

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

СЫРОКВАШИН Михаил Михайлович

**РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ
СТРУКТУРЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ МОНОСУЛЬФИДА МАРГАНЦА
 $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$)**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
к.ф.-м.н. Коротаев Евгений Владимирович

Новосибирск – 2022

Оглавление

Список сокращений	4
Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	12
1.1. Структура и свойства монокалькогенидов марганца.....	12
1.2. Современное состояние исследований в области твёрдых растворов на основе моносulfида марганца.....	13
1.3. Физические свойства термоэлектрических материалов.....	17
1.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, как метод исследования зарядового состояния атомов.....	21
1.4.1. Разрешающая способность спектрометра.....	23
1.4.2. Учёт подзарядки образцов.....	24
1.4.3. Калибровка шкалы энергии связи.....	25
1.4.4. Очистка поверхности образца.....	25
1.5. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия, как метод анализа электронной структуры.....	26
1.6. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия. XANES-структура края поглощения.....	28
1.7. Квантово-химическое моделирование электронного строения MnS.....	31
1.8. Выводы к главе 1.....	34
Глава 2. Экспериментальная часть	35
2.1. Синтез сульфида марганца и твёрдых растворов с РЗЭ на его основе.....	35
2.2. Характеризация образцов.....	37
2.3. Методика получения рентгеновских спектров поглощения.....	37
2.4. Моделирование XANES-структуры спектров поглощения $Ln_xMn_{1-x}S$	39
2.5. Методика проведения РФЭС исследований.....	41
2.6. Методика проведения РЭС исследований.....	41
2.7. Расчёт распределения плотности состояний $Ln_xMn_{1-x}S$	43
2.8. Методика проведения измерений коэффициента Зеебека монокристаллических образцов $Ln_xMn_{1-x}S$	45
Глава 3. Характеризация и свойства твёрдых растворов $Ln_xMn_{1-x}S$	47
3.1. Рентгенофазовый анализ и распределение элементов.....	47
3.2. Элементный состав порошковых образцов $Ln_xMn_{1-x}S$	50
3.3. Локальное окружение атомов металлов в $Ln_xMn_{1-x}S$	51
3.4. Локальное окружение атомов серы в $Ln_xMn_{1-x}S$	53

3.5. Коэффициент Зеебека твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$	54
Глава 4. Исследование распределения электронной плотности в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$	57
4.1. Зарядовое состояние атомов Yb	60
4.2. Зарядовое состояние атомов Tm	62
4.3. Зарядовое состояние атомов Dy	64
4.4. Зарядовое состояние атомов Mn	65
4.5. Зарядовое состояние атомов S	72
4.6. Выводы к главе 4	76
Глава 5. Экспериментальное и теоретическое исследование особенностей формирования электронной структуры твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$	78
Заключение	89
Основные результаты и выводы	91
Благодарности	92
Список литературы	93
Приложения	116

Список сокращений

КМС – колоссальное магнетосопротивление

ПМД – переход металл-диэлектрик

РАС – рентгеновская абсорбционная спектроскопия

РЗЭ – редкоземельные элементы

РФЛА – рентгеновский флуоресцентный анализ

РСА – рентгеноспектральный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РЭС – рентгеновская эмиссионная спектроскопия

ЭДС – электродвижущая сила

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

АО – атомная орбиталь

DFT – теория функционала электронной плотности

FDM - метод конечных разностей

EXAFS – далекая тонкая структура спектров поглощения

GGA – обобщенное градиентное приближение

LDA – приближения локальной электронной плотности

XANES – ближняя тонкая структура спектров

DOS – плотность состояний

Введение

Актуальность темы исследования. Анализ современной литературы свидетельствует о том, что в настоящее время активно развивается направление материаловедения, связанное с поиском высокоэффективных термоэлектрических материалов. Актуальность данного направления, прежде всего, обусловлена тенденцией к рациональному ресурсопользованию, а также к миниатюризации и автономности электронных устройств и приборов, в т.ч. источников питания.

Высокоэффективные термоэлектрические материалы могут быть основой для систем преобразования тепловой энергии в электрическую. Применение подобных систем оправдано в случае, если подведение электроэнергии к конечному потребителю невозможно в силу его мобильности или удаленности от централизованных энергосистем (туристы, геологи, МЧС, военные и космические объекты и тд.). В таком случае, в качестве источников тепловой энергии могут быть использованы углеводородное топливо (бензин, керосин, дизель и тд.), «биотопливо» (этанол, биодизель, древесина, каменный уголь и тд.), тепловая энергия ядерного распада, солнечное излучение, геотермальные источники, рассеянное тепло (неиспользуемая тепловая энергия нагрева агрегатов, двигателей внутреннего сгорания, печей, газообразных продуктов сгорания). В концепции «умного дома» термоэлектрические преобразователи могут быть использованы для компенсации уменьшения эффективности солнечных элементов при их разогреве, а также в системах аккумуляции энергии в «тепловой» форме, системах получения электроэнергии за счет перепада температур между атмосферой и слоем грунта с постоянной среднегодовой температурой.

Актуальным направлением использования термоэлектрических материалов также является создание компактных холодильных устройств и термостатов на основе элементов Пельтье (радиаторы электронной аппаратуры, компьютерная техника, охлаждаемые оптические детекторы, сорбционные ловушки и т.д.). Наряду с этим, материалы, обладающие высокими значениями коэффициента Зеебека, могут быть использованы для создания датчиков температуры [1-7].

Интерес к твёрдым растворам на основе сульфида марганца $\alpha\text{-MnS}$, допированного редкоземельными элементами $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, обусловлен наличием у данных соединений полупроводниковых и термоэлектрических свойств [8], колоссального магнетосопротивления [9], наличия в соответствующих соединениях перехода металл-диэлектрик [10,11], а также возможности создания на их основе люминесцирующих квантовых точек и тонкопленочных покрытий электродов батарей [12-15]. В этой связи, материалы на основе MnS могут быть использованы для создания новых базовых элементов микроэлектроники и сенсорных устройств [16].

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время различные группы исследователей занимаются изучением электрофизических, магнитных и оптических свойств различного рода систем на основе сульфида марганца (кристаллы, плёнки, квантовые точки и т.д.), допированного различными переходными и редкоземельными металлами [17-27]. Однако, несмотря на большое количество работ по данной тематике, практически отсутствуют экспериментальные данные об электронном строении твёрдых растворов на основе сульфида марганца, которые могли бы подтвердить модели возникновения вышеуказанных свойств. В этой связи, целесообразным представляется привлечение набора экспериментальных методов изучения электронного строения вещества, таких как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгеновская эмиссионная (РЭС) и абсорбционная спектроскопия (РАС). Данные методы обладают высокой селективностью по исследуемому элементу за счёт использования данных об электронных переходах с глубоких электронных уровней. Так, исследование химических сдвигов рентгеновских эмиссионных и рентгеноэлектронных линий позволяет получить информацию о распределении электронной плотности; изучение тонкой структуры спектров поглощения позволяет выявить изменения в характере локального окружения при катионном замещении [27-30]. Совместное использование РЭС и РАС позволяет получить информацию о парциальных атомных вкладах в структуру зоны проводимости, валентной зоны, характере перекрытия атомных орбиталей и характере

химической связи в изучаемых соединениях [17]. Привлечение квантово-химических расчетных методов (метод конечных разностей (FDM), теория функционала плотности (DFT)) позволяет достоверно интерпретировать экспериментальные данные [27-32] и дополнить их информацией о характере химического связывания (детально изучить парциальные вклады орбиталей различной симметрии, исследовать степень перекрывание орбиталей, определить энергетическое положение уровня Ферми).

Целью диссертационной работы является проведение комплексного экспериментального и теоретического исследования особенностей электронного и пространственного строения $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$; $x=0; 0.01; 0.05$) и выявление их взаимосвязи с термоэлектрическими свойствами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучение распределения электронной плотности, локализованной на атомах в объёме и на поверхности твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$;
- исследование пространственного строения и локального окружения атомов методами рентгенофазового анализа и XANES-спектроскопии;
- расчёт полной и парциальных плотностей состояний методами квантовой химии и сопоставление со спектрами валентной полосы;
- проведение измерений температурной зависимости коэффициента Зеебека;
- установление взаимосвязи между электронной структурой и термоэлектрическими свойствами исследуемых соединений.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые проведено комплексное исследование электронного и пространственного строения твёрдых растворов на основе моносulfида марганца. Методами XANES, РФЭС и РЭС спектроскопии экспериментально определено зарядовое состояние атомов в составе $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Показано, что катионное замещение атомами лантаноидов в диапазоне концентраций $x=0.01-0.05$ не оказывает существенного влияния на характер локального окружения атомов металлов. Исследовано влияние степени катионного замещения на коэффициент Зеебека и установлена взаимосвязь термоэлектрических свойств с особенностями электронной структуры $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты комплексного исследования $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x=0; 0.01; 0.05$) показали, что катионное замещение MnS-матрицы лантаноидами начала ряда может применяться для целенаправленной модификации электронной структуры дна зоны проводимости, в то время как использование лантаноидов конца ряда приводит к перераспределению вкладов состояний в структуре валентной зоны. Полученные данные об электронной структуре катион-замещенных твёрдых растворов на основе сульфида марганца представляют интерес с точки зрения интерпретации и прогнозирования термоэлектрических свойств данного класса соединений.

Методология и методы диссертационного исследования. Теоретическую и методологическую основу работы составили научные труды российских и зарубежных авторов, посвященные вопросам исследования электронного и пространственного строения сложных химических соединений с помощью методов XANES, РФЭС, РЭС и квантово-химического моделирования электронной структуры веществ, а также работы, посвященные исследованию физико-химических свойств и электронного строения соединений на основе сульфидов переходных металлов [12-27].

В качестве методов экспериментального исследования твёрдых растворов на основе α -моносulfида марганца $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ были использованы высокохарактеристические методы XANES-, РФЭС- и РЭС-спектроскопии.

Совместное исследование РФЭС спектров 4d- и 3d-уровней лантаноидов, 2p-уровней марганца и серы, РЭС $K\alpha$ -спектров серы и марганца, K-края поглощения марганца и серы, а также L_3 -краёв поглощения лантаноидов позволило изучить распределение электронной плотности в твердых растворах $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x=0; 0.01; 0.05$), а также идентифицировать зарядовое состояние атомов элементов в объеме и на поверхности изучаемых соединений. Полученные результаты были сопоставлены с данными термоэлектрических измерений $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x=0; 0.01; 0.05$).

Совместное исследование тонкой структуры XANES-спектров, спектров валентной полосы и данных о распределении плотности состояний, полученных

методами квантовой химии, позволило изучить особенности распределения парциальных плотностей занятых и свободных состояний в структуре валентной зоны и зоны проводимости.

Проверка достоверности полученных результатов была проведена с помощью квантово-химического моделирования электронной структуры изучаемых соединений в рамках DFT-метода (программный пакет BAND). Исследование особенностей локального окружения атомов марганца, диспрозия, тулия и иттербия было осуществлено на основе анализа ближней тонкой структуры (XANES) главного К-края поглощения марганца и серы, а также L₃-края лантаноидов. Анализ XANES-структуры краёв поглощения был проведен с привлечением квантово-химических расчетов в рамках метода конечных разностей (программный пакет FDMNES).

Положения, выносимые на защиту:

- данные о характере локального окружения атомов металлов и серы для $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x=0; 0.01; 0.05$);
- результаты исследования зарядового состояния атомов металлов и серы в объёме и приповерхностном слое $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$;
- анализ парциальных вкладов состояний в структуру валентной зоны и зоны проводимости, полученные из экспериментальных и расчётных данных.

Личный вклад автора. Постановка задач исследования, анализ экспериментальных данных и подготовка к публикации статей по теме диссертации осуществлялись совместно с научными руководителями и соавторами работ. Получение и обработка рентгеновских эмиссионных спектров, данных термоэлектрических измерений (включая разработку соответствующей установки), обработка и интерпретация XANES и РФЭС спектров, а также данных РФА. Моделирование тонкой структуры XANES спектров, расчёт полной и парциальных плотностей состояний выполнены автором лично. Синтез исследуемых соединений проведен соискателем совместно с сотрудниками лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ Института неорганической химии им. Николаева СО РАН (г. Новосибирск).

