

Ломова Наталья Валентиновна

УДК 538.945

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ СПИНОВОГО МАГНИТНОГО МОМЕНТА АТОМОВ В
СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА**

Специальность 01.04.01. – Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 10.10.2007.

Формат 60×84 $\frac{1}{16}$. Печать ризография. Усл.печ.л.1,5.

Заказ №863. Тираж 100 экз.

Типография ГОУВПО «Удмуртский государственный университет»
426057, г.Ижевск, ул.Университетская, 1, корп.4.

Ижевск – 2007

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Удмуртский государственный университет» и Физико-техническом институте УрО РАН.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор **Шабанова Ирина Николаевна**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор **Терехов Владимир Андреевич**

доктор физико-математических наук,
профессор **Кочур Андрей Григорьевич**

Ведущая организация: Ижевский государственный технический университет

Защита состоится “14” ноября 2007г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.275.03 при ГОУ ВПО «Удмуртский государственный университет» по адресу: 426034, г.Ижевск, ул. Университетская, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУВПО «Удмуртский государственный университет».

Автореферат разослан “ ” 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук,
доцент

Крылов П.Н.

- 21.Н.В. Ломова, И.Н. Шабанова, А.Г. Чирков, А.Г. Пономарев. Исследование электронной и атомной структуры систем Fe-Ni //Тезисы докладов IX Междисциплинарного, международного симпозиума “Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах” ОМА- 9, 12-16 сентября 2006 г., Ростов-на-Дону - п. Лоо с.43.
- 22.Н.В. Ломова, И.Н. Шабанова, А.Г. Пономарев. Исследование электронной и атомной структуры сплавов Fe-Ni //Тезисы докладов Конференции молодых ученых (КОМУ 2006), с.33.
- 23.Н.В. Ломова, И.Н. Шабанова. Применение метода рентгеноэлектронной спектроскопии для исследования электронной структуры и изменения спинового магнитного момента атомов в системах на основе 3d-переходных металлов //Сборник докладов XIX научной школы-семинара “Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь”, Ижевск, 2007, с.57.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987, 600с.
- 2.J. F. van Acker, Z. M. Stadnik, J. C. Fuggle, H. J. W. M. Hoekstra, K. H. J. Buschow, and G. Stroink // Phys. Rev. B 37, 1988, 6827.
- 3.Kozo Okada and Akio Kotani //J. Phys. Soc. Jpn., 55, 1986, 2457.
- 4.С.В. Вонсовский. Магнетизм. Москва. Наука, 1971.1032с.
- 5.В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. Думка, 1976. 355с.
- 6.В.И. Устиновщиков, Н.В. Ломова, И.Н. Шабанова. Упорядочение и расслоение в сплаве Fe₅₀Co₅₀: исследование методом рентгеноэлектронной спектроскопии //Неорганические материалы, 2008 (принята в печать).
- 7.R.J. Weiss //Proc. Phys. Soc. 82, 1963, 281-288.
- 8.И.Н. Шабанова. Исследование электронной структуры конденсированного состояния систем переходных металлов методом рентгеноэлектронной спектроскопии //Журнал структурной химии, 2000, т.41, №6, 1160
- 9.А.Г. Пономарев, И.Н. Шабанова. Кластерное строение переходных металлов в твердом, аморфном и жидком состояниях // Актуальные проблемы физики твердого тела: Сб докл Международной научной конференции, г. Минск, 2005, т.2, стр.62-64

10. I.N. Shabanova, N.V. Keller*, A.Z. Men'shikov. X-ray photoelectron studies of spin state changes in transition-metal systems // Abstract of "3rd Russian-German Seminar on electron and X-ray Spectroscopy" 15-19 September, 1999, Yekaterinburg, Russia, 1999, p.38.
11. Н.В. Келлер*, И.Н. Шабанова. Исследование электронной структуры и изменения спинового состояния система переходных металлов методом рентгеноэлектронной спектроскопии // Тезисы докладов IV Российской Университетско - академической научно - практической конференции, Ижевск, Россия, 1999, с.183.
12. I.N. Shabanova, N.V. Keller*, V.A. Sosnov, A.Z. Menshikov. X-ray photoelectron studies of spin state changes in 3d-metal systems // Abstract of Eighth International Conference on Electronic Spectroscopy and structure (ICESS 8), Berkeley, August 8-12, 2000, 1D-102.
13. I.N. Shabanova, N.V. Keller*, V.A. Sosnov, A.Z. Menshikov. XPS - study of the electron structure of invar Fe-based alloys // Abstract of Asia-Pacific Surface and Interface Analysis Conference Beijing, China, October 23-26, 2000. P1-37.
14. N.V. Lomova, I.N. Shabanova. The study of the electronic structure and magnetic properties of Invar alloys based on transition metals. Abstract of Neutron and Synchrotron X-Ray Scattering in Condensed-Matter Research NSCmr2002 August 4-6, 2002.
15. Н.В. Ломова, И.Н. Шабанова Исследование инварных сплавов на основе переходных металлов методом РЭС // Сб. тезисов докладов Конференции молодых ученых, г. Ижевск, ФТИ УрО РАН, 2002, с.23.
16. N.V. Lomova, I.N. Shabanova. The study of the electronic structure and magnetic properties of invar alloys based on transition metals // Abstract of International conference on electronic spectroscopy and structure (ICESS'03), Uppsala, Sweden, 30 June - 4 July, p.171.
17. N.V. Lomova, I.N. Shabanova. X-ray photoelectron study of Invar alloys based on transition metals // Abstract of European vacuum congress Berlin, 23 - 26 June 2003 2nd national conference of the German vacuum society 8th European vacuum conference (Vacuum'03), Berlin, Germany, p.136.
18. N.V. Lomova, I.N. Shabanova. The XPS investigation of spin state of metal atoms in the structurally inhomogeneous alloys based on transition metals and the cluster systems // Abstract Book of IVC-16/ICSS-12/NANO-8/AIV-17 28.06.04-3.07.04 Venice, Italy, 2004 p.455.
19. N.V. Lomova, I.N. Shabanova, M.V. Poiguine, S.L. Molodtsov, K. Starke. The PES study of the electron structure and magnetic properties of the alloys based on transition metals // Abstract Book 11th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, September 25-30, 2005, Vienna, Austria Thu MAG-03 №1445.
20. N.V. Lomova, I.N. Shabanova, A.G. Chirkov, A.G. Ponomaryov. On the short-range ordering in Fe-Ni alloys // Abstract of X International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS-10), 28.08-01.09. 2006, Foz do Iguaçu, Brazil p.142.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность.

Магнитные материалы на основе железа являются предметом многочисленных исследований, т.к. обладают специфическими магнитными свойствами, изучение которых во многих случаях дает возможность получить новые сведения о микроструктуре реального твердого тела. Сплавы железа с ГЦК решеткой, которую удается зафиксировать путем легирования, представляют чрезвычайно важный материал для развития современной техники. Особый интерес представляют сплавы, обладающие аномалиями тепловых, электрических, магнитных и упругих свойств, получившие название инварных сплавов.

Одной из основных характеристик магнитных материалов является величина атомного магнитного момента. Известные методы определения этой величины дают усредненное значение. Для материалов с однородной кристаллической структурой такие исследования являются информативными, но существуют структурно-неоднородные объекты, в которых атомы металла имеют различное ближнее окружение, химическую связь и могут отличаться величиной атомного магнитного момента. В этом случае значение усредненного магнитного момента дает лишь косвенную информацию.

Тем самым становится очевидной необходимость проведения детального исследования взаимосвязи электронной структуры и изменяющихся магнитных характеристик материалов на основе 3d- переходных металлов при изменении температуры и состава с применением современных спектроскопических методов исследования структуры.

Одним из наиболее мощных прямых методов изучения электронной структуры, химической связи, ближнего окружения атомов вещества является рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС). Выбор электронного магнитного спектрометра обусловлен рядом преимуществ по сравнению с электростатическими спектрометрами, заключающимися в постоянстве светосилы и разрешающей способности вне зависимости от энергии электронов, высокой контрастности спектров. Кроме того, конструктивное отделение энергоанализатора магнитного типа от вакуумной камеры спектрометра позволяет применять различные способы воздействия на образец в вакууме, непосредственно во время снятия спектров. Таким образом, нагрев, охлаждение образца или механическая чистка поверхности образца от загрязнений не ухудшают разрешение спектрометра.

