7 значительно уширены по сравнению с массивным материалом из-за размерного эффекта. Из этих результатов мы оценили размер наночастиц MnO в PG7, который составляет 10 nm. Аналогичные дифрактограммы (и близкие размеры наночастиц) были получены для MnO₂ и Mn₃O₄. Таким образом, было показано, что в порах полученных композитов содержатся именно интересующие нас соединения. Заметим, что образец, содержащий наноструктурированный диоксид марганца, был смесью „обычного“ α -MnO₂, такого же как в массивном образце, и даже в большей степени относительно экзотического ϵ -MnO₂.

Полученные величины сдвигов рентгеновских K -линий приведены в таблице. Все сдвиги определялись относительно реперного образца, например, величина сдвига для пары Mn — Mn₂O₃ $\Delta E(K_{\alpha 1}) = E_{K_{\alpha 1}}(\text{Mn}) - E_{K_{\alpha 1}}(\text{Mn}_2\text{O}_3)$; массивные материалы, использованные как реперы, указаны во второй колонке таблицы. Для наноструктурированных оксидов марганца соответствующим репером был аналогичный массивный оксид. В таблице представлены результаты, усредненные по нескольким сериям измерений (обычно ~ 10 серий). Из таблицы видно, что общая тенденция величин сдвигов K -линий для массивных оксидов

соответствует ожидаемым при изменении валентности марганца от 0 до +4, если исходить из подхода, изложенного в работе [14]. При этом величины сдвигов всех K -линий линейно зависят от валентности марганца, а отрицательная величина наклона этих прямых однозначно свидетельствует, что увеличение степени окисления Mn обусловлено уменьшением заселенности $3d$ -орбитали. Разнонаправленное смещение K -линий марганца при переходе от металла к монооксиду объясняется тем, что при этом химическая связь осуществляется смесью $3d$ - и $4s$ -состояний. Что касается наблюдаемой разницы в энергиях K -линий между наноструктурированными и массивными оксидами марганца с одинаковой валентностью, то здесь присутствуют значительные и хорошо статистически обеспеченные сдвиги (см. таблицу). Эти эффекты не имеют регулярной зависимости от того, какой электрон уходит на образование связи. По-видимому, происходящая перестройка электронной системы связана не только с размерным эффектом (с размером наночастиц), но и с особенностями взаимодействия наночастиц оксидов марганца с самой матрицей. Так, например, для наночастиц палладия, внедренных в PG7 [17], был обнаружен сдвиг $\Delta E(K_{\alpha 1})19 \pm 2 \text{ meV}$, который оказалось невозможным объяснить изменением заселенности валентных орбиталей палладия $\Delta n(5s \rightarrow 4d) = 0.1 \text{ e/atom}$, так как в этом случае должно было бы наблюдаться смещение $3d^{5/2}$ -уровня примерно на $(-)$ 70 meV, в то время как в эксперименте со свободными наночастицами Pd (и других металлов — Ag, Au, Ni) [10] наблюдались только положительные смещения этого уровня в области средних диаметров наночастиц от 1 до 6 nm. Таким образом, был сделан вывод, что для наночастиц палладия в PG7 наблюдаемый сдвиг $K_{\alpha 1}$ -линии связан, по-видимому, с размерным (точнее с поверхностным) эффектом. Вполне вероятно, что и в случае оксидов марганца возникает подобная ситуация, а также возможно некоторое изменение ковалентности. К сожалению, в настоящее время нет экспериментальных данных по влиянию именно размерного эффекта на электронные подсистемы оксидов марганца, и выполнить анализ, подобный проведенному в работе [17], не представляется возможным.

За финансовую поддержку проведения исследований А.А. Набережнов благодарит РФФИ (грант № 15-02-01413), Д.А. Курдюков — РФФИ (№ 15-52-12011) и DFG за финансовую поддержку в рамках ICRC TRR 160.

Список литературы

- [1] *Golosovsky I.V., Mirebeau I., André G.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. N 25. P. 5783–5786.
- [2] *Naberezhnov A., Fokin A., Kumzerov Yu.* et al. // Eur. Phys. J. E. 2003. V. 12. P. s21–s24.
- [3] *Derlet P.M., Meyer R., Lewis L.J.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. N 20. P. 205 501 (1–4).
- [4] *Derlet P.M., Van Swygenhoven H.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. N 3. P. 035 505 (4p.).
- [5] *Паршин П.П., Землянов М.Г., Панова Г.Х.* и др. // ЖЭТФ. 2010. Т. 138. № 6. С. 1127–1134.
- [6] *Паршин П.П., Землянов М.Г., Панова Г.Х.* и др. // ЖЭТФ. 2012. Т. 141. № 3. С. 502–514.
- [7] *Rosenblit M., Jortner J.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 9365–9370.
- [8] *Busani R., Folkers M., Chesnovsky O.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. N 18. P. 3836–3839.
- [9] *Vinod C.P., Kulkarni G.U., Rao. C.N.R.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 289. P. 329–333.
- [10] *Rao C.N.R., Kulkarni G.U., Govindaraj A.* et al. // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. N 1–2. P. 21–23.
- [11] *Шиков А.А., Панова Г.Х., Землянов М.Г.* и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 12. С. 2389–2392.
- [12] *Andersen J. N., Hennig D., Lundgren E.* et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 17 525–17 533.
- [13] *Sun Chang Q.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 045 105 (8 p.)
- [14] *Сумбаев О.И.* // ЖЭТФ. 1969. Т. 49. № 11. С. 1716–1727.
- [15] *Петрунин А.А., Совестьянов А.Е., Тюнис А.В., Фомин Э.В.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 2. С. 42–48.
- [16] *Сумбаев О.И.* // УФН. 1978. Т. 124. В. 2. С. 281–306.
- [17] *Совестьянов А.Е., Набережнов А.А., Кумзеров Ю.А.* и др. // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 4. С. 766–770.