Апробация результатов работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на 10-м Всероссийском симпозиуме «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2015), International Conference on Functional Materials for Frontier Energy Issues (Новосибирск, 2015), 17-м Всероссийском школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2016), International Conference "Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and applications (Новосибирск, 2016), 22-й Всероссийской конференции «Рентгеновские спектры и химическая связь» (Владивосток, 2016), 18-м Всероссийском школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2017) и Russia-Japan Joint Seminar “Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling” (Новосибирск, 2018).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, из которых 3 – в международных, 1 – в российском, входящих в международную базу научного цитирования Web of Science и опубликовано 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов обусловлена использованием набора независимых взаимодополняющих спектроскопических методов для исследования охарактеризованных образцов твёрдых растворов моносulfида марганца $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln = Dy, Tm, Yb$). Обработка полученных экспериментальных данных была проведена с использованием стандартных многократно апробированных программ: CasaXPS, XPSPeak, Origin, Viper. Корректность полученных результатов подтверждается сопоставлением с данными квантово-химических расчётов и воспроизводимостью результатов для различных методов исследования. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых ведущих научных журналах и представлены на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных

соединений, а также их спектральных характеристик.» и п.11 «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении.» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), описания экспериментальных методик и исследуемых образцов (глава 2), главы 3, посвященной характеристике и исследованию термоэлектрических свойств исследуемых изучаемых соединений, главы 4, в которой представлены результаты исследования зарядового состояния элементов (Dy, Tm, Yb, Mn, S), главы 5, посвященной исследованию электронной структуры и анализу парциальных вкладов состояний атомов металлов и серы в зонную структуру твердых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x=0; 0.01; 0.05$), заключения, выводов, благодарностей, списка цитируемой литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 120 страниц. Работа содержит 28 рисунков, 9 таблиц и список цитируемой литературы из 229 наименований. Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4.1. «Теоретические и экспериментальные исследования электронного строения молекулярных комплексов и их взаимодействий в конденсированной фазе». Результаты исследования были отмечены и поддержаны стипендией Правительства Российской Федерации.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Структура и свойства монокалькогенидов марганца

Исследование монокалькогенидов марганца представляет интерес, так как на их основе могут быть получены твёрдые растворы, обладающие широким набором интересных, с точки зрения практического применения, свойств, которые могут быть контролируемо изменены посредством варьирования концентрации и типа допирующих атомов. В монокалькогенидах марганца MnS, MnSe и MnTe наблюдаются структурные и фазовые магнитные переходы [20, 33, 34]. Для моноселенида и моносulfида марганца характерной является кристаллическая структура типа каменной соли – NaCl (гранцентрированная кубическая (ГЦК) упаковка, пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Однако, большинство монокалькогенидов марганца кристаллизуется в структуре типа NiAs (гексагональная плотноупакованная решетка (ГПУ), пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$) [35, 36, 37]. Следует отметить, что расстояние между ионами марганца и анионами увеличивается в ряду MnS (2.61 Å) → MnSe (2.73 Å) → MnTe (2.92 Å), что обусловлено увеличением ионного радиуса халькогенов [33]. Постоянные элементарной ячейки для α -MnS – $a=5.222 \text{ \AA}$ [38], для α -MnSe – $a=5.456 \text{ \AA}$ [39] и для MnTe – $a=6.701 \text{ \AA}$, $c=4.087 \text{ \AA}$ [40].

Традиционно, для получения монокалькогенидов марганца используется метод высокотемпературного синтеза в запаянных ампулах из расплавов исходных элементов высокой чистоты (MnS $T \sim 1100 \text{ K}$ [41], MnSe $T \sim 1000 \text{ K}$ [33], MnTe $T \sim 1070 \text{ K}$ [33, 42, 43]). Необходимо также отметить, что моносulfид марганца α -MnS встречается также в виде относительно редкого минерала – алабандина. В основном, алабандин встречается в составе минеральных примесей в полисульфидных месторождениях свинца, цинка и олова, в золотосеребряных и сереброполиметаллических месторождениях, реже в рудах меди и молибдена, а также базальтах, метеоритах и месторождениях марганца [44, 45]. Также сообщается об открытии уникальных мономинеральных алабантиновых месторождений в восточной части высокогорной Якутии [45, 46]. В настоящее время, алабандин рассматривается в качестве альтернативной сырья, для добычи

марганца. Однако, добыча марганца из алабантиновых руд требует разработки новой технологии обогащения для извлечения марганца, а также освобождения полученного продукта от серы [47].

Катионное замещение в монохалькогенидах марганца приводит к изменению транспортных и магнитных свойств, а также к смене характера проводимости с полупроводникового на металлический при больших концентрациях допирующих атомов [37].

Исследования магнитных и электрофизических свойств монохалькогенидов марганца и твёрдых растворов на их основе показали, что для них типичен полупроводниковый характер проводимости и антиферромагнитное упорядочение при низких температурах [36, 48]. MnS, MnSe и MnTe являются полупроводниками p-типа, а величина запрещённой зоны уменьшается в ряду MnS (2.7-2.8 эВ)→MnSe (2.0-2.5 эВ)→MnTe (0.9-1.3 эВ) [33, 37]. Температуры магнитного фазового перехода (температура Нееля, T_N) для монохалькогенидов марганца представлены в таблице 1.

1.2. Современное состояние исследований в области твёрдых растворов на основе моносulfида марганца

В настоящее время, в научном сообществе ведется активный поиск высокоэффективных термоэлектрических материалов на основе сульфидов переходных металлов [49-55]. Одним из представителей данного класса соединений являются катион-замещённые сульфиды марганца. Интерес к соответствующим материалам изначально был обусловлен обнаружением в сульфидах $Fe_xMn_{1-x}S$ эффекта колоссального магнетосопротивления ($\delta R \sim -83\%$ в полях 10kOe, $\delta R \sim -450\%$ в полях 30kOe при $T=50K$) [56-58]. В последнее десятилетие возрос интерес исследователей к твёрдым растворам на основе моносulfида марганца $M_xMn_{1-x}S$ (M – переходной или редкоземельный металл) в связи с высокими значениями величины коэффициента Зеебека ($S \sim -8000 \div +900$ мкВ/К; $S \sim 18000$ мкВ/К) [9, 59-62]. В литературе показано, что физические свойства монохалькогенидов марганца и твёрдых растворов $M_xMn_{1-x}X$ (X=S, Se, Te) на их основе в существенной степени зависят от степени катионного замещения

и типа замещающих атомов (Табл. 1 [64-88]), что позволяет проводить направленный поиск и синтез новых соединений, обладающих требуемыми физическими свойствами. Однако, увеличение степени катионного замещения в $M_xMn_{1-x}X$ выше $x > 0.05$ приводит к возникновению концентрационного перехода металл-диэлектрик (ПМД) и изменению электрофизических свойств данного класса соединений [9, 57, 60, 61, 63, 68, 78, 79]. Необходимо отметить, что в настоящее время наибольшие значения величины коэффициента Зеебека наблюдались для твёрдых растворов $Ln_xMn_{1-x}S$ (Ln – редкоземельный металл), что обуславливает наибольший интерес исследователей к данному классу твёрдых растворов. Как известно, наиболее часто в химических соединениях лантаноиды находятся в трехвалентном состоянии. Однако, для некоторых лантаноидов начала (Ce), середины (Sm, Eu) и конца (Tm, Yb) ряда также характерно проявление состояния переменной валентности [89]. Этот факт связан с особенностями строения и заполнения f-оболочек указанных атомов. В случае состояний переменной валентности состояния с разным заполнением электронных орбиталей ($4f^n$ и $4f^{n-1}+e^-$ в зоне проводимости) являются близкими по энергии. В силу такой особенности становятся возможны переходы между разными конфигурациями, а среднее число f-электронов на ион РЗМ становится нецелым. Наличие соответствующих особенностей формирования электронной структуры в некоторых случаях может приводить к нетипичному поведению физических свойств и возникновению фазовых переходов в соединениях, содержащих РЗМ с переменной валентностью. При изменении внешних условий (например температуры или давления) в таких соединениях происходят фазовые переходы, вызванные перестройкой электронной структуры (например переход металл-диэлектрик) [89], что в свою очередь приводит к значительным изменениям физических свойств (электрофизических, магнитных, оптических и др.). К подобным соединениям относятся халькогениды РЗМ, которые обладают большим набором перспективных физических свойств, что позволяет создавать функциональные материалы на их основе [90]. Таким образом, интересным представляется исследование твёрдых растворов $Ln_xMn_{1-x}S$ с атомами РЗМ

которые могут проявлять переменную валентность. В основном, халькогениды РЗМ являются узкозонными полупроводниками или полуметаллами и обладают высокой проводимостью [91, 92]. Необходимо отметить, что в случае 3d-металлов середины и начала ряда, в частности атомов марганца, внешняя 3d-оболочка является частично заполненной, как и в случае 4f-оболочки атомов РЗМ. Таким образом, проявляемые лантаноид-замещёнными твёрдыми растворами $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ физические свойства обусловлены как содержанием атомов РЗМ, так и атомов марганца, с частично заполненной оболочкой. Широкий спектр перспективных функциональных свойств данного класса соединений привлекает внимание исследователей не только с практической, но и с фундаментальной точки зрения. В настоящее время ведётся активный поиск наиболее достоверной модели для описания поведения электрофизических и магнитных свойств твёрдых растворов на основе моносульфида марганца: локализация f-электронов в зоне проводимости, валентной зоне, или зоне запрещенных состояний [61]; образование неоднородных зарядовых и спиновых состояний, таких как решеточные и магнитные поляроны, капельные и страйповые структуры и тд. [62]; возникновение решеточных дефектов вследствие замещения двухвалентных ионов марганца трехвалентными ионами лантаноидов с большим ионным радиусом, вызывающим химическое давление изменяющие кристаллическое поле и зонную структуру [63]; взаимокompенсация зарядов создаваемых донорной и акцепторной примесями [59]; фазовое магнитное и электронное расслоение [93] и др. Вместе с тем, в рассмотренных литературных источниках отсутствуют экспериментальные данные о зарядовом состоянии каждого из атомов и электронном строении твёрдых растворов на основе MnS-матрицы, которые смогли бы подтвердить, или же опровергнуть выдвинутые предположения и модели. Таким образом, твёрдые растворы $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ являются перспективными материалами, которые обладают широким набором электрофизических свойств, особенно в случае малых концентраций замещающих атомов ($x \leq 0.05$).

Физические свойства твёрдых растворов на основе халькогенидов марганца

	S(x)	T _N , К	μ, М.Б.	Θ, К
MnS [8, 20, 57, 64, 65]	–	148 (x=0)	5.8	-450
Ce _x Mn _{1-x} S [67]	увеличивается	162 (x=0.01)	–	–
		164 (x=0.03)	–	–
		155 (x=0.05)	–	–
Gd _x Mn _{1-x} S [9, 68, 69]		160 (x=0.01)	5.40	-346
		146 (x=0.05)	–	–
		130 (x=0.10)	–	-157
Tm _x Mn _{1-x} S [70, 71]		172 (x=0.01)	–	-478
		135 (x=0.05)	–	–
		132 (x=0.10)	–	–
Yb _x Mn _{1-x} S [61, 72]		139 (x=0.05)	5.0	-220
		125 (x=0.10)	4.7	-240
		109 (x=0.15)	4.91	-205
V _x Mn _{1-x} S [73]	уменьшается	150 (x=0.05)	–	-970
		125 (x=0.50)	–	-304
Cr _x Mn _{1-x} S [74]		150 (x=0.10)	5.80	-502
		120 (x=0.18)	5.71	-450
		96 (x=0.29)	5.61	-405
Fe _x Mn _{1-x} S [57, 75, 76, 77, 78]		150 (x=0.05)	–	–
		162 (x=0.10)	–	–
		185 (x=0.20)	–	-400
		198 (x=0.29)	–	–
Co _x Mn _{1-x} S [69, 79, 80, 81, 82]		165 (x=0.05)	–	–
		175 (x=0.15)	–	–
Cu _x Mn _{1-x} S [83]		151.5 (x=0.10)	5.65	-530
	151.7 (x=0.15)	5.55	-562	
	153 (x=0.20)	5.30	-570	
MnSe [35, 84, 33]	–	135 (x=0)	5.92	-370
Li _x Mn _{1-x} Se [85, 86, 87, 88]	уменьшается	80 (x=0.03)	5.65	-250
		83 (x=0.05)	5.08	-53
		73 (x=0.07)	5.08	-24
		70 (x=0.10)	4.76	55
Ti _x Mn _{1-x} Se [35, 68]		139 (x=0.05)	5.88	-334
		133 (x=0.07)	5.73	-335
		145 (x=0.10)	5.53	-350
		156 (x=0.05)	5.39	-344
V _x Mn _{1-x} Se [35]		147 (x=0.05)	5.76	-242
		139 (x=0.07)	5.64	-243
		135 (x=0.10)	5.42	-267
Cr _x Mn _{1-x} Se [36, 84]		124 (x=0.03)	5.54	-270
		125 (x=0.05)	5.36	-250
		110 (x=0.10)	5.32	-200
		100 (x=0.20)	5.36	-140
		90 (x=0.30)	4.73	-30
Fe _x Mn _{1-x} Se [35]		182 (x=0.05)	5.84	-314
		183 (x=0.07)	5.62	-281
		185 (x=0.10)	5.88	-320
Co _x Mn _{1-x} Se [35]		177 (x=0.05)	5.85	-278
	184 (x=0.10)	5.87	-267	
	180 (x=0.15)	5.73	-280	

MnTe [33, 43, 42]	–	310 (x=0)	2.40	–
Mn _x Cr _{1-x} Te [42, 40]	уменьшается	365 (x=0.10)	2.10	–
		386 (x=0.20)	1.78	–
		374 (x=0.30)	1.47	–
		335 (x=0.40)	1.18	–
		289 (x=0.50)	0.91	–
		247 (x=0.60)	0.65	–
		218 (x=0.70)	0.42	–
		195 (x=0.80)	0.28	–
		184 (x=0.90)	0.15	–

1.3. Физические свойства термоэлектрических материалов

Возникновение электродвижущей силы (ЭДС) в материалах находящихся в градиенте температур, называется эффектом Зеебека. Эффект был обнаружен немецким физиком Томасом Иоганном Зеебеком в 1822 году. Зеебеком было установлено, что в электрической цепи, состоящей из двух различных последовательно соединенных проводников, возникает ЭДС, если места контактов находятся при разных температурах (контактное термоэдс). Контактное термоэдс вызвано различием энергий уровня Ферми (E_f) контактирующих проводников. Создание контакта между проводниками приводит к выравниванию E_f и возникновению ЭДС. В полупроводниках соответствующий эффект возникает вследствие того, что носители заряда на горячем конце образца имеют более высокие энергии и скорости, чем на холодном конце, а концентрация носителей заряда в полупроводнике растет с температурой. Это приводит к тому, что возникает поток носителей заряда в направлении от горячего конца к холодному (объёмная термоэдс) [94, 95, 96]. С точки зрения термоэлектрических свойств, материалы характеризуются следующими параметрами:

1. Коэффициент Зеебека.