В связи с изложенным целью работы состояла в следующем:

развитие метода РЭС для исследования электронной структуры, химической связи элементов, ближнего окружения атомов магнитных материалов на основе 3d- переходных металлов с аномальными свойствами при изменении температуры и состава для определения из спектров параметров, связанных с изменением спинового состояния и атомного магнитного момента. В соответствие с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Разработка методики изучения атомного магнитного момента методом РЭС:

а) развитие методики идентификации МЗс - спектров (М - металл) исследуемых систем с использованием эталонных образцов Fe, Co, Ni, Mn и бинарных сплавов;

б) определение параметров рентгеноэлектронных спектров, коррелирующих с изменением атомного магнитного момента;

в) отработка методики выявления изменений атомного магнитного момента по рентгеноэлектронным спектрам на эталонной системе Fe₅₀Co₅₀ по сравнению с чистыми металлами.

2. Разработка методики получения спектров исследуемых систем:

а) создание приспособлений для нагрева и охлаждения образцов в сверхвысоком вакууме при исследовании сплавов в магнитоупорядоченном и парамагнитном состояниях;

б) создание приспособлений для очистки поверхности исследуемых систем в сверхвысоком вакууме при различных температурах;

в) выбор электронных спектров внутренних уровней, режимов их съемки для проведения исследований и методики разложения спектров.

3. Применение разработанной методики корреляции параметров электронной структуры с магнитными характеристиками к структурно-неоднородным сплавам на основе 3d-переходных металлов:

а) исследование изменения параметров рентгеноэлектронных спектров инварных сплавов Fe-Ni, Fe-Mn, Co-Fe-Mn, Fe-Ni-Mn в магнитоупорядоченном состоянии и при переходе в парамагнитное состояние, приводящем к изменению ближнего окружения и спинового состояния атомов исследуемых систем; объяснение причин возникновения инварных аномалий;

г) исследование изменения параметров рентгеноэлектронных спектров, приводящих к переходу от упорядочения к расслоению в сплаве Fe₅₀Co₅₀;

д) изучение изменения атомного магнитного момента в металлах Ni, Cu в кристаллическом и жидком состояниях.

Исследуемые образцы:

1. Эталонные образцы металлов: Fe, Mn, Co, Ni.

2. Сплавы Fe₆₅Ni₃₅, Fe₂₅Ni₇₅, Fe₅₀Mn₅₀, Co_x(FeMn)_{1-x} (x=0.3 и x=0.7), (Ni_{0.9-x}Fe_x)Mn_{0.1} (x=0.2; x=0.5), имеющие ГЦК решетку. Образцы изготавливались в институте физики металлов (г. Екатеринбург) из особо чистых компонентов методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Эти сплавы имеют разные магнитные характеристики и магнитную структуру: (Ni_{0.9-x}Fe_x)Mn_{0.1} – ферромагнитные сплавы (для Fe₂₀Ni₇₀Mn₁₀ T_C=650K, для инвара Fe₅₀Ni₄₀Mn₁₀ T_C=400K); Co_{0.3}(FeMn)_{0.7}- антиферромагнитный инвар с T_N=300K; Co_{0.7}(FeMn)_{0.3} – ферромагнитный сплав с T_C= 730K; Fe₂₅Ni₇₅, Fe₆₅Ni₃₅-ферромагнитные сплавы (для Fe₂₅Ni₇₅ T_C=873K, для инвара Fe₆₅Ni₃₅ T_C=500K), Fe₅₀Mn₅₀-антиферромагнитный инвар с магнитным моментом атомов железа μ_{Fe}=0,5μ_B T_N=500K.

3. Fe₅₀Co₅₀ при нагреве от T_{комн.} до T~ 1200°C

4. Металлы Cu и Ni в кристаллическом и жидком состоянии

• при нагреве инварных сплавов часть атомов железа из высокоспинового состояния, имеющего большой атомный объем переходит в низкоспиновое с меньшим объемом, за счет этого возникает аномально малое тепловое расширение.

• сближение атомов меди и никеля в кластерах в жидком состоянии приводит к сильному перераспределению электронной плотности между атомами, за счет чего в меди появляется спиновый магнитный момент 3d –оболочки, а у никеля атомы в жидкости образуют два сорта группировок атомов (кластеров) с двумя значениями спинового магнитного момента.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. А.Н. Маратканова, В.А. Соснов, И.Н. Шабанова, Н.В. Келлер*. Исследование электронной структуры систем на основе Fe методом рентгеноэлектронной спектроскопии // Журнал структурной химии, 1998, т.39, №6, с.1093-1097.
2. И.Н. Шабанова, Н.В. Ломова. Исследование электронной структуры инварных сплавов на основе железа методом рентгеноэлектронной спектроскопии // Вестник Удмуртского университета, 2000, №4, с.120-123.
3. I.N. Shabanova, N.V. Keller*, V.A. Sosnov, A.Z. Menshikov. X-ray photoelectron studies of spin state changes in 3d metal systems //J. of Electr. Spectr. and Rel. Phen., 2001, v.114-116, p.581-584.
4. I.N. Shabanova and N.V. Keller*. X-ray photoelectron studies of spin - state changes in 3d metal systems //Surface and Interface Analysis, 2001, v.32, p.114-116.
5. И.Н. Шабанова, Н.В. Ломова, А.З. Меньшиков. Исследование электронной структуры инварных сплавов Co_x(FeMn)_{1-x} методом рентгеноэлектронной спектроскопии // Журнал структурной химии, 2002, т.43, №1, с.85-89.
6. N.V. Lomova, I.N. Shabanova. The study of the electronic structure and magnetic properties of invar alloys based on transition metals // J. of Electr. Spectr. and Rel. Phen., 2004, v.137-140, p.511-517.
7. Н.В. Ломова, И.Н. Шабанова, Н.С. Теребова, М.В. Пойгин, С.Л. Молодцов. Исследование спинового состояния атомов металла в структурно-неоднородных сплавах на основе переходных металлов методом фотоэлектронной спектроскопии // Известия РАН. Серия физическая, 2005, т.69, №7, с.1015-1019.
8. N.V. Lomova, I.N. Shabanova, A.G. Chirkov, A.G. Ponomarev. On short-range ordering in Fe-Ni alloys // J. of Electr. Spectr. and Rel. Phen., 156-158, 2007, p.401-404.
9. Н.В. Келлер*, А.З. Меньшиков, И.Н. Шабанова. Рентгеноэлектронное исследование электронной структуры инварных сплавов Co_x(FeMn)_{1-x} // Программа и тезисы докладов XVI научной школы-семинара “Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь”, Ижевск, 1998, с.127.

* Н.В.Келлер - Н.В.Ломова

предположить, что атомы в жидкости образуют два сорта группировок атомов (кластеров) с двумя характерными ближайшими расстояниями между атомами r_1 и r_2 (меньшим и большим, чем в твердом состоянии) и разными атомными магнитными моментами. Появляется атомный магнитный момент по величине больший, чем для никеля в кристаллическом состоянии. Это подтверждается расчетами атомной структуры методом молекулярной динамики [9].

Таким образом, как было показано на примере изучения инварных сплавов и кластерных систем, метод рентгеноэлектронной спектроскопии может быть использован для изучения спинового состояния атомов металлов в структурно-неоднородных материалах.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.

