

Rezonances rentgenstaru emisijas spektroskopija $\text{CuMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ pētījumiem

Inga Jonāne

inga.jonane@cfi.lu.lv <http://www.dragon.lv/mmost/>

Materiālu morfoloģijas un struktūras pētījumu laboratorija

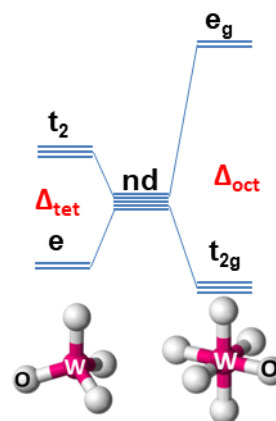
Vara molibdāts (CuMoO_4) un tā cietie šķīdumi ar volframu ($\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$) ir multifunkcionāli materiāli ar termohromām, pjezohromajām, tribohromām, halohromām, katalītiskām un antibakteriālām īpašībām, kas paver perspektīvas to izmantošanai dažādiem tehnoloģiskiem pielietojumiem. Materiāla funkcionālās īpašības ir cieši saistītas ar tā struktūru.

Šajā projektā tika izmantota rezonances rentgenstaru emisijas spektroskopija (RXES) $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ cietajiem šķīdumiem W L_3 malai ar mērķi noskaidrot, kā mainās volframa lokālā atomārā un elektroniskā struktūra atkarībā no temperatūras ($T=10\text{-}300\text{ K}$) un koncentrācijas ($x=0.04\text{-}0.75$).

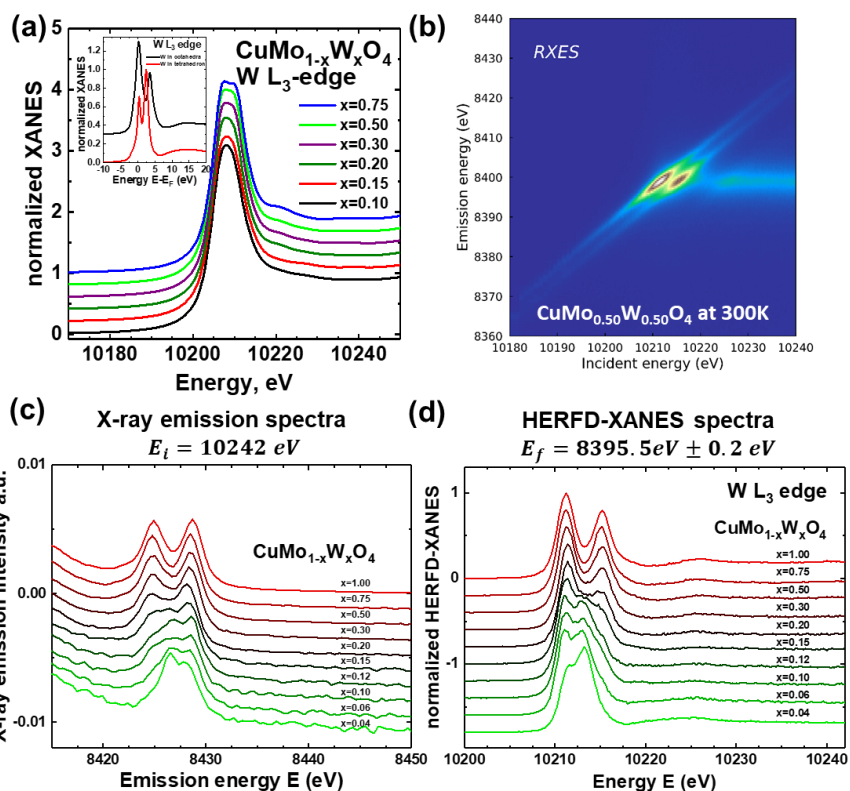
Tiek uzskatīts, ka $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ cietajos šķīdumos volframs aizvieto molibdēnu, tomēr precīzi nav zināms, kā tas ietekmē materiāla lokālo struktūru. Būtisks jautājums ir, vai volframs rada savu lokālo apkārtni vai arī tas pielāgojas molibdēna apkārtnē. Ir zināms, ka CuWO_4 savienojumā volframam piemīt stipri izkropļota oktaedriskā koordinācija, bet ir savienojumi (piemēram, CaWO_4 , BaWO_4 , SrWO_4), kuros tam ir tetraedriskā konfigurācija.