Одной из основных характеристик термоэлектрических материалов является коэффициент Зеебека. Математически коэффициент Зеебека может быть представлен следующим образом [97]:

$$S = \Delta U / \Delta T, \quad (1)$$

где ΔU – напряжение, возникающее на контактах термоэлемента, а ΔT – разность температур контактов. Для металлов характерна небольшая величина коэффициента Зеебека порядка нескольких сотен мкВ/К.

2. Электропроводность.

Величина электропроводности зависит от концентрации носителей заряда n , а также от степени их подвижности μ , и в случае металлов может быть описано следующим выражением [96, 98]:

$$\sigma = ne\mu_e, (2)$$

где e – заряд носителя заряда, а μ_e – его подвижность:

$$\mu_e = e\tau/m_e, (3)$$

где e – заряд, m_e – эффективная масса, а τ – среднее время между соударениями носителей заряда. Для металлов характерно большое количество носителей заряда, и составляет величину порядка $\sim 10^{22}$ см⁻³ носителей на единицу объёма, что обуславливает большую величину электропроводности $\sim 10^6$ (Ом·см)⁻¹.

В случае полупроводников, величина электропроводности определяется вкладами электронов и дырок [94, 96, 98]:

$$\sigma = ne\mu_e + p\mu_h, (4)$$

где n и μ_e – концентрация подвижность и электронов, а p и μ_h – концентрация подвижность и дырок, соответственно. Для полупроводников характерная величина электропроводности обычно лежит в интервале 10^{-4} – 10^4 (Ом·см)⁻¹.

3. Теплопроводность

Величина теплопроводности связана с переносом тепла через материалы, посредством носителей заряда или квантованных колебаний решетки (фононов) [96]:

$$k = k_e + k_{\text{реш}} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 \sigma T + k_{\text{реш}}, (5)$$

где k_e – вклад носителей заряда, $k_{\text{реш}}$ – вклад колебаний решетки, а k – постоянная Больцмана.

4. Добротность термоэлемента.

Основным параметром, характеризующим целесообразность применения термоэлектрических материалов, является его добротность (ZT). Термоэлектрическая добротность – это безразмерная величина. ZT

непосредственно связано с термоэлектрическими свойствами материалов: коэффициентом Зеебека (S), электропроводностью (σ) и теплопроводностью (k) [94, 95]:

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma \cdot T}{k}, \quad (6)$$

Для первого поколения термоэлектрических материалов, которое на настоящий момент в основном используется в электронике ZT лежит в интервале 0.8–1, к перспективным материалам относятся термоэлектрики с ZT от 1.5 до 2. Увеличение добротности до 3–4 позволит термоэлектрическим преобразователям стать конкурентоспособными в сравнении с традиционными широко применяемыми электромеханическими генераторами [7, 95].

Анализ выражения для термоэлектрической добротности показывает, что эффективные термоэлектрические материалы должны обладать высокими значениями коэффициента Зеебека, низкими значениями удельного электросопротивления и теплопроводности. В этой связи, в качестве перспективных термоэлектрических материалов рассматриваются либо узкозонные, либо сильнолегированные полупроводники, сочетающие оптимальные величины электропроводности, коэффициента Зеебека и достаточно низкой теплопроводности [99, 100]. Вместе с тем, к настоящему моменту не существует теоретического обоснования ограничения на величину термоэлектрической добротности, что стимулирует научное сообщество к оптимизации свойств существующих и создания новых термоэлектрических материалов [101, 102, 103, 104].

В качестве основных стратегий создания эффективных термоэлектрических материалов могут быть выделены следующие подходы [104, 105, 106, 107]:

- Снижение решеточной теплопроводности, вследствие использования тяжелых атомов (Te, Pb, Bi и др.) в составе материалов;
- Создание неоднородностей, позволяющих эффективно рассеивать фононы: примеси, дефекты, вакансии, разупорядоченность атомов, фазовые границы (в т.ч. металл-полупроводник), пустоты и др.;

- Реализация концепции «фононное стекло-электронный кристалл» в системах типа «гость-хозяин», заключающаяся в независимой оптимизации тепло- и электропроводящих свойств материалов;
- Наноструктурирование (частный случай неоднородности) и создание сверхрешеток из термоэлектрических материалов, позволяющих эффективно рассеивать фононы, не препятствуя электронному транспорту;
- Увеличение плотности состояний на уровне Ферми за счёт внедрения атомов редкоземельных элементов (РЗЭ) с переменной валентностью позволяющее обеспечить существенное увеличение значений термоэлектрической добротности;
- Подбор оптимальной температуры работы термоэлектрического преобразователя;
- Приложение к термоэлектрическому материалу внешних воздействий (давление, магнитное поле и тд.).

В случае катион-замещенных сульфидов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ оптимизация термоэлектрических свойств может быть реализована за счёт концентрационного перехода металл-диэлектрик (ПМД), происходящего при замещении атомов марганца ионами лантаноидов. ПМД, в данном случае может быть обусловлен наличием вкладов состояний атомов лантаноидов в общую плотность состояний в области запрещённой зоны, сдвигом уровня Ферми к границе зон. Анализ литературы показывает, что моносульфид марганца, несмотря на высокое значение коэффициента Зеебека и низкую теплопроводность, обладает малыми значениями термоэлектрической добротности вследствие высокого значения электросопротивления [108]. Использование атомов РЗМ конца ряда при получении твёрдых растворов является перспективным с точки зрения оптимизации решеточной теплопроводности исследуемых твердых растворов. С одной стороны, оно отражает необходимость использования атомов тяжелых элементов при создании термоэлектрических материалов. С другой, катионное замещение атомов марганца позволяет создать неоднородность фактически на наноразмерном уровне, что оправдано с точки зрения увеличения вероятности рассеяния фононов [61, 70]. Таким образом, соответствующие факторы могут быть

использованы для улучшения термоэлектрических свойств твердых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$) относительно исходной матрицы.

1.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, как метод исследования зарядового состояния атомов

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является одним из наиболее часто используемых неразрушающих методов для определения зарядового состояния атомов в составе химических соединений. Ионизация глубоких энергетических уровней рентгеновским излучением приводит к тому, что часть электронов, находящихся на соответствующих уровнях, покидает исследуемое соединение. Таким образом, анализ распределения фотоэлектронов по энергиям, позволяет получить энергии связи уровней, с которых были удалены электроны (Рис. 1):

$$E_{св} = h\nu - E_{кин} - \Phi_{сн}, \quad (7)$$

где $h\nu$ – энергия первичных рентгеновских квантов, $E_{св}$ – энергия связи ионизируемых уровней, $E_{кин}$ – кинетическая энергия фотоэлектронов, а $\Phi_{сн}$ – работа выхода для материала, из которого сделан спектрометр.

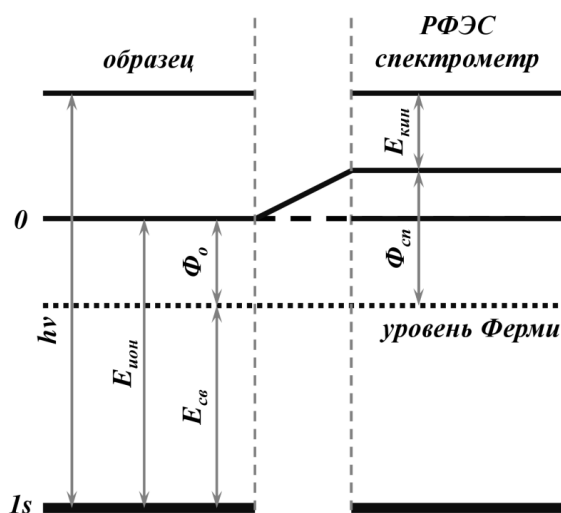


Рис. 1. Взаимосвязь энергетических характеристик исследуемого образца и РФЭС спектрометра: $h\nu$ – энергия первичных рентгеновских квантов, $E_{ион}$ – энергия ионизации, $E_{св}$ – энергия связи, Φ_0 – работа выхода образца, $E_{кин}$ – кинетическая энергия фотоэлектронов, $\Phi_{сн}$ – работа выхода материала спектрометра.

Энергии связи глубоких внутренних уровней являются характерными для каждого элемента. Этот факт обуславливает селективность метода РФЭС, и позволяет изучать электронную плотность, локализованную на атомах входящих в состав сложных химических соединений. Характеристичность энергии связи обусловлена тем, что электронная плотность валентных орбиталей оказывает влияние на экранирование внутренних уровней атома от ядра. Также, существенное влияние на спектральную форму и энергетическое положение фотоэлектронных линий может оказывать химическое окружение исследуемых атомов [122]. Это обусловлено наличием взаимодействия между электростатическим полем химического окружения атомов и электронами на изучаемых энергетических уровнях. Таким образом, энергия связи может быть записана в следующем виде:

$$E_{cs} = kQ + \sum_i \frac{q_i}{R_i} + l, \quad (8)$$

где kQ – член, отвечающий за эффективный заряд на ядре, второе слагаемое – электростатическое поле окружения (потенциал Маделунга), а l – релаксационная поправка, связанная с ионизацией энергетических оболочек атомов [109-121].

Для РФЭС спектров 3d-элементов, имеющих открытую электронную оболочку, характерно наличие мультиплетного расщепления линий, возникающего вследствие двух возможных взаимных ориентаций спинов электронов d-уровня и ионизируемой оболочки i :

$$\Delta E = \frac{1}{2l+1} \cdot (2S+1) \cdot G^2(i, d), \quad (9)$$

где l – орбитальное квантовое число, S – полный спин основного состояния системы, а $G(i, d)$ – обменный интеграл для электронов d - и i -оболочки.

В свою очередь, интенсивности линий в мультиплете для параллельной (I_{\parallel}) и антипараллельной (I_A) ориентации спинов связаны соотношением [110]:

$$\frac{I_A}{I_{\parallel}} = \frac{M_A}{M_{\parallel}} = \frac{2(S-1/2)+1}{2(S+1/2)+1} = \frac{S}{(S+1)}, \quad (10)$$

где M – мультиплетность.

Помимо мультиплетного расщепления в структуре фотоэлектронных спектров элементов с открытыми оболочками могут присутствовать спутанные линии, связанные с процессами переноса заряда. То есть, в процессе

фотоионизации происходит экранирование вакансии на оболочке 3d-металла электронной плотностью на орбиталях лиганда. Таким образом, на фотоэлектронных спектрах могут наблюдаться особенности, соответствующие наличию двух электронных конфигураций – $3d^nL^0$ (соответствует спутниковой линии в низкоэнергетической области) и $3d^{n+1}L^+$ (высокоэнергетический спутник) [111, 112, 113, 114].

Глубина выхода фотоэлектронов в зависимости от их энергии не превышает 10 нм. Таким образом, РФЭС является методом чувствительным к составу поверхности, и в структуру и форму РФЭС спектров существенный вклад могут вносить поверхностные загрязнения и оксидные пленки, которые образуются при взаимодействии с атмосферой. В этой связи, для проверки корректности получаемых результатов целесообразно проводить сопоставление получаемых данных с результатами других методов, таких как рентгеновская эмиссионная (РЭС) и рентгеновская абсорбционная спектроскопия (РАС), которые позволяют исследовать распределение электронной плотности на атомах в объеме исследуемых соединений [109-116].

1.4.1. Разрешающая способность спектрометра

Важной характеристикой рентгеновского спектрометра является его разрешающая способность, которая определяется полушириной на полувысоте исследуемой линии $\Delta E_{\text{л}}$:

$$\Delta E_{\text{л}} = E_{\text{ур}} + E_{\text{ап}} + E_{\text{v}} + E_{\text{н.з.}}, \quad (11)$$

где $E_{\text{ур}}$ – полуширина на полувысоте изучаемого уровня, $E_{\text{ап}}$ – аппаратное уширение, связанное с невозможностью осуществления идеальной фокусировки электронов, E_{v} – полуширина на полувысоте рентгеновской линии, с помощью которой выбиваются электроны из образца, $E_{\text{н.з.}}$ – уширение, связанное с неравномерной зарядкой частиц исследуемого образца.

Следует отметить, что величина $E_{\text{ур}}$ изменяется в широких пределах – от десятков до десятых долей электронвольта. Так как ширина внутренних электронных уровней увеличивается при переходе от валентных оболочек к более глубоким оболочкам. В этой связи, для того, чтобы уменьшить $E_{\text{ур}}$ до величин

порядка ~ 1 эВ обычно исследуют внутренние уровни с главным квантовым числом на одну-две единицы меньше, чем у валентных электронов. Так, для элементов первого периода исследуются $1s$ -уровни, для второго и третьего периодов $2p$ -уровни, а для элементов группы палладия и лантаноидов – $3d$ -, $4d$ - и $4f$ -уровни.