1. Расширена область применения метода РЭС для исследований магнитных материалов на основе 3d- переходных металлов:
 - разработаны приспособления к рентгеноэлектронному магнитному спектрометру для нагрева, охлаждения и очистки исследуемых образцов в сверхвысоком вакууме для их исследования в магнитоупорядоченном и парамагнитном состояниях;
 - отработана методика идентификации спектров 3s (M- металл) исследуемых систем с использованием спектров эталонных образцов;
 - отработана методика разложения спектров на составляющие;
 - для эталонных образцов чистых металлов из параметров рентгеноэлектронных 3s- спектров определены значения атомных магнитных моментов, которые находятся в хорошем согласии с литературными данными;
 - для многочисленных систем найдена корреляция отношения интенсивностей 3s спектров с атомным магнитным моментом;
 - создана модель изучения атомного магнитного момента на основе связи отношения интенсивностей максимумов мультиплетного расщепления, расстояния между максимумами в 3s-спектрах металлов и формы валентных полос со спиновым состоянием атомов;
 - разработанная модель проверена на бинарном сплаве $Fe_{50}Co_{50}$, с её помощью объяснены тенденции изменения атомных магнитных моментов металлов в сплаве по сравнению с чистыми металлами
2. Применение разработанной методики к сложным магнитным системам в структурно-неоднородном состоянии – инварным сплавам на основе 3d-металлов и кластерным системам (жидкие медь и никель) показало:
 - в инварных сплавах $Fe_{65}Ni_{35}$, $Co_x(FeMn)_{1-x}$ ($x=0.7$; $x=0.3$), $Fe_{50}Mn_{50}$, обнаружено два неэквивалентных состояния атомов железа в ГЦК-решетке с высокоспиновым и низкоспиновым атомными магнитными моментами;

Научная новизна работы заключается в развитии метода РЭС для исследования магнитных материалов на основе 3d- переходных металлов, в том числе для сплавов с аномалией атомной структуры.

-На основании исследования эталонных систем 3d- металлов определены параметры рентгеноэлектронных спектров, коррелирующие с магнитным моментом атомов металла и предложена модель изучения атомного магнитного момента на основе связи отношения интенсивностей максимумов мультиплетного расщепления, расстояния между максимумами в 3s-спектрах металлов и формы валентных полос со спиновым состоянием атомов.

-С помощью этой модели впервые:

1. Объяснено изменение атомных магнитных моментов металлов в сплаве $Fe_{50}Co_{50}$ а) по сравнению с чистыми металлами; б) в зависимости от температуры, связанное с расслоением или упорядочением;
2. Получены закономерности формирования структуры рентгеноэлектронных спектров и изменения атомного магнитного момента в структурно-неоднородных системах на примере инварных сплавов и жидких металлов:
 - а) в инварных сплавах $Fe_{65}Ni_{35}$, $Co_x(FeMn)_{1-x}$ ($x=0.7$; $x=0.3$), $Fe_{50}Mn_{50}$, обнаружено два неэквивалентных состояния атомов железа в ГЦК- решетке, отличающихся магнитным моментом, что связано с наличием микрообластей с различным составом и ближним окружением компонентов;
 - б) при нагреве инварных сплавов до температуры перехода в парамагнитное состояние часть атомов железа из высокоспинового состояния переходит в низкоспиновое, за счет этого возникает аномально малое тепловое расширение;
 - в) сближение атомов меди и никеля в кластерах в жидком состоянии приводит к сильному перераспределению электронной плотности между атомами и появлению в атомах меди магнитного момента 3d –оболочки, а в никеле образованию двух видов кластеров с разными магнитными моментами.

Научная и практическая ценность.

1. Расширена область применения метода РЭС для изучения магнитных материалов на основе 3d- металлов с аномальной структурой.
2. На основе выявленных закономерностей формирования 3s-спектров и валентных полос в зависимости от изменения атомных магнитных моментов создана модель, объясняющая природу инварных аномалий сплавов при изменении состава, температуры.
3. Метод рентгеноэлектронной спектроскопии может быть использован для контроля над получением материалов в структурно-неоднородном состоянии по форме спектров, связанных с изменением атомного магнитного момента.

Положения, выносимые на защиту.

- 1.Разработка метода РЭС для исследования атомных магнитных моментов систем на основе 3d-металлов и создание модели, описывающей связь величины атомного магнитного момента с параметрами спектров 3s- уровней и валентных полос.
2. Развитие метода РЭС для исследования спинового состояния атомов металлов в структурно-неоднородных материалах.

3. На основе разработанной модели корреляции параметров рентгеноэлектронных спектров 3s-уровней и валентных полос объяснение причин возникновения инварных аномалий в сплавах на основе железа.

4. Применение разработанной методики для сравнительного изучения изменения атомного магнитного момента в металлах Cu, Ni в кристаллическом и жидком состояниях, связанного с изменением атомной структуры.

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены и обсуждены на 15 конференциях:

- XVI научная школа-семинар “Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь”, Ижевск, 1998;
- 3rd Russian-German seminar on electron and X-ray spectroscopy, Yekaterinburg, 1999;
- IX Российская Университетско-академическая научно-практическая конференция, Ижевск, 1999;
- Asia-Pacific Surface and Interface Analysis Conference, Beijing, China, 2000;
- 9th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA'2001, Avignon, France, 2001;
- Asia-Pacific Surface & Interface Analysis Conference, Tokyo, Japan, 2002;
- Школа-семинар молодых ученых ФТИ УрО РАН, Ижевск, 2003;
- 10th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA'03, Berlin, Germany, 2003;
- International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure ICESS-9, Uppsala, Sweden, 2003;
- European Vacuum Congress, Berlin, Germany, 2003;
- IX Междисциплинарный международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-8, Ростов-на-Дону, п.Лео, 2005;
- International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure ICESS-10, Foz do Iguaci, Brazil, 2006;
- IX Междисциплинарный международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-9, Ростов-на-Дону, п.Лео, 2006;
- Конференция молодых ученых ФТИ УрО РАН, Ижевск, 2006
- XIX научная школа-семинар “Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь”, Ижевск, 2007

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 статей и 15 тезисов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из вводной части, четырех глав и заключения. Работа изложена на 158 страницах, содержит 41 рисунок, 5 таблиц, оглавление и список цитируемой литературы из 107 наименований.

парамагнитном состоянии вообще исчезает и, следовательно, остаются только области с состоянием атомов железа в связи с атомами Mn, для которых характерен малый магнитный момент. В спектрах Mn3s и Co3s в Co_{0,7}(FeMn)_{0,3} получены аналогичные результаты с Co_{0,3}(FeMn)_{0,7}: мультиплетное расщепление становится подобным расщеплению в чистых металлах марганца и кобальта. В парамагнитном состоянии появляются мультиплетные расщепления 3s-спектров, характерные для связей Mn-Mn, Co-Co(или Fe-Co) и Fe-Mn.

На основе анализа 3s рентгеноэлектронных спектров тройных инварных сплавов найдены особенности, характерные для двойных инварных сплавов, а также обнаружены отличия, связанные с более сложной структурой этих систем. Показано, что предложенная модель корреляции параметров мультиплетного расщепления со спиновым магнитным моментом может объяснить возникновение инварных аномалий в сплавах.

Полученные закономерности формирования 3s- рентгеноэлектронных спектров проверены на кластерных системах, таких как жидкие металлы.

Было проведено сравнительное экспериментальное исследование электронной структуры металлов Ni и Cu в кристаллическом и жидком состояниях. Сравнение формы спектра Cu3s показало различие в твердом и жидком состояниях. Появление мультиплетного расщепления в спектре Cu3s в жидком состоянии свидетельствует о наличии неспаренных 3d-электронов (рис.17). Это можно объяснить сильным перераспределением d-электронной плотности между соседними атомами, как было показано в расчете. Используя график зависимости отношения интенсивности мультиплета от спинового момента d электронов можно предположить, что спиновый момент d электронов s=1 μ_B.

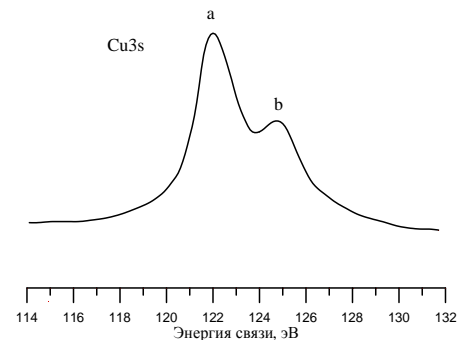


Рис.17 Рентгеноэлектронный Cu3s спектр жидкой меди.