Vērtīgu strukturālo informāciju par atsevišķu atomu lokālo apkārtni sniedz rentgenstaru absorbcijas spektroskopijas piemalas struktūra (XANES), tomēr volframa gadījumā ierosināta stāvokļa dzīves laika radītā spektrālīniju paplašināšanās rezultējas ar maz-informatīviem spektriem (Att.2(a)). Turklāt pie mazām elementu koncentrācijām spektru kvalitāte arī ir limitējošais faktors. Šo problēmu var atrisināt, izmantojot RXES metodi, kas ļauj noteikt W(5d) stāvokļu sašķelšanos ar augstu izšķirtspēju ($\sim 0.2\text{ eV}$) un no tās secināt, kāda ir volframa koordinācija (Att.1).

RXES eksperimenti tika veikti sinhrotronā PETRA III. Mērījumos tika iegūtas 2D RXES plaknes (Att.2(b)), kur emisijas intensitāte tiek attēlota atkarībā no pievadītās un detektētās rentgenstarojuma



Attēls 1 Shematisks attēlojums d līmeņu sašķelšanās kristāliskā lauka ietekmē.

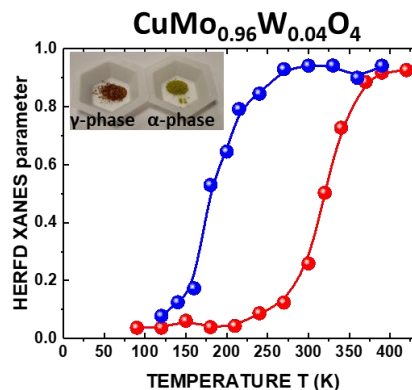


Attēls 2 (a) XANES spektri vairākiem $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ paraugiem, iegūti caurejošajā režīmā, izmantojot tradicionālo metodi, kā arī FDMNES teorētiskajos aprēķinos iegūtie spektri volframam oktaedriskā un tetraedriskā konfigurācijā; (b) RXES plakne $\text{CuMo}_{0.50}\text{W}_{0.50}\text{O}_4$ paraugam pie istabas temperatūras; (c) Rentgenstaru emisijas spektri, iegūti ierosinot ar 10242 eV ; (d) HERFD-XANES spektri atkarībā no volframa koncentrācijas, integrējot intensitāti emisijas enerģijas intervālā $8395.5 \pm 0.2\text{ eV}$.

enerģijas (Att.2(d,c)). Selektīvi izvēloties emitēto fotonu enerģiju šaurā intervālā, tiek iegūts augstas izšķirtspējas caur fluorescenci detektēts XANES spektrs (HERFD-XANES) (Att.2(d)), kurā pēc konkrētā pīķa sašķelšanās viennozīmīgi var identificēt oktaedrisku ($x=1.00$) un tetraedrisku ($x=0.04$) koordināciju. Eksperimentālie dati tika salīdzināti ar teorētiski aprēķinātajiem, izmantojot FDMNES programmu (Att.2(a)).

Vara molibdāta termohromās īpašības ir saistītas ar fāžu pāreju starp α -CuMoO₄ (gaiši zaļš) un γ -CuMoO₄ (brūns) (Att.3.). Fāžu pārejas temperatūru iespējams ietekmēt, materiālu dopējot ar volframu. No temperatūras atkarīgie RXES mērījumi CuMo_{0.96}W_{0.04}O₄ paraugam ļāva sekot volframa lokālās struktūras izmaiņām (koordinācijas izmaiņām), notiekot fāžu pārejai starp α un γ fāzēm (Att.3.).

Projektā tika nodemonstrētas RXES metodes priekšrocības volframa lokālās struktūras pētījumiem, salīdzinot ar tradicionālo rentgenstaru absorbcijas spektroskopiju. Pateicoties augstas izšķirtspējas mērījumiem, pirmo reizi tika iegūta viennozīmīga informācija par volframa lokālo apkārtni CuMo_{1-x}W_xO₄ ($0.04 < x < 0.75$) cietajos šķīdumos un tā lomu materiāla funkcionālajās īpašībās. Pētījumā tika secināts, ka aizvietojošot Mo⁶⁺ jonus ar mazliet lielākiem W⁶⁺ joniem, tiek stabilizēta γ -fāze, kura eksistē arī pie paaugstināta spiediena. Projektā iegūtā informācija ir vērtīga, lai izskaidrotu un iemācītos kontrolēt materiāla termohromās īpašības.



Attēls 3 Volframa lokālās struktūras izmaiņas atkarībā no temperatūras CuMo_{0.96}W_{0.04}O₄ paraugā. HERFD-XANES parametrs norāda attiecību starp oktaedrisku un tetraedrisku koordināciju. Pie 100K volframs ar skābekļiem veido oktaedru, pie 300K – tetraedru. Parādīts arī attēls, kurā paraugs ir pēc izņemšanas no šķidrā slāpekļa (γ -fāzē) un pie istabas temperatūras (α -fāzē).