Величина $E_{ап}$ в зависимости от прибора и условий съёмки спектра лежит в интервале от 0.3 до 0.8 эВ. Величина E_0 лежит в интервале от 0.6 до 0.8 эВ для $MgK\alpha$ - и $AlK\alpha$ -линий, и составляет около 40% от величины $E_{д}$. Величина $E_{н.з.}$ может достигать нескольких десятых электронвольт, и для её уменьшения при подготовке исследуемого образца рекомендуется добиваться наиболее гладкой и однородной поверхности или облучать образец потоком медленных электронов.

1.4.2. Учёт подзарядки образцов

В процессе проведения эксперимента, при облучении исследуемого образца рентгеновским излучением, между образцом и материалом спектрометра устанавливается электрическое равновесие, т.е. происходит выравнивание уровней Ферми спектрометра и образца. Таким образом, в качестве нуля отсчёта кинетической энергии выбитых электронов принимают уровень Ферми материала спектрометра. В таком случае, величина энергии связи $E_{св}$ будет определяться следующим выражением:

$$E_{св} = h\nu - E_{кин} - \Phi_{сп} \pm E_{зар}, \quad (12)$$

где $h\nu$ – энергия первичных рентгеновских квантов, $E_{кин}$ – кинетическая энергия фотоэлектронов, $\Phi_{сп}$ – работа выхода материала спектрометра, а $E_{зар}$ – разность потенциалов поверхностного слоя вещества и материала спектрометра. В общем случае поверхностный слой вещества может заряжаться как положительно, так и отрицательно по отношению к спектрометру. Отрицательный заряд возникает в том случае, когда вблизи поверхности образца находится большое количество вторичных электронов. На величину $E_{зар}$ могут оказывать влияние различные факторы, такие как напряжение и ток рентгеновской трубки, угол между образцом и потоком рентгеновского излучения, ток вторичных электронов и др. [109, 117, 118, 119]. Для учета подзарядки образцов используется калибровка шкалы энергии связи.

1.4.3. Калибровка шкалы энергии связи

Для энергетической калибровки РФЭС-спектров, в зависимости от рода поставленной задачи и типа исследуемых соединений, могут применяться различные методики.

Например, при исследовании ряда изотипных соединений, схожих по химическому строению, в составе которых есть атом, для которого известно, что величина энергии связи не должна существенно изменяться в этом ряду, то в таком случае все измеряемые значения $E_{св}$ могут быть нормированы к одной и той же величине $E_{св}$ для этого атома. Таким образом, энергии связи всех остальных исследуемых уровней будут определены относительно энергии связи для этого атома.

Однако, в общем случае, необходимо прибегать к использованию внешних стандартов. В качестве внешних стандартов могут быть использованы тонкие пленки металлов, осаждённые на поверхность образца в вакууме. Также, существует методика использования внешнего стандарта, полученного путём смешивания исследуемого соединения с фторидом лития LiF. В таком случае, для привязки спектров используется величина энергии связи F1s.

В настоящее время, наиболее распространенным методом энергетической привязки фотоэлектронных спектров является использование внешнего стандарта. Самым распространенным внешним стандартом является величина энергии связи для 1s уровня углерода (284.6–285.0 эВ) от слоя углеводородов, оседающих из атмосферы на образце при хранении, а также в результате проникновения в аналитическую камеру спектрометра паров масел от вакуумных насосов и дегазации органических вакуумных прокладок.

1.4.4. Очистка поверхности образца

Как отмечалось в выше, РФЭС спектроскопия относится к поверхностным методам анализа химических соединений. В этой связи, для получения информации об исследуемом соединении, его поверхность необходимо очистить от загрязнений и оксидной пленки, образующееся при взаимодействии

исследуемого образца с атмосферой. Наиболее широко используемый метод очистки поверхности – это ионное травление.

При взаимодействии ионов с поверхностью образца порядка нескольких процентов энергии падающих ионов передаётся атомам образца, что приводит к распылению его поверхностных слоев. Как правило в таком случае в основном распыляются нейтральные частицы, и в меньшей степени отрицательные и положительные ионы.

Скорость распыления образца может быть представлена в следующем виде [118, 120]:

$$v = \frac{0.06\gamma IA}{\rho}, \quad (13)$$

где γ – коэффициент распыления, I – ток пучка ионов, а A и ρ – масса и плотность образца, соответственно. Величина коэффициента распыления γ зависит от различных факторов, таких как масса иона, используемого для травления, энергия и угол пучка ионов относительно поверхности образца. Для РФЭС исследований обычно используют ионы благородных газов (Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ , Xe^+). Ионное травление ведется при давлении $\sim 10^{-5}$ Торр, а в качестве газа используется аргон, в силу его доступности и дешевизны, относительно остальных благородных газов. Энергия пучка ионов составляет от нескольких сотен электронвольт до нескольких килоэлектронвольт.

1.5. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия, как метод анализа электронной структуры

Ионизация внутренних энергетических уровней атомов приводит к возникновению каскада переходов электронов с внешних уровней на ионизируемый уровень. При этом избыток энергии, соответствующий эмиссионному переходу, выделяется в виде кванта вторичного характеристического рентгеновского излучения с энергией:

$$h\nu = E_f - E_i, \quad (14)$$

где h - постоянная Планка, ν - частота излучения, E_f - энергия конечного уровня, а E_i - энергия начального уровня. Вероятность перехода между начальным и конечным состояниями системы в дипольном приближении может быть описана как:

$$p_{i,j} = \frac{2\pi}{h} \left| \langle \Psi_f | \hat{e}\vec{r} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) , \quad (15)$$

где $\hat{e}\vec{r}$ – оператор дипольного перехода между начальным и конечным состояниями, описываемыми волновыми функциями Ψ_i и Ψ_f , соответственно.

В рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС), аналогично РФЭС, энергии эмиссионных переходов являются характеристичными для каждого элемента, а энергетическое положение эмиссионных линий зависит от электронной плотности на валентных орбиталях атома, и связано с зарядовым состоянием атомов исследуемого элемента [115-125]. Следует отметить, что электроны на внешних молекулярных орбиталях являются коллективизированными, и в этой связи теряют свою характеристичность, в то время как электроны, расположенные на глубоких внутренних уровнях, остаются локализованными вблизи ядра изучаемых атомов. Таким образом, по энергиям рентгеновских переходов можно судить об эффективном заряде атомов в исследуемых соединениях. Величина эффективного заряда атомов может быть оценена из анализа химических сдвигов рентгеновских эмиссионных линий соответствующих элементов. В силу того, что электронные переходы происходят в Кулоновском поле, создаваемым атомами исследуемой системы, энергии рентгеновских эмиссионных линий зависят лишь от электронной плотности на исследуемых уровнях, что в конечном счёте приводит к упрощению выражения (8), которое в случае РЭС может быть записано в следующем виде:

$$E = kQ, \quad (16).$$

Величина химических сдвигов для РЭС спектров обычно в десятки раз меньше, чем в случае РФЭС спектров, и составляет величину порядка нескольких десятых электронвольт.

В случае переходных металлов количество неспаренных электронов на незаполненной оболочке может приводить к уширению эмиссионных линий

(мультиплетное уширение) [122]. Данное уширение влияет как на конечный, так и на начальный уровни, участвующие в эмиссионном переходе. Так, в случае $K\alpha_{1,2}$ -спектров (переход $2p \rightarrow 1s$) для конечного $1s$ -уровня величина мультиплетного расщепления составляет сотые доли электронвольт, а для начального $2p$ -уровня – десятые доли электронвольта. Следует отметить, что энергия соответствующего перехода зависит от степени окисления исследуемого атома.

РЭС позволяет получить информацию о распределении электронной плотности и на атомах элементов в составе сложных химических соединений. Сопоставление полученных результатов РЭС с данными РФЭС позволяет существенно дополнить данные о распределении электронной плотности на атомах элементов исследуемой системы. К преимуществам РЭС можно отнести отсутствие необходимости учёта влияния состава поверхностного слоя образца, поскольку глубина выхода рентгеновских квантов соответствует микронным слоям исследуемого вещества [115, 121].

1.6. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия. XANES-структура края поглощения.

В процессе поглощения рентгеновских квантов с энергиями, равными потенциалам ионизации энергетических уровней атома, возникают «скачки» коэффициента поглощения вещества, которые называются краями поглощения атома. Энергетическое положение края поглощения внутренних уровней атомов, как и в случае РФЭС- и РЭС-спектров, является характеристическим и зависит от электронной плотности на атомах исследуемого элемента (Рис.2).

Форма границы непрерывного спектра поглощения имеет вид арктангенсоиды и описывается формулой [115,122]

$$\mu(\omega) = \frac{\mu_{\infty}}{\pi} \left[\arctg \frac{(\omega - \omega_{\infty})}{\gamma/2} + \frac{\pi}{2} \right], \quad (17)$$

где μ_{∞} – значения коэффициента поглощения вдали от края поглощения, а γ – ширины линий поглощения. При $\omega = \omega_{\infty}$ имеем $\mu(\omega_{\infty}) = \mu_{\infty}/2$, т.е. на границе непрерывного спектра (переходы на виртуальные уровни – электрон покидает пределы атома) кривая поглощения достигает половины своего асимптотического

значения и соответствует точке перегиба. Именно эта точка определяет значение энергии, отвечающее потенциалу ионизации I_i внутреннего уровня i . Наличие плавной границы при переходе от дискретного спектра (переходы на свободные уровни) к непрерывному обусловлено конечной шириной начального состояния рентгеновского перехода.

Наличие свободных энергетических уровней у атомов в химических соединениях делает возможными электронные переходы с внутренних энергетических уровней, которые обуславливают появление в структуре спектров поглощения особенностей, усложняющих интерпретацию зарядового состояния атомов на основании энергетического положения края.

В дипольном приближении сечение поглощения может быть описано следующим выражением [116, 127]:

$$\sigma(\omega) = 4\alpha\pi^2\hbar\nu \sum_{i,f} \left| \langle \psi_f | \hat{e}\vec{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(\hbar\nu - E_f + E_i), \quad (18)$$

где α – постоянная тонкой структуры, $\hbar\nu$ – энергия кванта рентгеновского излучения.

В случае атома ширина возбужденного уровня определяется полной вероятностью перехода в невозбужденное состояние. Полная ширина спектральной линии, в таком случае, будет определяться шириной начального и конечного состояний, а также наличием естественной ширины энергетического уровня. Время жизни τ и вероятность p_{ij} перехода из возбужденного состояния i (отсутствие одного электрона на i -ом уровне) в состояние j с меньшей энергией связаны соотношением $\tau = 1/p_{ij}$. Полная вероятность p_i для атома перейти из состояния i путем перехода в любое другое состояние j определяется как сумма p_{ij} по всем j . Если обозначить среднюю длительность пребывания атома в состоянии i через τ_i (эффективное время жизни состояния i), получим $\tau_i = 1/p_i$. Согласно соотношению неопределенностей, в этом случае энергия уровня i может принимать любые значения внутри некоторого интервала энергий ΔE_i , величина которого обратно пропорциональна τ_i [115]:

$$\Delta E_i \sim p_i = 1/\tau_i, \quad (19)$$

т.е. энергетическая ширина уровня будет тем больше, чем больше вероятность для атома выйти из состояния i в единицу времени. Очевидно, чем ближе к ядру атома расположены электроны оболочки, в которой образована рентгеновская дырка, тем больше число возможных переходов электронов с более внешних оболочек, благодаря которым атом может выйти из данного состояния, т.е. тем больше и ширина уровня. Поэтому K -уровень характеризуется гораздо большей шириной (~ 0.9 и ~ 30 эВ, для Mn и Ln , соответственно), чем внешние возмущенные уровни атома (~ 0.001 и ~ 0.5 эВ) [123]. В этой связи, при исследовании рентгеновских спектров поглощения атомов можно пренебречь шириной конечных (оптических) уровней перехода и считать, что ширина линии поглощения в рентгеновском спектре определяется шириной начального рентгеновского уровня.

К ближней тонкой структуре края поглощения (XANES - X-ray Absorption Near Edge Structure) относят энергетический интервал ~ 50 эВ за краём поглощения. Особенности, наблюдаемые на XANES спектрах, соотносятся с характером локального окружения изучаемого атома. Для достоверной интерпретации особенностей тонкой структуры рентгеновских абсорбционных спектров обычно привлекается квантово-химическое моделирование, результаты которого сопоставляются с экспериментом.

Важной методикой при исследовании электронного строения сложных химических соединений является представление рентгеновских эмиссионных, абсорбционных и фотоэлектронных спектров в единой шкале энергий (рис. 2). При формировании химической связи между атомами в химических соединениях образуется единая система молекулярных орбиталей (МО) или зон, в случае твердого тела. Валентные электроны атомов, входящих в состав соединения, распределяются между этими орбиталями, образуя систему занятых МО. На ряду с этим, имеются также свободные, не занятые электронами МО. Электроны глубоких внутренних уровней остаются при этом локализованными на «своих» атомах, и не принимают участия в образовании химических связей. Таким образом, если исследовать валентные уровни посредством рентгеновских спектров, то одна и та же система МО может быть исследована с «точки зрения» различных типов атомов,

входящих в состав соединения. В результате сопоставления рентгеновских спектров для элементов в составе исследуемых соединений можно определить характер межатомных электронных взаимодействий и парциальные вклады каждого элемента в структуру валентной зоны и зону проводимости, а также исследовать энергетическое положение занятых и свободных состояний. При энергетической привязке спектров используются данные о потенциалах ионизации внутренних уровней исследуемых элементов, которые могут быть получены из РФЭС или РАС спектров.