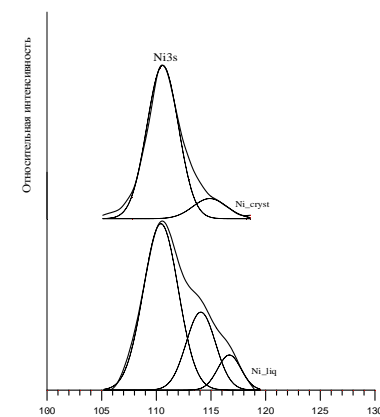


Рис.18. Ni3s -PЭ спектры в: а) кристаллическом состоянии (300 К); б) жидком состоянии (1800 К).

Сравнение формы рентгеноэлектронного спектра Ni3s на рис. 18 также демонстрирует различие в твердом и жидком состояниях. В жидком состоянии в форме 3s-спектра проявляется два мультиплетных расщепления, т.е. можно

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отмечается актуальность темы исследования, определена цель работы, сформулированы задачи, решаемые в диссертации. Выделены основные результаты, показана их научная новизна, научная и практическая ценность, приводятся основные положения, защищаемые в работе, излагается структура диссертации.

Первая глава содержит обзор отечественной и зарубежной литературы, посвященный описанию магнитных материалов на основе 3d-металлов и существующие на сегодняшний день экспериментальные и теоретические исследования электронной и атомной структуры этих материалов. А также обоснованы цель и задачи настоящей работы.

Во **второй главе** описываются основные принципы метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС), его возможности, преимущества и недостатки. Обосновывается выбор метода РЭС для исследования магнитных материалов.

Работа проводилась на уникальном в мировой практике, автоматизированном рентгеноэлектронном магнитном спектрометре. Приводится конструкция и принцип действия прибора, основные технические характеристики которого: аппаратное разрешение – 10^{-4} , светосила – 0,085% (рис.1). Часть рентгеноэлектронных спектров получена на синхротроне BESSY2.

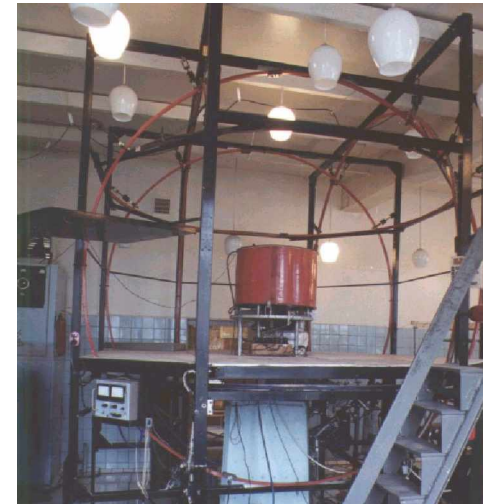


Рис.1. Внешний вид рентгеноэлектронного магнитного спектрометра

Метод РЭС позволяет исследовать электронную структуру, химическую связь элементов, определять ближнее окружение атомов, проводить качественный и количественный элементный анализ, получать информацию о спиновом магнитном моменте атомов 3d-металлов. Поэтому метод РЭС с

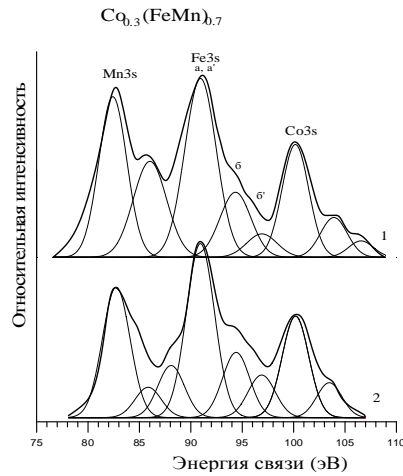


Рис.15. Рентгеноэлектронные 3s- спектры Mn, Fe и Co сплава $Co_{0.3}(FeMn)_{0.7}$ в: 1- антифер. сост.(T=300K), 2 – парамаг. сост.(T=300K)

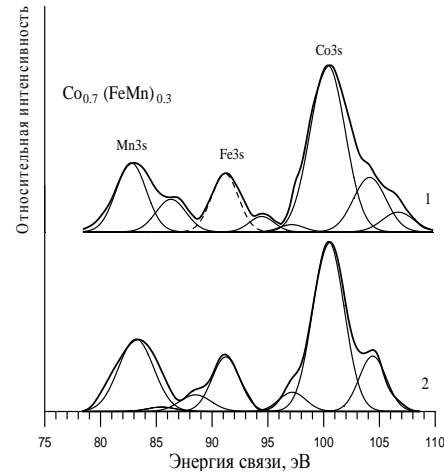


Рис.16 Рентгеноэлектронные 3s- спектры Mn, Fe и Co сплава $Co_{0.7}(FeMn)_{0.3}$ в: 1-ферромаг. сост.(T=300K), 2 – парамаг. сост.(T=700K)

Таблица2. Отношение интенсивностей линий мультиплетного расщепления (I_2/I_1 , I_2'/I_1'), энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в 3s-спектрах сплавов $Fe_{50}Mn_{50}$, $Fe_{50}Co_{50}$, $Co_{0.3}(FeMn)_{0.7}$, $Co_{0.7}(FeMn)_{0.3}$ и чистых металлов Fe, Co и Mn (Δ), значения атомного магнитного момента компонентов сплава (μ)

Система		I_2/I_1	I_2'/I_1'	Δ , эВ	$\mu_{Fe}\mu_B$ (а.е.)	$\mu_{Mn}\mu_B$ (а.е.)	$\mu_{Co}\mu_B$ (а.е.)
Fe	Fe3s	0.4		3.9	2.2		
Mn	Mn3s	0.45		5.4		2.4	
Co	Co3s	0.35		4.6			1.7
$Fe_{50}Co_{50}$	Fe3s	0.5		2.9	3		
	Co3s	0.35		4.1			
$Fe_{50}Mn_{50}$	Fe3s	0.5	0.17	3.9; 5.9	0.5		
	Mn3s	0.48		3.1			
$Co_{0.3}(FeMn)_{0.7}$ антиферром.	Fe3s	0.5	0.17	3.9; 5.9			
	Mn3s	0.48		3.1			
	Co3s	0.35	0.3	4.0; 6			
$Co_{0.3}(FeMn)_{0.7}$ парамагн.	Fe3s	0.5	0.17	3.9; 5.9			
	Mn3s	0.46	0.46	3.1; 5.3			
	Co3s	0.35		4.0			
$Co_{0.7}(FeMn)_{0.3}$ ферромагн.	Fe3s	0.5	0.17	3.6; 6.9			
	Mn3s	0.46		3.9			
	Co3s	0.35	0.35	4.0; 5.9			
$Co_{0.7}(FeMn)_{0.3}$ парамагн.	Fe3s	0.17		6.3			
	Mn3s	0.46	0.46	2.2; 5.0			
	Co3s	0.35		4.0			

Сплав $Co_{0.7}(FeMn)_{0.3}$. Изучение изменения формы спектров при переходе через T_c в сплаве $Co_{0.7}(FeMn)_{0.3}$ (рис.16) подтверждают описанные выше результаты по системам $Fe_{50}Mn_{50}$ и $Co_{0.3}(FeMn)_{0.7}$. Однако из-за уменьшения содержания железа в сплаве $Co_{0.7}(FeMn)_{0.3}$ первое состояние атомов железа в

использованием рентгеноэлектронного магнитного спектрометра является наиболее подходящим для решения поставленных задач.

Описаны приспособления для нагрева и охлаждения образцов и очистки поверхности образца в сверхвысоком вакууме, а также методическая часть по выбору методики очистки поверхности и получения спектров, которые дают информацию об атомных магнитных моментах и локализации 3d - электронной плотности атомов металла.

На рис.2 представлена разборная рентгеновская трубка (анод 6, катодный узел 9). Исследуемый образец 1 размером 10-15-2 мм закрепляется в держателе 7. На штоке 3 крепится сменный нож или вольфрамовая щетка-2. С помощью рукоятки 5, расположенной вне вакуумной камеры, шток передвигается вдоль поверхности образца, и закрепленная на штоке вольфрамовая щетка послойно снимает верхний слой образца.

Для отработки методики очистки поверхности образцов от слоя углеводородов, адсорбированных газов и окисной пленки были исследованы спектры чистого железа.