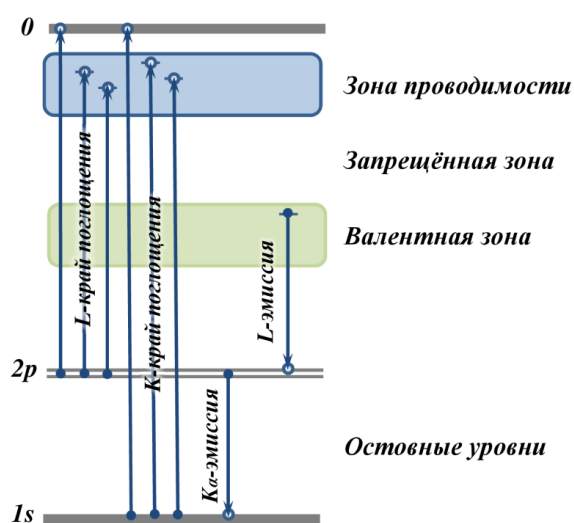


Рис. 2. Схема рентгеновских переходов и электронные уровни.

1.7. Квантово-химическое моделирование электронного строения MnS

На настоящий момент, в литературе имеется довольно большое количество информации о квантово-химических расчетах электронной структуры и плотности состояний для моносulfида марганца. Халькогениды переходных металлов проявляют разнообразные физические свойства, которые существенно зависят от состава, стехиометрии и внешних условий, оказываемых на образец. Важную роль в понимании и интерпретации экспериментальных данных имеет электронное строение изучаемых химических соединений.

Моносulfид марганца имеет несколько полиморфных форм. Наиболее стабильной формой в нормальных условиях является α -MnS со структурой типа NaCl. Однако, при приложении высокого внешнего давления, или использовании специальных процедур синтеза могут быть получены модификации со

структурным типом сфалерита (β -MnS) или вюрцита (γ -MnS) [128, 129, 130, 131]. Для всех трех модификаций моносulfида марганца характерно антиферромагнитное упорядочение при низких температурах [130, 132].

Согласно данным квантово-химических расчётов (рис. 3), в глубине валентной зоны ($E \sim -14 \div -21$ эВ) локализованы 3s-состояния серы [133, 134]. Наибольший вклад в структуру валентной зоны моносulfида марганца вносят 3d-состояния атомов марганца. Несколько меньший вклад в структуру зоны вносят 3p-состояния атомов серы [129, 128, 134, 135, 136]. Данные вклады локализованы вблизи уровня Ферми, на глубине $\sim -3 \div -8$ эВ, в зависимости от метода расчёта [133, 135]. Далее, находится уровень Ферми и энергетическая щель между занятыми и свободными состояниями, величина которой лежит в диапазоне от 0.8 до 2 эВ, в зависимости от используемого метода расчёта [128, 135, 136]. Следует отметить, что экспериментальная величина ширины запрещенной зоны для α -MnS лежит в энергетическом интервале 2.4-3.1 эВ [138-140]. Для теории функционала плотности характерна недооценка ширины энергетической щели [135]. В этой связи, проведение точных квантово-химических расчётов этого параметра требует применения специальных вычислительных методов. Во всех рассмотренных работах об электронном строении sulfида марганца отмечается наличие высокой

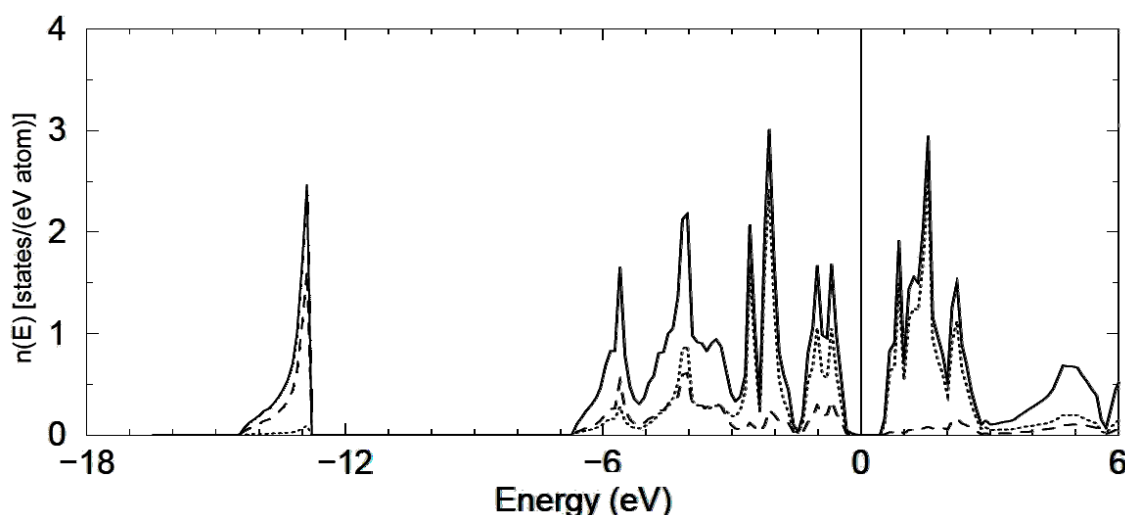


Рис. 3. Плотность состояний сульфид марганца α -MnS: полная плотность состояний (сплошная линия), суммарный вклад состояний серы (пунктирная линия) и марганца (точки) [135].

степени гибридизации Mn3d- и S3p-состояний в области потолка валентной зоны [128, 135, 136, 141].

Известно, что в соединениях редкоземельных элементов 4f-уровень расположен вблизи уровня Ферми (рис. 4). Такое расположение уровня приводит к тому, что f-электроны могут быть делокализованы и занимают одно из состояний в зоне проводимости [89, 142]. Увеличение плотности состояний вблизи уровня Ферми приводит к возникновению фазовых переходов, которые имеют электронную природу, связаны с изменением заполнения уровней и обычно являются переходами типа диэлектрик-металл. Халькогениды РЗМ обладают аномалиями в решеточных свойствах, теплоёмкости, магнитной восприимчивости и электрофизических свойствах. Все вышеперечисленные особенности физических свойств, прежде всего, связаны со специфическим строением электронной структуры в соединениях РЗМ [90], таких как близость 4f-5d состояний, частичной локализацией 4fn -электронов и тд. Таким образом, можно заключить, что проявляемые $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ физические свойства обусловлены, с одной стороны особенностями электронного строения исходной моносльфидной матрицы, а с другой наличием вкладов f-состояний лантаноидов в электронной структуре твёрдых растворов. Катионное замещение исходной матрицы лантаноидами начала ряда может применяться для целенаправленной модификации электронной структуры, прежде всего, дна зоны проводимости, в то время как использование лантаноидов конца ряда приводит к перераспределению вкладов занятых

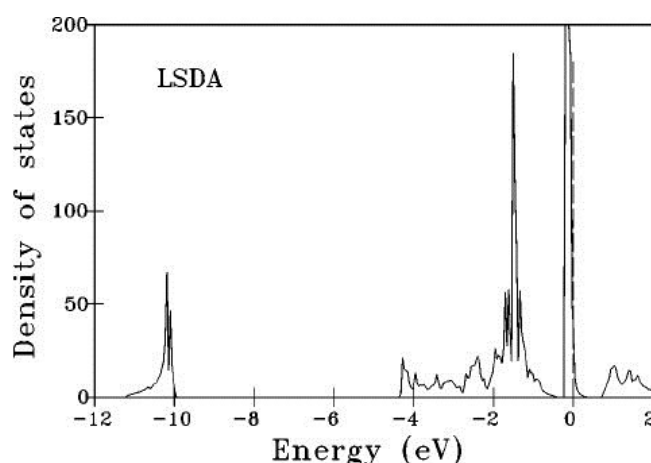


Рис. 4. Полная плотность состояний сульфида Yb_4As_3 и уровень Ферми (вертикальная пунктирная линия) [142].

состояний в структуре валентной зоны. В этой связи, получение экспериментальных и теоретических данных об особенностях электронного строения $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x = 0.01; 0.05$) является одним из ключевых факторов, которые могут быть использованы при интерпретации физических свойств данного класса соединений.

1.8. Выводы к главе 1

Представленный выше литературный обзор показывает, что к настоящему моменту не было проведено комплексного экспериментального исследования электронного строения твердых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x=0; 0.01; 0.05$). В литературных источниках отсутствуют экспериментальные данные о зарядовом состоянии и атомов в составе исследуемых соединений, и также данные о парциальных атомных вкладах состояний элементов в структуру валентной полосы и полосы проводимости изучаемых соединений. Проведение соответствующих исследований представляется важным для понимания природы физических свойств $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Таким образом, можно заключить, что имеется практическая востребованность данного класса соединений вследствие широкого спектра проявляемых физических свойств, а достоверная информация об их электронной структуре может быть успешно получена не только из теоретических и модельных представлений, но с помощью эффективных экспериментальных методов (РФЭС, РЭС и XANES).

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез сульфида марганца и твёрдых растворов с РЗЭ на его основе

В качестве исходных твёрдых веществ были использованы оксиды марганца MnO_2 (ТУ 6-09-5198-84) и редкоземельных металлов Dy_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 (марки ДиО-И, ТуО-И, ИБО-В), чистотой 99.99%. В качестве сульфидирующего реагента использовался роданид аммония NH_4CNS (ГОСТ 27067-86).

Порошковые образцы $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln=Dy, Tm, Yb; x=0; 0.01; 0.05$) были получены методом твёрдофазного синтеза в сульфидирующей атмосфере. Размер поликристаллических частиц составлял ~ 30 мкм. Смесь оксидов в необходимом стехиометрическом отношении (Табл. 2), тщательно перетиралась в агатовой ступке в течение ~ 30 мин. Далее, полученная смесь

Т а б л и ц а 2

Навески оксидов для проведения твердофазного синтеза в сульфидирующей атмосфере

	MnO_2 , г	Ln_2O_3 , г
MnS	3.000	–
Dy_{0.01}Mn_{0.99}S	2.936	0.064
Dy_{0.05}Mn_{0.95}S	2.696	0.304
Tm_{0.01}Mn_{0.99}S	2.934	0.066
Tm_{0.05}Mn_{0.95}S	2.686	0.314
Yb_{0.01}Mn_{0.99}S	2.933	0.067
Yb_{0.05}Mn_{0.95}S	2.680	0.320

помещалась в лодочку из стеклоуглерода, которая загружалась в горизонтальный кварцевый реактор, в котором устанавливалась необходимая температура. Для образования сульфидирующей атмосферы, роданид аммония нагревался до температуры $T \sim 195^\circ C$, после чего поток сульфидирующих реагентов (газообразная смесь H_2S , CS_2 и $HNCS$) поступал в реактор с расположенной в нем лодочкой из стеклоуглерода, где происходил процесс сульфидирования. Скорость испарения реагента оставалась постоянной до полного израсходования реагента, что обеспечивало постоянство парциального давления компонентов пара роданида на входе в реактор в течение всего процесса сульфидирования. Процесс сульфидирования включал в себя несколько стадий и проводился диапазоне

температур 780–1040°C: 780°C (1-3 ч) и 1040°C (7-15 ч). В зависимости от образца, общее время синтеза составляло 9–15 ч. Контроль полноты сульфидирования осуществлялся методом взвешивания и РФА. На рис. 6 представлены дифрактограммы стадий синтеза на примере твёрдого раствора $\text{Yb}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$. Можно видеть, что по мере увеличения температуры и длительности процесса синтеза, вся загрузка оксидов превращается в твердый раствор, с образованием промежуточного оксисульфида $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (дифрактограммы (1) и (2) на рис. 5). Процесс сульфидирования считается завершённым, когда на дифрактограмме присутствуют только пики, соответствующие структуре MnS (дифрактограмма (3) на рис. 5).

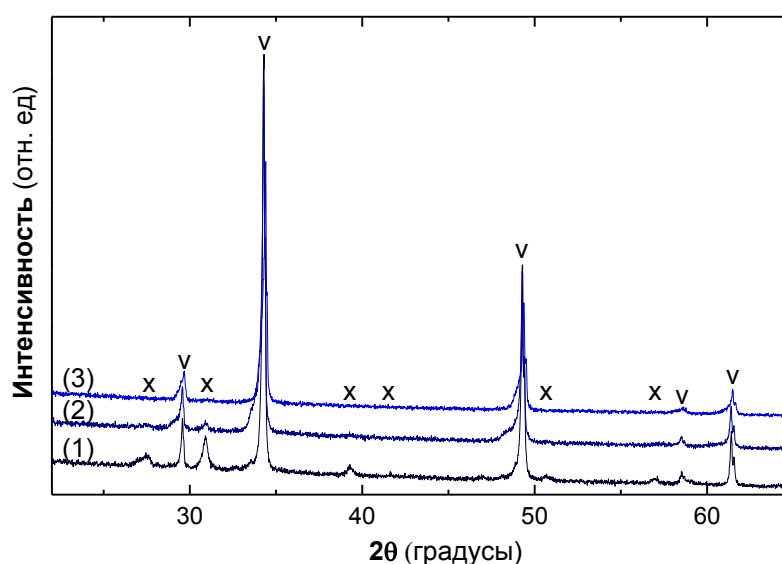


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ для различных стадий синтеза на примере $\text{Yb}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$: (1) - 780°C в течение 3 часов, (2) - 1040°C в течение 4 часов, (3) - 1040°C в течение 3 часов. Обозначение пиков на дифрактограммах: $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ (x); $\text{Yb}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ (v).