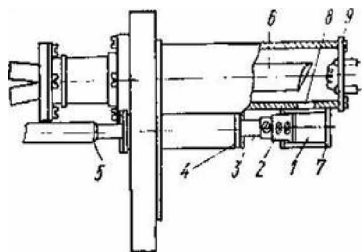


Рис.2. Рентгеновская трубка с приставкой для механической чистки образца.

1 - образец; 2 - сменный нож; 3 - шток; 4 - подшипник; 5 - рукоятка; 6 - анод; 7 - держатель; 8 - уплотнение Вильсона; 9 - катодный узел

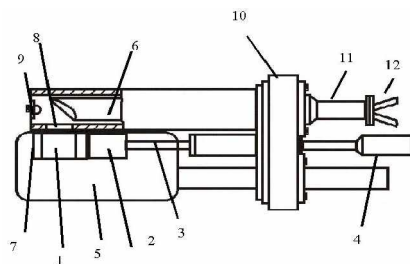


Рис.3. Рентгеновская трубка с приставкой для охлаждения.

1 - образец; 2 - вольфрамовая щетка; 3 - шток; 4 - рукоятка; 5 - сосуд для хладагента; 6-анод; 7-держатель образца; 8-окно рентгеновской трубки; 9-катод; 10-корпус; 11-изолятор; 12-охлаждение анода

Для исследования образцов с нагревом образцедержатель был снабжен печью для нагрева образца до 1500°C и термпарой. Нагрев осуществлялся резистивной печкой, корпус которой изготовлен из керамики с бифилярной намоткой нагревающей спирали из тантала. В случае, когда для перехода в парамагнитное состояние было необходимо охлаждать образцы, использовалась рентгеновская трубка с приставкой для охлаждения (рис.3). Все рентгеноэлектронные исследования, результаты которых приведены ниже, выполнены с использованием характеристического излучения $AlK_{\alpha_{1,2}}$ (1486,6эВ).

Для того чтобы получить хорошо разрешенные спектры M3s- линии (M-металл), нужно было подобрать оптимальный режим съемки спектров.

спектров, были выбраны более сложные системы, такие как тройные инварные сплавы. Изучались особенности электронной структуры инварных сплавов $Co_x(FeMn)_{1-x}$. При $x=0.3$ сплав находится в антиферромагнитном, а при $x=0.7$ в ферромагнитном состоянии. Исследование проводилось по спектрам M3s при двух температурах: $T_{комн}$ и $T > T_c$, $T < T_N$. Полученные результаты во многом подобны тем, что были получены по двойным инварным системам.

Сплав $Co_{0.3}(FeMn)_{0.7}$. В антиферромагнитном состоянии (при $T \sim 77K$) в Fe3s- спектре (рис.15(1)) выявляется так же как и в $Fe_{50}Mn_{50}$ (рис.13(3)) два мультиплетных расщепления. Значения Δx и J_2/J_1 приведены в табл.2. Первое расщепление аналогично расщеплению в Fe3s- спектре чистого железа (рис.4). В окружении атомов этого сорта находятся преимущественно атомы Fe и для них характерно высокое значение атомного магнитного момента, близкое к атомам в чистом Fe. Второе мультиплетное расщепление, совпадающее с расщеплением в $Fe_{50}Mn_{50}$, появляется в результате связи атомов Fe и Mn, что приводит к уменьшению магнитного момента атомов Fe по сравнению с чистым железом. Т.е. в инварном сплаве существует два состояния атомов Fe с разной локализацией электронной плотности d- состояний и, следовательно, с разными магнитными моментами.

Атомы Mn находятся преимущественно в связи с атомами Fe, т. к. мультиплетное расщепление в спектре Mn3s сплава $Co_{0.3}(FeMn)_{0.7}$ идентично расщеплению в спектре Mn3s сплава $Fe_{50}Mn_{50}$. Форма спектра Co3s свидетельствует о наличии двух мультиплетных расщеплений. Мультиплетное расщепление с $\Delta x=4.2$ эВ совпадает с мультиплетными расщеплениями, полученными с чистого Co и сплава $Fe_{50}Co_{50}$. Второе мультиплетное расщепление с $\Delta x=6$ эВ появляется, по-видимому, за счет связи с атомами Mn и демонстрирует меньшее значение атомного магнитного момента Co.

В парамагнитном состоянии форма спектра Fe3s (рис.15(2)) изменяется. Растет число атомов железа, в окружении которых находятся атомы Mn (о чём свидетельствует второе мультиплетное расщепление) за счет уменьшения числа атомов железа, в окружении которых присутствуют атомы Fe и Mn. При повышении температуры часть атомов железа переходит из высокоспинового состояния в низкоспиновое, что подтверждает гипотезу Тауэра и Вейсса [7]. В результате этого возникает аномально малое тепловое расширение.

В спектрах Mn3s и Co3s в парамагнитном состоянии появляются максимумы (максимум б' для Mn3s, максимум б для Co3s), характерные для мультиплетного расщепления чистых металлов Mn и Co (рис.2). Кроме того, в спектрах Mn3s и Co3s резко уменьшается мультиплетное расщепление (максимум б для Mn3s и максимум б' для Co3s), которое имело место в антиферромагнитном состоянии. По-видимому, сильно меняется ближний порядок, и вблизи атомов Mn и Co появляются одноименные атомы, т.е магнитные моменты по своим значениям становятся близки к атомным магнитным моментам чистых металлов.

Для инварного сплава $Fe_{25}Ni_{75}$ с нагревом в фоновом спектре и в форме ФРРА никаких изменений не наблюдается.

Также в работе исследовался антиферромагнитный инварный сплав $Fe_{50}Mn_{50}$, у которого магнитный момент железа составляет $0.5\mu_B$.

В $Fe_{50}Mn_{50}$ спектре инварного сплава $Fe_{50}Mn_{50}$ (рис.13) также как и для $Fe_{65}Ni_{35}$ проявляется структура, которая является свидетельством существования двух видов атомов железа. Для одних атомов железа характерен высокий магнитный момент, близкий к чистому железу, а для других за счет связи с атомами Mn магнитный момент уменьшается.

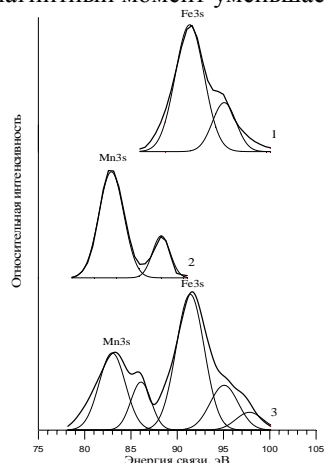


Рис.13. Рентгеноэлектронные Fe 3s и Mn3s-спектры чистых 1 - Fe, 2 - Mn и 3 - сплава $Fe_{50}Mn_{50}$ ($T=300K$).

Форма спектра Mn 3s демонстрирует изменение атомного магнитного момента Mn при переходе от чистого Mn к сплаву $Fe_{50}Mn_{50}$ (рис.13(3)). Изучение рентгеноэлектронных спектров валентных полос (рис.14) показало сильную гибридизацию d- электронов атомов Fe и Mn в сплаве $Fe_{50}Mn_{50}$. Об этом свидетельствует идентичность формы спектра валентной полосы сплава $Fe_{50}Mn_{50}$ спектру валентной полосы чистого Mn, имеющего менее локализованную d - оболочку, чем 3d- оболочка Fe, и потому легко образующим гибридную связь [8].

Таким образом, в работе показано, что для случая структурно-неоднородных систем на примере бинарных инварных сплавов имеет место два неэквивалентных вида атомов железа с различным ближним окружением и разной величиной атомного магнитного момента. Полученные данные подтверждаются теоретической гипотезой Таура-Вейсса и объясняют появление инвариных аномалий в сплавах.

Для продолжения исследования особенностей рентгеноэлектронных спектров, связанных с явлением инвариности, и подтверждения возможности использования модели определения атомного магнитного момента из 3s-

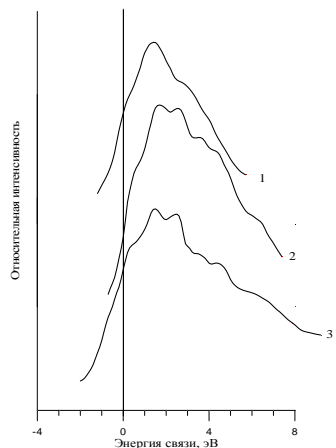


Рис.14. Рентгеноэлектронные спектры валентных полос: 1 - Mn, 2 - Fe, 3 - $Fe_{50}Mn_{50}$ ($T=300K$).

Необходимо было повысить интенсивность и контрастность спектров. Время съемки подбиралось таким образом, чтобы не было разброса точек.

Третья глава посвящена развитию метода РЭС для исследования электронной структуры, химической связи элементов, ближнего окружения атомов магнитных материалов на основе 3d- переходных металлов с аномальными свойствами при изменении температуры и состава для определения из спектральных характеристик параметров, связанных с изменением спинового состояния и атомного магнитного момента. Решены следующие задачи:

- развитие методики идентификации и математической обработки 3s-спектров металлов исследуемых образцов

Исследовались 3s спектры эталонных образцов Fe, Mn, Co, Ni (рис.4). Из них определены основные параметры, связанные с атомным магнитным моментом и локализацией d-электронной плотности (табл.1). Для 3s- спектров эталонных металлов характерно наличие двух максимумов, что отражает в них мультиплетное расщепление. На основе модели, предложенной Ван Влеком, из параметров спектров определены значения атомных магнитных моментов с использованием приближения:

$$I_2/I_1 = S/(S+1),$$

где S- спиновое квантовое число. Расстояние между пиками определяет энергию обменного взаимодействия:

$$\Delta = (2S+1)I_{SD},$$

где I_{SD} - внутриатомный обменный интеграл между 3s и 3d-электронами, зависящий от перекрытия 3d- и 3s-оболочек.

Магнитный момент атомов определяется из выражения:

$$\mu_S = 2\mu_B \sqrt{(S+1)S},$$

где μ_B – магнетон Бора, S- спиновый момент неспаренных 3d-электронов.

На основе полученных данных (табл.1) была отработана методика разложения спектров на составляющие с использованием программы, основанной на

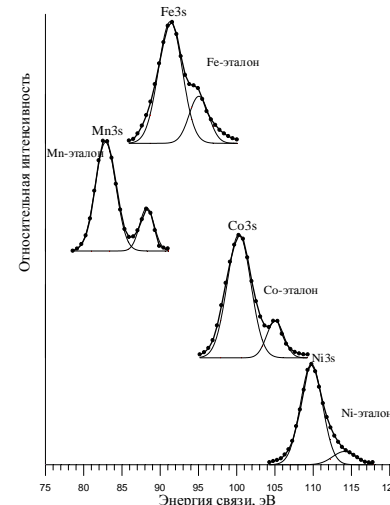


Рис.4. Рентгеноэлектронные 3s спектры эталонов Fe, Mn, Co, Ni

методе наименьших квадратов. В программу для разложения закладываются энергетическое положение, ширина на полувысоте составляющих спектра и их интенсивности. Разложение осуществлялось функцией Гаусса с максимальным приближением огибающей к экспериментальной кривой. Точность в определении положения пиков составляет 0,1 эВ. Вычитание интенсивности фона проводилось по стандартной методике, предложенной Д.А. Ширли [1]. Ошибка в определении контрастности электронных спектров при этом составила не более 5%.

Таблица 1. Отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления (I_2/I_1), энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в 3s-спектрах чистых металлов Fe, Co, Mn и Ni (Δ), значения атомного магнитного момента компонентов сплава (μ , рассчитанные автором, в скобках указаны литературные данные); ШПВ- ширина на полувысоте рентгеноэлектронного спектра

	I_2/I_1	Δ , eV	μ_{Fe} , μ_B	μ_{Mn} , μ_B	μ_{Co} , μ_B	μ_{Ni} , μ_B	ШПВ
Fe3s	0.4	3.9	2.1 (2.2)				3.8
Mn3s	0.45	5.4		2.4 (2.4)			2.9
Co3s	0.35	4.6			1.7 (1.6)		4.1
Ni3s	0.15	4.3				0.5	3.4

- *Определение корреляции параметров мультиплетного расщепления 3s-спектров d-металлов со спиновым магнитным моментом атомов металла в бинарных системах*

С использованием многочисленных наших экспериментальных и литературных данных [2,3] по мультиплетному расщеплению в 3s-спектрах было проведено систематическое исследование по выявлению корреляции отношения интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления 3s-спектра со спиновым магнитным моментом атомов металла. Для многочисленных бинарных систем М-М (М-металл) и М-Х (Х-металлоид) показано, что существует зависимость, близкая линейной: $I_2/I_1 = 0,9 * S / (S+1)$ (рис.5).

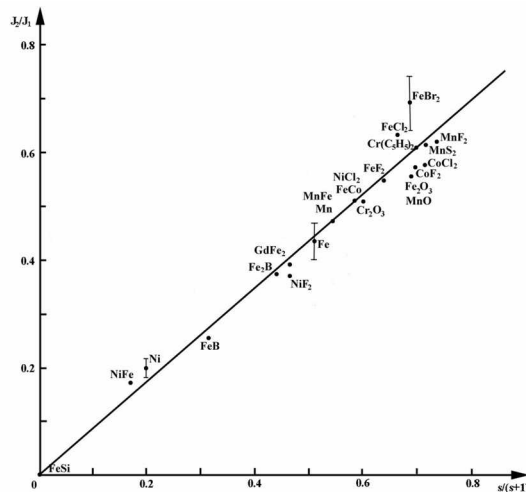


Рис.5. Зависимость отношения интенсивностей максимумов мультиплетного расщепления от отношения, характеризующего спиновый момент.

Максимальная погрешность определения $I_2/I_1 \approx 15\%$. Для большинства систем модель правильно предсказывает тенденцию изменения спинового состояния.

Для неинварного сплава $Fe_{25}Ni_{75}$ спектры валентных полос при комнатной температуре и температуре перехода в парамагнитное состояние (рис.9(3,4)) идентичны и указывают на то, что в окружении атомов Fe находятся только атомы Ni. Близкая форма спектра валентной полосы сплава $Fe_{25}Ni_{75}$ к форме валентной полосы чистого Ni указывает на присутствие атомов Ni с окружением одноименных атомов. На рис.8(4, 5) и 10(4, 5) представлены Fe3s и Ni3s спектры неинварного сплава $Fe_{25}Ni_{75}$. Для Fe3s спектра этой системы характерно одно мультиплетное расщепление (а, б), которое практически не изменяется с нагревом. На атомах железа в сплаве $Fe_{25}Ni_{75}$ магнитный момент уменьшается по сравнению с чистым железом, что подтверждается литературными данными [4].

Предложенная интерпретация причин изменения рентгеноэлектронных спектров согласуется с выводами, полученными при анализе атомной структуры. Проведено молекулярно-динамическое моделирование исследуемых сплавов Fe-Ni. Расчет проводился на программном комплексе "MDSEAM" с использованием многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия.

Молекулярно-динамическое моделирование показало, что ГЦК решетка твердого раствора $Fe_{65}Ni_{35}$ при комнатной температуре сильно искажена и разупорядочена, что приводит к различным видам ближнего порядка: Fe-Fe и Fe-Ni. Это, по всей видимости, связано с сильным ангармонизмом системы, которое характеризуется низкочастотной (мягкой) модой в фононном спектре сплава, соответствующей $0,01 \text{ эВ}$ ($0,03 * 10^{14} \text{ Гц}$) (рис.11). При нагреве происходит релаксация решетки, снятие сильных локальных искажений, которое приводит к изменению ближнего окружения. Низкочастотные колебания исчезают уже при 500К. Получены парциальные функции радиального распределения атомов (ФРРА). ФРРА Fe-Fe и Ni-Ni с нагревом не претерпевают существенных изменений при нагреве до 500 К., в то время как в ФРРА Fe-Ni при нагреве выше 300К появляются дополнительные пики на расстоянии 3,5 и 5,2 Å, соответствующие первой и второй координационным сферам (рис.12). Это свидетельствует об изменении в ближнем окружении атомов Fe.