Объёмные кристаллические образцы (~5 мм) были получены методом кристаллизации из расплавов с использованием высокочастотного индукционного нагрева при температурах ~1700°C (для MnS $T_{\text{плав}} \approx 1615^\circ\text{C}$) из предварительно синтезированных порошков твердых растворов. В ячейку индукционной печи помещался корундовый тигель, в котором находилась навеска $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ в графитовом тигле. В тигель с образцом добавлялась элементарная сера, для сохранения стехиометрического состава. Тигель с образцом окружался экранами из стеклоглерида, которые нагревались высокочастотным электромагнитным полем,

создаваемым индуктором. Процесс происходил в потоке высокочистого аргона при заданных скоростях нагрева ($\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в течение 2 ч) и охлаждения ($\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

2.2. Характеризация образцов

РФА. Фазовый состав и определение параметров кристаллической решетки тонкодисперсных порошков осуществлялся на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni фильтр, диапазон $25\text{--}65^\circ 2\Theta$, шаг 0.03° , накопление 2 с). Образцы для исследования готовили следующим образом: образец истирался в агатовой ступке в присутствии гептана, после чего полученная суспензия наносилась на полированное стекло. После испарения гептана образец представлял собой тонкий слой толщиной ~ 100 мкм). В качестве внешнего эталона использовался образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично.

СЭМ. Исследование морфологии поверхности было проведено на сканирующем электронном микроскопе с автоэлектронной эмиссией JEOL JSM-6700F. Элементный состав исследовали методом энергодисперсионного анализа картографированием участка образца для получения распределения элементов (Mn, Dy, Tm, Yb и S) на поверхности с использованием энергодисперсионного анализатора Bruker Quantax 200 EDS. Запись энергодисперсионных спектров осуществляли при ускоряющем напряжении электронного пучка 15 кВ. Время накопления составляло 15 минут. Концентрации Mn, Dy, Tm, Yb и S были определены с погрешностью 2–5%.

РФА. Элементный состав тонкодисперсных образцов был охарактеризован на спектрометре Bruker MISTRAL M1. Исследование элементного состава проводилось с использованием излучения рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом (напряжение 50 кВ, ток 800 мкА) и коллиматором диаметром 700 мкм. Время накопления составляло 300 секунд. Количественный анализ позволил оценить стехиометрический состав образцов (погрешность метода 2–5%).

2.3. Методика получения рентгеновских спектров поглощения

Рентгеновские спектры поглощения лантаноидов (LnL_3 -край $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$) и марганца (MnK -край) были получены в режиме «на пропускание» с

использованием синхротронного излучения на накопителе ВЭПП-3 на станции EXAFS-спектроскопии ЦКП Сибирского Центра Синхротронного и Терагерцового Излучения (ИЯФ СО РАН, Новосибирск). В качестве монохроматора синхротронного излучения использовался двухкристальный монохроматор Si(111) с энергетическим разрешением $(\Delta E/E) 1.6 \cdot 10^{-4}$ в исследуемом энергетическом диапазоне. Для каждого образца, по формуле (17) были сделаны навески для оптимального скачка поглощения. Для получения спектров навески, исследуемых соединений были перетерты с целлюлозой, прозрачной в исследуемом рентгеновском диапазоне. После чего, полученные образцы спрессовывались в поглотители. Смешивание исследуемых соединений, с последующим прессованием позволило получить гомогенные образцы.

Рентгеновские спектры поглощения серы (SK-край) исследуемых твердых растворов были получены в режиме на пропускание с использованием синхротронного излучения на накопителе ВЭПП-4 на метрологической станции «Космос» в ЦКП Сибирского Центра Синхротронного и Терагерцового Излучения (ИЯФ СО РАН, Новосибирск). В качестве монохроматора синхротронного излучения использовался двухкристальный монохроматор Si(111) с энергетическим разрешением $(\Delta E/E) 1 \cdot 10^{-4}$ в исследуемом энергетическом диапазоне. Для получения спектров при помощи клея образцы равномерно наносились на майларовую пленку толщиной 3 мкм. Каждый поглотитель состоял из двух слоев пленки с нанесенным образцом.

Для обеспечения контрастности получаемых спектров поглощения, требуется приготовление однородных поглотителей с оптимальной поверхностной плотностью. Масса навески для приготовления поглотителей были рассчитаны согласно методике, описанной в [123, 143], по формуле:

$$m = Sm_0, \quad (20)$$

где m – оптимальная масса исследуемого образца, S – площадь поглотителя, а m_0 – оптимальная поверхностная плотность поглотителя:

$$m_0 = 2.3 \frac{\lg \tau_{m1} - \lg \tau_{m2}}{\tau_{m1} - \tau_{m2}} = 2.3 \frac{\lg \rho_s}{\tau_{m1}(1 - \rho_s^{-1})} \text{ г/см}^2, \quad (21)$$

где m_0 – оптимальная поверхностная плотность поглотителя, τ_{m1} – массовый коэффициент поглощения с низкоэнергетической области (до скачка поглощения), τ_{m2} – массовый коэффициент поглощения в высокоэнергетической области (после скачка поглощения), ρ_s – скачок поглощения исследуемого уровня.

В свою очередь, массовые коэффициенты поглощения, были рассчитаны по формуле:

$$\tau_m = \sum C_i (\tau_m)_i, \quad (22)$$

где $C_i = \frac{n_i A_i}{M}$ – весовая концентрация компонента в веществе, M – молекулярный вес, n_i – число атомов i -го элемента в формуле, а $(\tau_m)_i$ – массовый коэффициент поглощения вещества, вычислялся по формуле:

$$(\tau_m)_i = \frac{Z_i}{A_i} N_A (\tau_e)_k^{(i)}, \quad (23)$$

где Z_i – порядковый номер компонента, A_i – его атомный вес, $(\tau_e)_k^{(i)}$ – электронный коэффициент поглощения, а N_A – число Авогадро. Значения $(\tau_e)_k^{(i)}$, и ρ_s были взяты из [123, 144].

2.4. Моделирование XANES-структуры спектров поглощения $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

Для моделирования XANES-структуры рентгеновских спектров поглощения марганца, лантаноидов и серы был использован программный пакет FDMNES [127, 145-148], в основе которого лежит принцип приближения локальной электронной плотности (LDA) [145, 146, 149]. Использование LDA-приближения позволяет достаточно хорошо описать процессы, происходящие в веществе при поглощении рентгеновского излучения. Программа основана на применении метода конечных разностей (FDM – Finite Difference Method) для решения уравнения Шредингера в точках пространства, соответствующих узлам кристаллической решетки. Таким образом, неизвестными являются значения волновой функции ψ_i в каждой i -ой точке сетки. В таком случае, лапласиан системы может быть записан как:

$$\Delta \psi_i = \frac{1}{d^2} \left(\frac{4}{3} \sum_{j,v} \psi_j^v - \frac{1}{12} \sum_{j,v} \psi_j^{vv} - \frac{15}{2} \psi_i \right), \quad (24)$$

где d – расстояние между точками, ψ_j – значения волновой функции для ближайшей и второй по удалению точек сетки, v – направление («+» или «-»). В общем случае оператор Лапласа может быть записан как:

$$\Delta\psi_i = \sum_j l_{ij}\psi_j, \text{ где } l_{ij} = -\sum_{i \neq j} l_{ij}. \quad (25)$$

В итоге, уравнение Шредингера в i -ой может быть записано в форме:

$$(-l_{ii} + V_i - E)\psi_i - \sum_j l_{ij}\psi_j = 0, \quad (26)$$

где V_i – потенциал, создаваемый атомами рассматриваемого кластера.

С уменьшением шага сетки d повышается точность вычислений, что приводит к увеличению продолжительности проводимых расчётов. Для оптимизации временных затрат, в FDMNES пространство в пределах рассматриваемого кластера атомов разбивается на внутриатомные и межатомные области. Волновая функция раскладывается по сферическим гармоникам и рассчитывается для внутриатомных (размер 0.5–0.7 Å) и межатомных областей, где происходит разбиение пространства на сетку, а также внешней области, расположенной за пределами кластера. Внутри кластера потенциал, создаваемый атомами, описывается в рамках LDA-приближения. Атомы, расположенные за пределами кластера, не вносят вклад в решение уравнения Шредингера, поэтому потенциал в этой области считается постоянным. В качестве обменно-корреляционного потенциала используется потенциал Хедина-Ланквиста. При построении спектра поглощения рассматривается состояние атома с вакансией на орбитали, соответствующей начальным состояниям, и дополнительным электроном на нижней свободной орбитали. Расчёт сечения поглощения выполнены в дипольном приближении. Для учета аппаратных искажений, вносимых спектрометром, использовались встроенные в программу алгоритмы уширения полученных теоретических спектров.

Кристаллографические данные для исходной MnS-матрицы были взяты из базы структурных данных неорганических соединений (ICSD - Inorganic Crystal Structure Data base) [150]. В случае катион-замещённых твёрдых растворов $L_nMn_{1-x}S$ один и четырёх неэквивалентных атомов марганца был заменен на атом лантаноида (Dy, Tm или Yb), в качестве кристаллографического параметра a использовались данные РФА. В процессе проведения расчётов был подобран

оптимальный размер кластера при 8.5Å (147 атомов), обеспечивающий наилучшее соответствие теоретических и экспериментальных спектров.

2.5. Методика проведения РФЭС исследований

Рентгеновские фотоэлектронные $2p$ -спектры серы и марганца, $3s$ -спектры марганца и $3d$ -спектры диспрозия, $4d$ -спектры тулия и иттербия, а также валентные полосы исследуемых твердых растворов и порошков реперных соединений сульфидов редкоземельных металлов Ln_2S_3 ($Ln = Dy, Tm, Yb$) были получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре SPECS с полусферическим энергоанализатором PNOIBOS-150. Для возбуждения эмиссии фотоэлектронов использовалось монохроматизированное излучение алюминиевого анода $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ эВ). При проведении исследований вакуум в рабочей камере спектрометра поддерживался на уровне 10^{-9} Торр. Образцы наносились на проводящий двусторонний углеродный скотч. В процессе регистрации РФЭС-спектров образцы находились при комнатной температуре. Перед началом измерений шкала энергии связи была откалибрована согласно стандартному значению энергии связи $Au4f_{7/2}$ -линии (84.0 эВ) для металлического золота. Для привязки энергетического положения полученных спектров был использован метод внутреннего стандарта ($1s$ -линия углерода 284.8 эВ). Для ионного травления поверхности исследуемых образцов твердых растворов $Ln_xMn_{1-x}S$ использовались ионы Ar^+ (энергия ионной пушки ~ 1 кэВ). Глубина травления составляла 10 нм.

2.6. Методика проведения РЭС исследований

Рентгеновские эмиссионные $K\beta$ -спектры серы, $K\alpha_{1,2}$ -спектры серы и марганца были получены на длинноволновом рентгеновском спектрометре «Стеарат». В спектрометре используются изогнутые кристаллы-анализаторы (КА), с фокусировкой по Иоганну. Согласно этой схеме (рис. 6) КА, точечный источник излучения (Сщ) и точка фокуса (Ф) находится на круге Роуланда (радиус $R=250$ мм). Радиус изгиба КА составляет $2R$ (500 мм). В спектрометре «Стеарат» источником излучения (вторичного) является подложка с исследуемым веществом, закрепленная на вторичном аноде (А2). Вещество наносится на двусторонний

скотч. Излучение от образца обрезается входной спектроскопической щелью (Сщ) шириной 100 мкм.

Особенностью оптической схемы спектрометра является то, что источник и КА расположены на круге Роуланда, а детектор (Д) находится внутри круга Роуланда, на расстоянии $R1=150$ мм от КА. В процессе регистрации спектра, посредством системы рычагов (R) и пружины (Пр) детектор перемещается в рамках оптической схемы и происходит развёртка спектра. Спектрометр состоит из двух соединенных вакуумных камер. В первой камере находится вторичный анод с образцом (А2) и рентгеновская трубка, состоящая из вольфрамового катода (К), медного анода (А) и защитного экрана (Э). Во второй камере находится детектор (Д), система рычагов (R, R1, Пр) и КА. Для того что бы устранить поглощение рентгеновского излучения от образца, регистрация спектров происходит в вакууме $\sim 10^{-5}$ Торр. Для возбуждения характеристического излучения исследуемых образцов использовалось тормозное излучение рентгеновской трубки с медным анодом при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе 200 мА. В качестве КА использовалась монокристаллическая пластина SiO_2 (плоскость ромбоэдра $(10\bar{1}1)$, $2d=6.68637\text{\AA}$) с разрешением $(\Delta E/E) 1.6 \cdot 10^{-4}$. В качестве детектора использовался газоразрядный проточный счётчик с аргон-метановой смесью П-90 (90% Ar, 10 % CH_4).