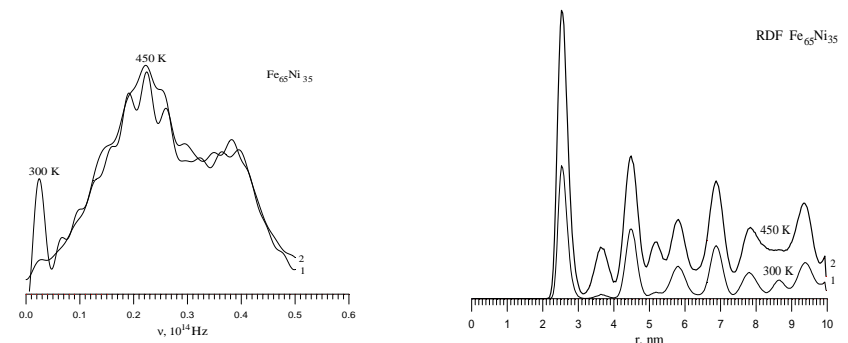


Рис.11. Плотность колебательных состояний атомов в $Fe_{65}Ni_{35}$ при а) 300К, б) 500К.

Рис.12. Парциальная функция радиального распределения атомов Fe-Ni в сплаве $Fe_{65}Ni_{35}$ при а) 300К, б) 500К.

атомным магнитным моментом занимает больший объем, чем с низкоспиновым. За счет этого при нагреве возникает аномально малое тепловое расширение сплавов.

Рис.9 представляет спектры валентных полос чистых металлов и сплавов $Fe_{65}Ni_{35}$, $Fe_{25}Ni_{75}$ при $T_{комн.}$ и с нагревом до температуры перехода в парамагнитное состояние. Структура рентгеноэлектронного спектра валентной полосы сплава отражает распределение плотности d-состояний металлов (из-за более чем на порядок большего сечения фотоионизации d-электронов по сравнению с s- и p-электронами). Поэтому валентная полоса $Fe_{65}Ni_{35}$ должна в основном отражать распределение плотности d- состояний железа, т.к. в составе $Fe_{65}Ni_{35}$ атомов Fe больше чем атомов Ni почти в два раза. Однако из сравнения валентной полосы инварного сплава (рис.9(1)) со спектрами валентных полос чистых Fe (рис.9(5)) и Ni (рис.9(6)) видно, что в форме спектра кроме хорошо выраженного макс от чистого Fe, проявляются d-состояния Ni (1 и 3 макс). Электронная структура сплава $Fe_{65}Ni_{35}$ при комнатной температуре указывает на наличие Fe-Fe, Fe-Ni связей.

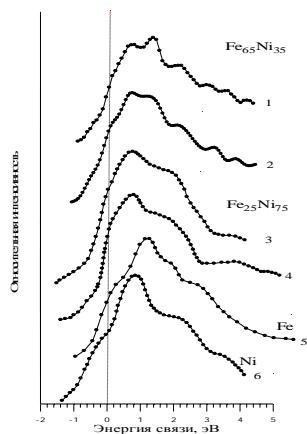


Рис.9. Рентгеноэлектронные спектры валентных полос эталонов: 5 – Fe, 6 – Ni и сплавов: 1 – $Fe_{65}Ni_{35}$ при $T_{комн.}$, 2 – $Fe_{65}Ni_{35}$ при $T=500K$; 3 – $Fe_{25}Ni_{75}$ при $T_{комн.}$, 4 – $Fe_{25}Ni_{75}$ при $T=870K$.

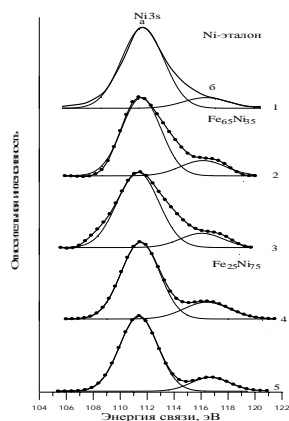


Рис.10. Рентгеноэлектронные $Ni3s$ -спектры: 1 – чистого Ni; 2 – $Fe_{65}Ni_{35}$ сплава при $T_{комн.}$, 3 – $Fe_{65}Ni_{35}$ при $T=500K$; 4 – $Fe_{25}Ni_{75}$ сплава при $T_{комн.}$, 5 – $Fe_{25}Ni_{75}$ при $T=870K$.

При нагреве спектры валентной полосы и 3s –внутреннего уровня металлов инварного сплава $Fe_{65}Ni_{35}$ претерпевают изменения. В форме спектра валентной полосы сплава $Fe_{65}Ni_{35}$ с нагревом (рис.9(2)) становится более выраженной структура Ni на фоне менее выраженной структуры Fe. Это возможно в случае, когда есть перекрытие d- волновых функций Fe и Ni и атомы Ni вовлечены в гибридную связь. Следовательно, в инварном сплаве при нагреве до температуры перехода в парамагнитное состояние происходят изменения в ближнем окружении атомов, которые указывают на образование преобладающей связи Fe-Ni. В спектрах $Ni3s$ (рис.10 (1,2)) инварного сплава $Fe_{65}Ni_{35}$ существенных изменений с нагревом не выявлено.

Исключение составляют системы, где имеют место сильные релаксационные эффекты и конфигурационные взаимодействия, которые усложняют простую модель связи отношения интенсивности максимумов в спектре со спиновым моментом. Вероятность таких эффектов очень высока в системах с ковалентной составляющей химической связи (см., например, $FeBr_2$, $CoCl_2$, $FeCl_2$). Используя модельные представления [1], из анализа параметров спектров для металлических систем можно сделать вывод о тенденции в изменениях локализации d-электронной плотности и атомных магнитных моментов.

Для развития методики идентификации и интерпретации M3s - спектров (M - металл) проведено исследование электронной структуры бинарного сплава $Fe_{50}Co_{50}$. Этот сплав выбран в качестве модельного, он является ферромагнетиком с высоким магнитным моментом атомов железа ($\mu_{Fe}=3\mu_B$) и магнитным моментом атомов кобальта $1,6\mu_B$. Для интерпретации спектров, полученных с двойного сплава, использовались эталонные образцы чистых металлов Fe, Co (рис.6). В $Fe3s$ - спектре отношение интенсивностей мультиплетного расщепления I_2/I_1 увеличивается при переходе к сплаву $Fe_{50}Co_{50}$ (от 0.38 для чистого Fe до 0.5 для $Fe_{50}Co_{50}$). Кроме того, уменьшение расстояния между максимумами (Δ) в $Fe3s$ (от 3.9 для чистого Fe до 2.9 эВ для $Fe_{50}Co_{50}$) указывает на уменьшение обменного интеграла между 3d- и 3s-электронами на атоме железа, что связано с большей локализацией d- электронной плотности на атомах железа в сплаве $Fe_{50}Co_{50}$. Поэтому в $Fe_{50}Co_{50}$ наблюдается увеличение атомного магнитного момента Fe ($3\mu_B$) по сравнению с чистым железом ($2,2\mu_B$). В $Co3s$ - спектре сплава $Fe_{50}Co_{50}$ параметры мультиплетного расщепления в пределах ошибки идентичны чистому Co. Следовательно, локализация d-электронной плотности атомов Co и атомный магнитный момент кобальта в $Fe_{50}Co_{50}$ остаются такими же, как и для чистого Co ($1,6\mu_B$), что хорошо согласуется с литературными данными [4].

Рис.7 представляет спектры валентных полос сплава $Fe_{50}Co_{50}$ и чистых Fe, Co. В системе $Fe_{50}Co_{50}$ (рис.7 (3)) в форме валентной полосы проявляется структура валентных полос чистых Fe (рис.7 (1)) и Co (рис.7(2)), что свидетельствует о локализации их 3d- электронов в окрестности своих атомов [5] и подтверждает данные, полученные на основании анализа 3s спектров металлов в сплаве. Таким образом, в $Fe_{50}Co_{50}$ атомы Fe и Co имеют сильно локализованные электронные плотности d- состояний, что приводит к уменьшению обменного взаимодействия между соседними атомами.