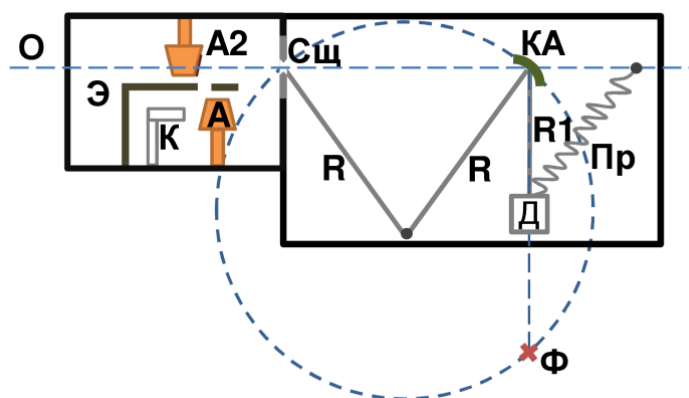


Рис. 6. Схема рентгеновского спектрометра «Стеарат»: оптическая ось спектрометра (О), вольфрамовый катод (К), медный анод (А), экран (Э), вторичный анод с образцом (А2), спектроскопическая щель (Сщ), система рычагов (R, R1), кристалл-анализатор (КА), проточный газоразрядный счётчик (Д), пружина для подворачивания детектора (Пр), точка фокуса (Ф)

2.7. Расчёт распределения плотности состояний $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

Программный пакет BAND [151] является одним из наиболее часто используемых программных пакетов для проведения квантово-химических расчётов периодических структур (кристаллов, слоев, цепей). В основе программного пакета лежит теория функционала плотности (DFT) [149, 152]. Квантово-химические исследования электронного строения $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ включали оптимизацию геометрических параметров, анализ частот колебательной спектроскопии (ИК и КР), расчёт полной и парциальных плотностей состояний для оптимизированных структур $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.

В квантово-химических расчётах, для учёта угловой компоненты атомных орбиталей (АО) вводятся сферические гармоники Y_{lm} (где l и m – квантовые числа). В случае орбиталей слэтеровского типа, каждой АО системы соответствует своя волновая функция вида $\psi = N_n(\sum r^k e^{-\zeta r}) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$, где слагаемые $r^k e^{-\zeta r}$ соответствуют различным орбитальным составляющим АО. Таким образом, самый простой базисный набор будет содержать два различных слагаемых в выражении волновой функции для каждой АО, и будет называться DZ-базисом.

Теория DFT является одним из самых распространённых и часто используемых методов применяемых для решения задач физики конденсированного состояния вещества и квантовой химии. В DFT энергия системы рассматривается в терминах распределения электронной плотности (ρ), а не одноэлектронных орбиталей, как в случае метода Хартри-Фока [153, 154]. Теория DFT основана на атомной модели Томаса-Ферми, а основной теоремой является теорема Хоэнберга-Кона [155]. Согласно теореме Хоэнберга-Кона, ρ зависит только от трех пространственных координат. Таким образом, состояние многоэлектронной системы из N электронов с $3N$ пространственными координатами может быть описана с использованием всего лишь трёх переменных. Основному состоянию системы соответствует минимум энергии [154]:

$$E(\rho) = K(\rho) + U(\rho) + \int V_{\text{я}}(r)\rho(r)dr, \quad (27)$$

где $K(\rho)$ – кинетическая энергия, $U(\rho)$ – электрон-электронное взаимодействие, $V_{\text{я}}(r)$ – взаимодействие между электронами и ядром.

Применительно к вычислительным методам квантовой химии ρ выражается в терминах орбиталей Кона-Шема [156]:

$$\rho(r) = 2 \sum_i |\psi_i(r)|^2. \quad (28)$$

Таким образом, расчёт электронной структуры сводится к решению уравнения Кона-Шэма [149, 154]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{я}} + V_{\text{э}} + V_{\text{XC}} \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (29)$$

где $V_{\text{э}}$ – кулоновское отталкивание электронов, а V_{XC} – обменно-корреляционный потенциал:

$$V_{\text{XC}} = \frac{\partial E_{\text{XC}}}{\partial \rho}, \quad (30)$$

где E_{XC} – обменно-корреляционная энергия. Следует отметить, что форма E_{XC} , не может быть рассчитана аналитически. В общем виде, функционал E_{XC} состоит из вкладов обменной $E_{\text{x}}(\rho)$ и корреляционной $E_{\text{c}}(\rho)$ части. Каждый из этих вкладов может являться либо локальным функционалом (LDA), зависящим только ρ , либо нелокальным, зависящим не только от ρ , но и от ее градиента (GGA).

Расчёты распределения плотности состояний в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ были выполнены в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) [157]. При проведении расчетов использовался стандартный базисный набор слэтеровского типа, включающий три базисных и одну поляризационную функцию (TZP). В качестве обменно-корреляционного потенциала использовался потенциал Пердюю-Бурка-Эрзенфхоффа для твердых тел (PBEsol-D), который был специально разработан для проведения расчётов физических свойств твёрдых тел [151, 158].

При проведении расчётов для исходной матрицы MnS , кристаллографические данные были взяты из банка структурных данных неорганических соединений ICSD [150]. В случае катион-замещенных твердых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ один из атомов марганца в элементарной ячейке был заменен на атом лантаноида (Dy, Tm или Yb), в качестве кристаллографического параметра a использовались данные РФА.

2.8. Методика проведения измерений коэффициента Зеебека монокристаллических образцов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

Температурные зависимости коэффициента Зеебека были получены в температурном диапазоне 250–450К. При проведении исследований кристаллический образец помещался в измерительную ячейку, которая в процессе эксперимента находилась в кварцевом криостате с разряженной атмосферой гелия (~5 Торр) для обеспечения теплообмена. Образцы представляли собой пластины толщиной 1-2 мм, и шириной ~5 мм. Измерительная ячейка представляла собой два медных нагревателя, между которыми помещался исследуемый образец (рис. 7).

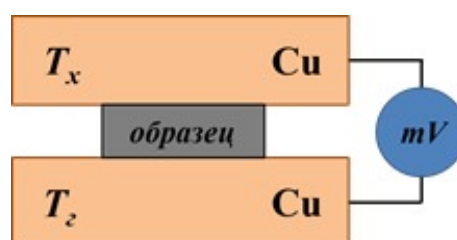


Рис. 7. Схема проведения измерений коэффициента Зеебека.

В процессе измерений, между нагревателями с помощью термоконтроллера Термодат-13К5 задавался и поддерживался постоянный температурный градиент ~10°C. В ходе эксперимента проводилось непрерывное измерение разности потенциалов (ΔU), возникающей между нагревателями, посредством прецизионного цифрового вольтметра Keysight 34465A, после чего, полученная величина ΔU пересчитывалась в коэффициент Зеебека (S) по формуле [97]:

$$S = \frac{\Delta U}{(T_x - T_r)}, \quad (31)$$

где ΔU – разность потенциалов между нагревателями, T_x – температура холодной площадки, T_r – температура горячей площадки. Погрешность определения величины коэффициента Зеебека исследуемых образцов не превышает 7%.

Проводимость исследуемых твёрдых растворов была при комнатной температуре была оценена двухзондовым методом. Для этого, на поверхность исследуемых образцов серебряным проводящим лаком на расстоянии ~2 мм друг от друга были нанесены две полоски контактов, через которые было измерено

сопротивление образца, после чего, полученное значение сопротивления было использовано для вычисления величины удельного сопротивления (ρ):

$$\rho = \frac{R \cdot s}{l}, (32)$$

где R – величина измеренного электросопротивления, s – поперечное сечение образца, l – расстояние между контактами.

Глава 3. Характеризация и свойства твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

Экспериментальное исследование особенностей электронного строения поверхности и объёма образцов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x=0; 0.01; 0.05$) с целью установления их взаимосвязи с термоэлектрическими свойствами требует наличия хорошо охарактеризованных образцов. В этой связи, был привлечен набор эффективных физических методов, описанных в главе 2. Используемые методы позволили охарактеризовать следующие параметры образцов: элементный состав и стехиометрия (СЭМ, РФЛА), распределение элементов по поверхности исследуемых образцов (СЭМ), фазовую чистоту полученных сульфидов и структурные параметры решетки (РФА), локальное окружение и распределение атомов по кристаллографическим позициям (РАС). Полученные данные представлены и обсуждены ниже.

3.1. Рентгенофазовый анализ и распределение элементов

На рис. 8 представлены дифрактограммы полученных образцов твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x = 0.01; 0.05$). Можно видеть, что на дифрактограммах присутствуют набор пиков, который соответствует исходному моносульфиду марганца $\alpha\text{-MnS}$ (кубическая структура типа NaCl), что свидетельствует об отсутствии примесных фаз в полученных образцах. Следует также отметить, что согласно данным РФА полученные твёрдые растворы $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ сохраняют структурный тип исходной MnS -матрицы.

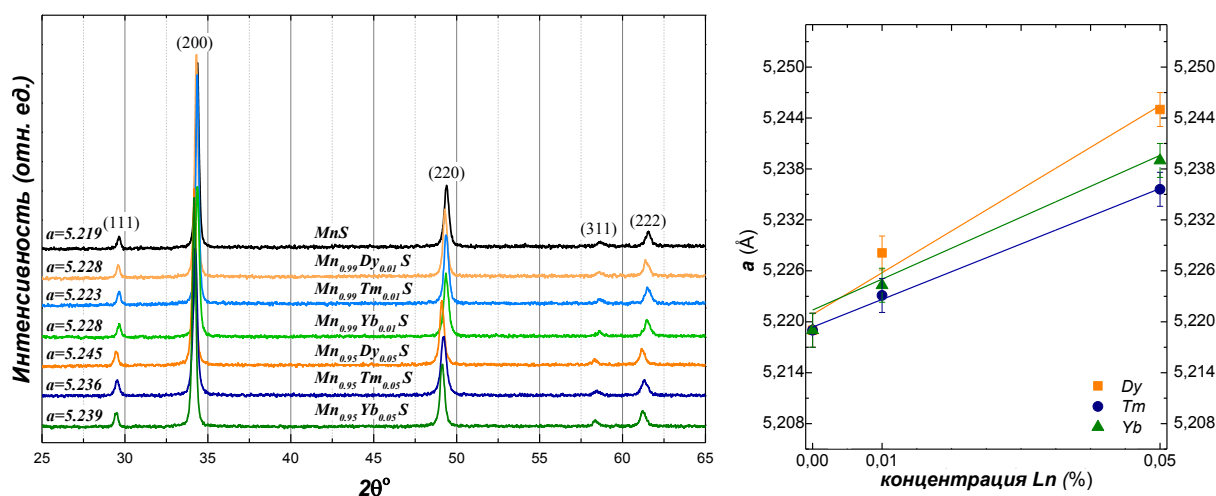


Рис. 8. Дифрактограммы твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x=0; 0.01; 0.05$) и рассчитанные параметры элементарной ячейки.

Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки a лежат в интервале от 5.219 Å (для исходной матрицы) до 5.245 Å (для катион-замещённых растворов). Соответствующие данные представлены на рис. 8. Увеличение объёма элементарной ячейки $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ относительно исходной MnS -матрицы с увеличением концентрации атомов лантаноида (Dy , Tm , Yb), что обусловлено тем, что ионы лантаноидов Ln^{3+} по Шеннону имеют больший ионный радиус ($r(\text{Dy})=0.91\text{Å}$; $r(\text{Tm})=0.88\text{Å}$; $r(\text{Yb})=0.87\text{Å}$), в сравнении с ионами марганца ($r(\text{Mn})=0.83\text{Å}$). Можно также отметить, что двухвалентные ионы лантаноидов Ln^{2+} имеют ещё больший ионный радиус, в сравнении с Ln^{3+} ($r(\text{Dy})=1.07\text{Å}$; $r(\text{Tm})=1.03\text{Å}$; $r(\text{Yb})=1.02\text{Å}$). Как можно видеть, ионные радиусы в случае атомов туллия и иттербия имеют близкие значения, как в случае двух-, так и в случае трёхвалентного состояния. Наибольшее значение ионного радиуса в ряду $\text{Dy} \rightarrow \text{Tm} \rightarrow \text{Yb}$ имеют атомы диспрозия, как в случае Dy^{3+} , так и в случае Dy^{2+} , что обусловлено эффектом лантаноидного сжатия. Принимая во внимание тот факт, что величины ионных радиусов для Tm^{2+} и Yb^{2+} имеют большие значения, чем таковые для Dy^{3+} и Dy^{2+} , можно ожидать, что размер элементарной ячейки для $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}$) в случае изовалентного замещения $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$ имел бы ещё большую величину, чем наблюдаемые значения для $\text{Dy}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Большие значения a для $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, в сравнении с таковыми для $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ обусловлено близкими значениями ионных радиусов Tm и Yb , и определяются экспериментальной погрешностью. Таким образом, с учётом погрешности метода, характер зависимостей a от концентрации атомов лантаноидов (Dy , Tm , Yb) имеют линейный характер, что также подтверждает вхождение атомов Ln в структуру MnS -матрицы.