В работе показано, что при температурах выше $730^\circ C$ в сплаве $Fe_{50}Co_{50}$ спектры $Fe3s$, $Co3s$ и валентной полосы изменяются и отражают изменение атомных магнитных моментов. Они становятся близки к чистым металлам, что связано с образованием отдельных микрообластей со связями Fe-Fe и Co-Co, т.е. происходит расслоение. Это подтверждается данными, полученными методом электронной микродифракции [6]. Дальнейший нагрев до температуры $\sim 1200^\circ C$ (переход в парамагнитное состояние) приводит к тому, что мультиплетное расщепление в спектрах $Fe3s$ и $Co3s$ сплава $Fe_{50}Co_{50}$ становится близким тому, каким оно было в 3s-спектрах сплава при комнатной температуре. Форма

спектра валентной полосы сплава при $T \sim 1200^\circ\text{C}$ тоже схожа с валентной полосой при комнатной температуре. То есть, расслоение исчезает и появляется тенденция к упорядочению структуры. Следовательно, метод РЭС дает информацию об изменениях в структуре материалов.

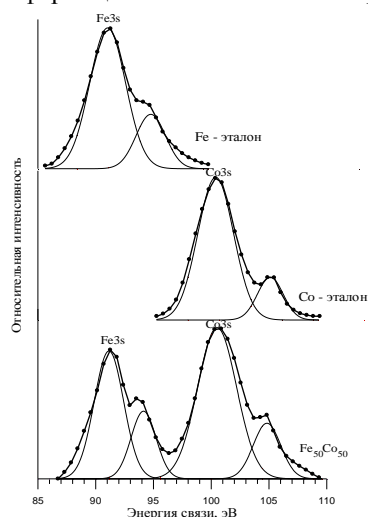


Рис.6. Рентгеноэлектронные Fe3s и Co3s спектры чистых 1-Fe, 2-Co, и 3-сплава Fe₅₀Co₅₀

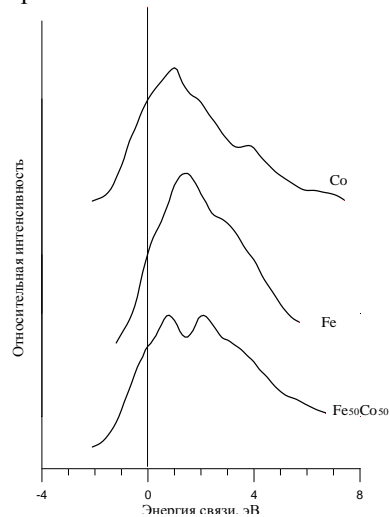


Рис.7. Рентгеноэлектронные спектры валентных полос: 1-Co, 2-Fe, 3-Fe₅₀Co₅₀

Таким образом, предложена модель, описывающая связь параметров рентгеноэлектронных спектров со спиновым состоянием или атомным магнитным моментом:

- 1) относительная интенсивность максимумов мультиплетов 3s- спектров коррелирует с величиной магнитного момента атомов в системах 3d-металлов (рис.5);
- 2) расстояние между максимумами мультиплетов даёт информацию об обменном взаимодействии 3s-3d оболочек, их перекрытии, что определяет расстояние между атомами и средний атомный объем;
- 3) форма валентных полос, которая представляет собой энергетическое распределение плотности d-состояний, определяет их локализацию и дает информацию о ближнем окружении атомов;
- 4) наличие изменений в форме 3s спектров и валентных полос дает информацию об изменениях в структуре сплавов.

В **четвертой главе** для дальнейшей разработки методики определения атомного магнитного момента по параметрам спектров были исследованы системы с аномальными свойствами и неоднородной структурой, такие как инварные сплавы и кластерные системы

Инварная аномалия свойств существует в интервале температур ниже точек Кюри или Нееля, т.е. в магнитоупорядоченном состоянии. Следовательно, инварность должна быть связана с магнетизмом и обусловлена своеобразием

электронной структуры. Проведено сравнительное изучение системы Fe-Ni инварного (Fe₆₅Ni₃₅) и неинварного (Fe₂₅Ni₇₅) составов при различных температурах.

На рис.8 представлены фотоэлектронные 3s- спектры железа сплава Fe₆₅Ni₃₅ (2) и чистого Fe (1) при комнатной температуре и после нагрева до температуры $\sim 500\text{K}$ (перехода в парамагнитное состояние) (рис.8(3)).

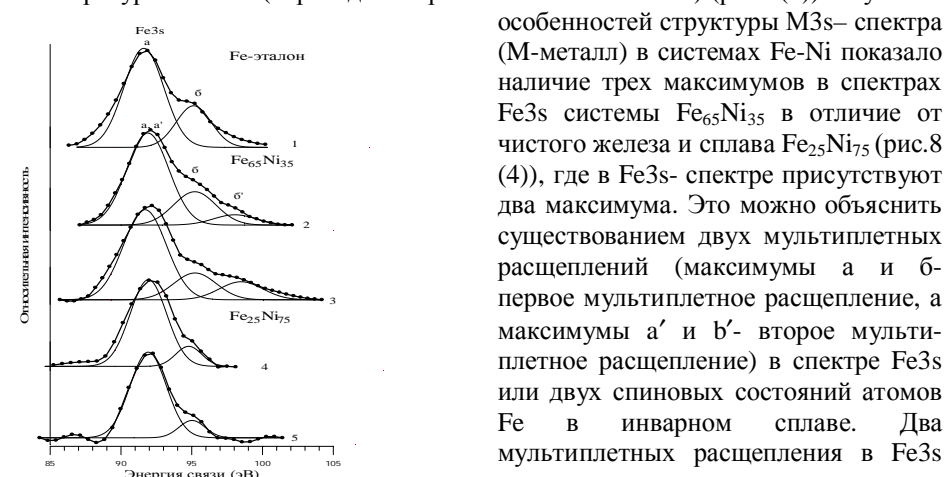


Рис.8. Рентгеноэлектронные Fe3s-спектры: 1- чистого Fe; 2 – сплава Fe₆₅Ni₃₅ при T_{комн.}, 3- Fe₆₅Ni₃₅ при T=500K; 4 – сплава Fe₂₅Ni₇₅ при T_{комн.}, 5- Fe₂₅Ni₇₅ при T=870K.

особенностей структуры M3s- спектра (M-металл) в системах Fe-Ni показало наличие трех максимумов в спектрах Fe3s системы Fe₆₅Ni₃₅ в отличие от чистого железа и сплава Fe₂₅Ni₇₅ (рис.8 (4)), где в Fe3s- спектре присутствуют два максимума. Это можно объяснить существованием двух мультиплетных расщеплений (максимумы а и б- первое мультиплетное расщепление, а максимумы а' и б'- второе мультиплетное расщепление) в спектре Fe3s или двух спиновых состояний атомов Fe в инварном сплаве. Два мультиплетных расщепления в Fe3s спектре появляются в результате того, что атомы железа в инварном сплаве Fe₆₅Ni₃₅ находятся в двух неэквивалентных положениях. Эти атомы отличаются ближним окружением и локализацией электронной плотности d- состояний и, следовательно, имеют разные магнитные моменты. Определив ΔE по спектру Fe3s системы Fe₆₅Ni₃₅ можно сказать, что одно состояние образуют атомы Fe с более локализованными d-состояниями ($\Delta E_1 = 3,9\text{эВ}$, близкое к чистому α - Fe), а другое с менее локализованными d-состояниями ($\Delta E_2 = 6,5\text{эВ}$) в результате d-d-взаимодействия с соседними атомами. Это подтверждает гипотезу Тауэра и Вейсса [7] о существовании двух положений или двух магнитных состояний для атомов Fe в ГЦК- решетке инварных сплавов. Первое мультиплетное расщепление отражает высокоспиновое состояние атомов железа, которое свойственно для α -Fe и по своим параметрам схоже со спиновым состоянием (атомным магнитным моментом) чистого железа. В окружении этих атомов Fe предположительно находятся одноименные атомы. Второе мультиплетное расщепление (а', б') характерно для тех атомов железа, у которых расстояние между соседними атомами меньше и межатомное взаимодействие между ними больше и поэтому образуется низкоспиновое состояние атомов Fe (с малым магнитным моментом) как в случае γ - Fe. В окружении этих атомов находятся атомы Ni и Fe. При переходе в парамагнитное состояние (рис.8(3)) в сплаве Fe₆₅Ni₃₅ растет число атомов железа в низкоспиновом состоянии. Атом железа с высокоспиновым