В случае кристаллических образцов катион-замещённых твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ целесообразно исследовать микроморфологию поверхности, а также уровень однородности распределения элементов. В этой связи, методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были исследованы сколы кристаллических образцов исследуемых соединений. На рис. 9 представлены результаты картирования распределения элементов и СЭМ снимки поверхности. В

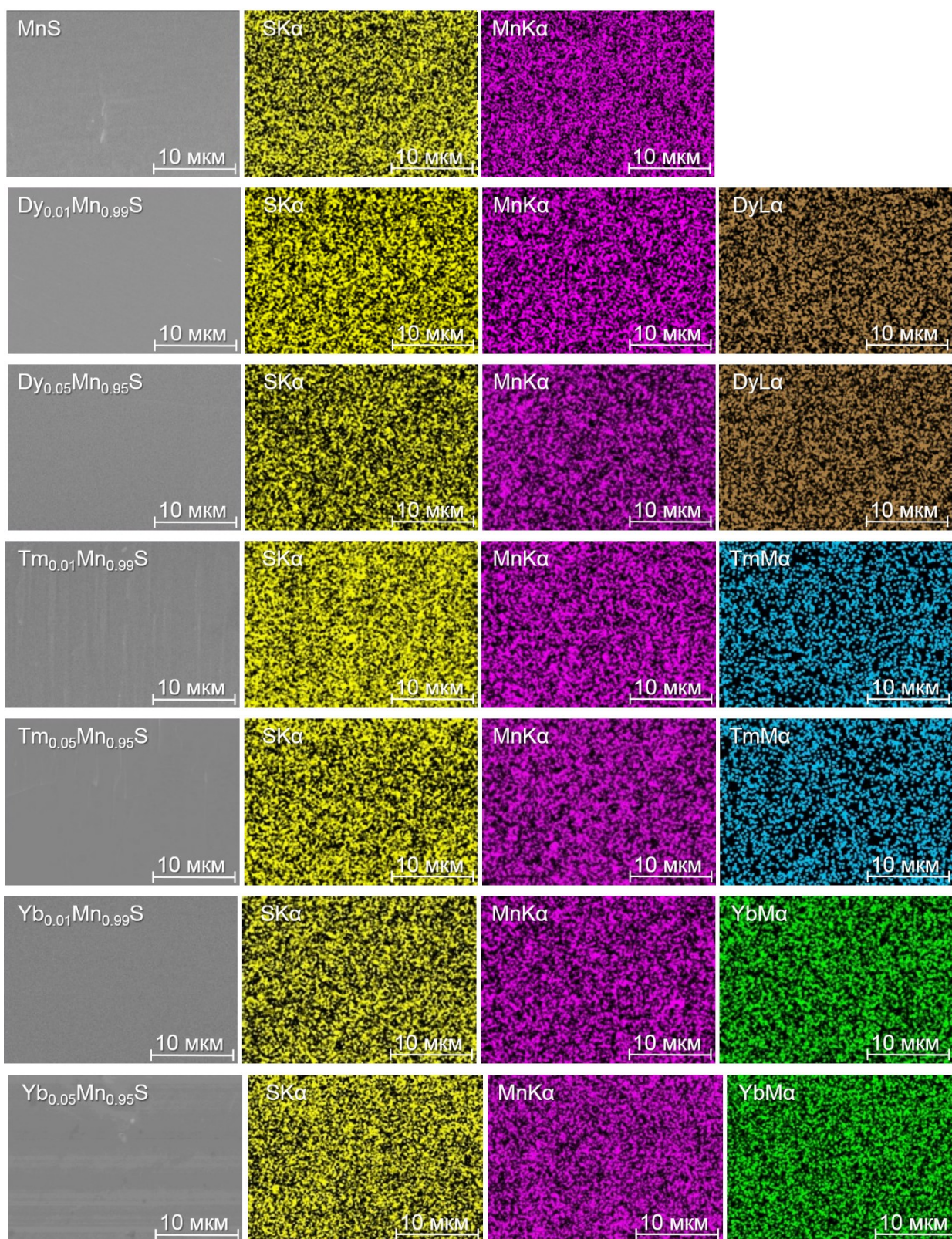


Рис. 9. Микроморфология и карты распределения элементов для кристаллических образцов исходной MnS-матрицы и $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (Ln=Dy, Tm, Yb; $x=0.01; 0.05$).

ходе проведения исследований было подобрано оптимальное увеличение, для получения СЭМ снимков (2000 крат) и построения карт распределения элементов (см. приложение 1). На примере твёрдого раствора $Dy_{0.01}Mn_{0.99}S$, были также получены снимки с большим и меньшим увеличением, для сравнения (см. приложение 1). Отсутствие областей с разной степенью окраски на снимках СЭМ свидетельствует об однородности полученных кристаллов (первый столбец на рис. 9). Этот факт также подтверждается результатами картирования распределения элементов на поверхности кристаллических образцов, как при 2000-кратном увеличении (2-4 столбец на рис. 9), так и при большем увеличении, на примере с образцом $Yb_{0.05}Mn_{0.95}S$ (см. приложение 1). При проведении картирования шаг сканирования составлял 0.75 мкм. Глубина генерации аналитического сигнала составляла ~ 1 мкм. Таким образом, энергодисперсионный анализ сколов кристаллических образцов $Ln_xMn_{1-x}S$ и исходной MnS -матрицы показал высокооднородное статистическое распределение элементов (Mn , Dy , Tm , Yb и S) на поверхности.

3.2. Элементный состав порошковых образцов $Ln_xMn_{1-x}S$

Данные рентгеноспектрального анализа об весовых концентрациях марганца, лантаноидов и серы в полученных образцах $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln=Dy, Tm, Yb$; $x=0; 0.01; 0.05$) представлены в табл. 3. С учетом экспериментальной погрешности метода РФЛА, полученные значения массовых концентраций близки к рассчитанным значениям стехиометрических концентраций для исследуемых образцов.

Т а б л и ц а 3

Массовые концентрации элементов по данным РФЛА и рассчитанный стехиометрический состав

	Реальный состав, масс. %					Рассчитанный состав, масс. %				
	Mn	Dy	Tm	Yb	S	Mn	Dy	Tm	Yb	S
MnS	64±2	-	-	-	34±4	63	-	-	-	37
Dy_{0.01}Mn_{0.99}S	65±3	3±1	-	-	33±4	62	2	-	-	36
Dy_{0.05}Mn_{0.95}S	57±2	9±1	-	-	34±1	57	9	-	-	35
Tm_{0.01}Mn_{0.99}S	62±2	-	2±1	-	35±1	62	-	2	-	36
Tm_{0.05}Mn_{0.95}S	59±3	-	6±1	-	35±3	56	-	9	-	35
Yb_{0.01}Mn_{0.99}S	63±1	-	-	2±1	35±1	62	-	-	2	36
Yb_{0.05}Mn_{0.95}S	57±1	-	-	8±1	35±1	56	-	-	9	35

3.3. Локальное окружение атомов металлов в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

На рис. 7 представлены К-края поглощения марганца (рис. 10а) и L_3 -края поглощения лантаноидов (рис. 10б, в, г) для твердых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$; $x=0; 0.01; 0.05$). Следует отметить, что тонкая структура и энергетическое положение К-края поглощения марганца в MnS согласуется с данными, опубликованными в работах [159, 160, 161]. Энергетическое положение

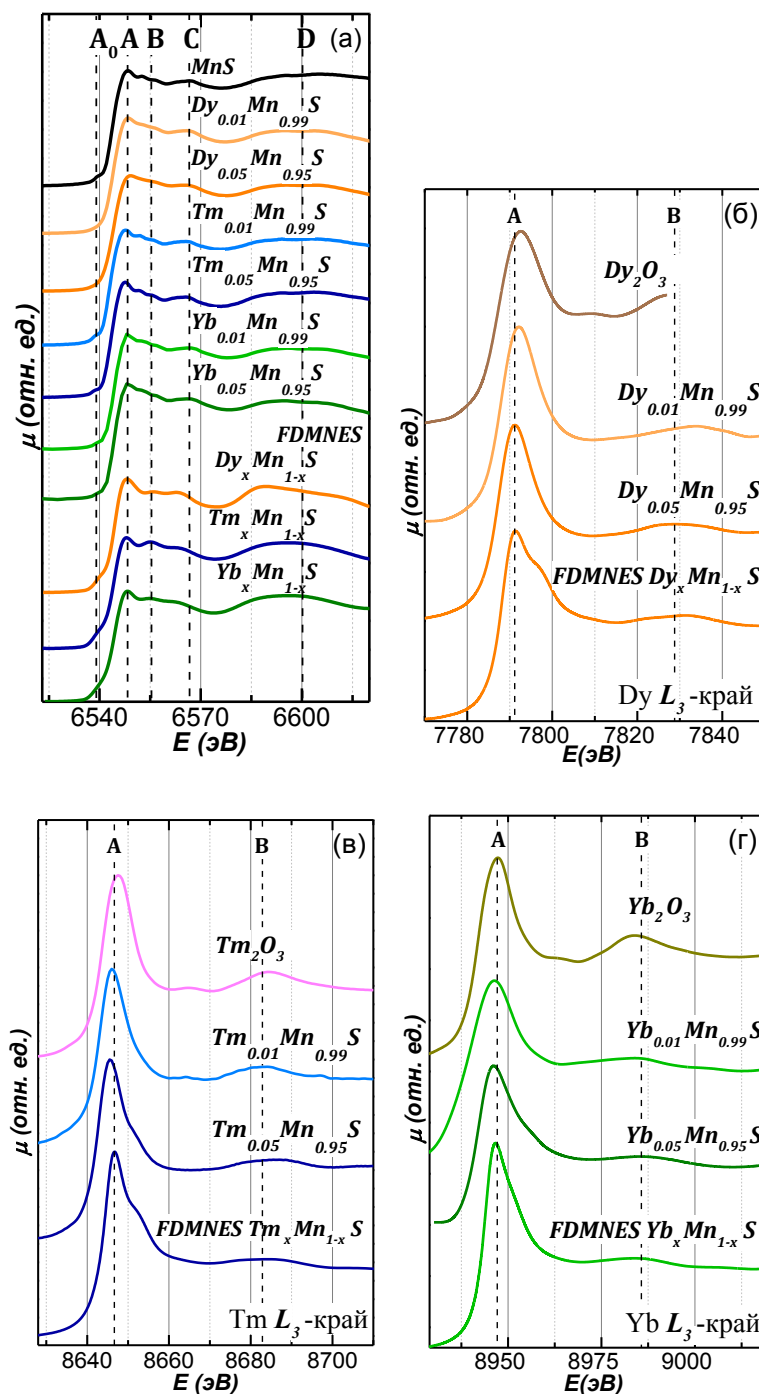


Рис. 10. К-края поглощения марганца (а) и L_3 -края поглощения лантаноидов (б, в, г) для исходной матрицы, реперных соединений и твердых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$; $x=0; 0.01; 0.05$).

экспериментальных особенностей К-края поглощения марганца согласуется с результатами моделирования в программном пакете FDMNES («FDMNES» на рис.10а). В то же время, подобие структуры и формы К-края марганца для исходной матрицы и твёрдых растворов, свидетельствует о сохранении характера локального окружения атомов марганца в процессе катионного замещения (особенности А-D, рис.10а), и подтверждает предлагаемую модель замещения атомов марганца атомами лантаноидов. Сопоставление экспериментальных и расчётных спектров так же показывает, что тип замещающих атомов не оказывает существенного влияния на тонкую структуру К-края, что в свою очередь свидетельствует о сохранении характера локального окружения атомов марганца.

Незначительные различия в интенсивностях особенностей А₀-С вероятно обусловлено наличием аппаратного уширения в экспериментальных спектрах и колебаниями атомов в реальной структуре. Высокоэнергетическая особенность D относится к дальней тонкой структуре рентгеновского спектра поглощения (EXAFS). В этой связи, различия в тонкой структуре экспериментальных и теоретических спектров в данной области могут быть связаны с тем, что расчет EXAFS-структуры требует использования других подходов при проведении вычислений. В частности, при проведении расчетов EXAFS иначе учитывается интерференция первичной, отраженной и рассеянной электронных волн, возникающих на атоме вследствие поглощения рентгеновского кванта [162-164].

На рис. 10б, 10в, 10г представлены L₃-края поглощения лантаноидов для Ln_xMn_{1-x}S. Для привязки экспериментальных спектров к шкале энергий были использованы данные об энергетическом положении L₃-края лантаноидов в реперных соединениях Ln₂O₃ (Ln = Dy, Tm, Yb). Соответствующие спектры, представлены на рис. 10б-в. Тонкая структура экспериментальных L₃-крав поглощения лантаноидов в Ln_xMn_{1-x}S, хорошо согласуется с результатами моделирования в программном пакете FDMNES. Вместе с тем, можно отметить, что модельные спектры имеют более выраженную структуру главного максимума L₃-края (высокоэнергетическое плечо), в сравнении с экспериментальными спектрами, где соответствующая структура выражена слабее. Наблюдаемое

различие, вероятно, обусловлено несоответствием модельной функции аппаратного уширения и аппаратного уширения реального экспериментального оборудования. Увеличение степени катионного замещения от $x=0.01$ до $x=0.05$ не оказывает существенного влияния на структуру и энергетическое положение экспериментальных L_3 -спектров лантаноидов в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Высокоэнергетическая особенность В также присутствует на всех полученных экспериментальных спектрах, однако в случае малых концентраций атомов лантаноидов её форма и энергетическое положение в значительной степени искажено вследствие использования методики получения спектров «на пропускание».

Таким образом, сопоставление экспериментальных и теоретических спектров поглощения атомов металлов позволяет заключить, что катионное замещение в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ происходит в рамках предложенной модели замещения атомов марганца атомами лантаноидов [165], и согласуется с данными РФА, которые обсуждались ранее.

3.4. Локальное окружение атомов серы в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

Рентгеновские К-края поглощения серы для исследованных порошковых образцов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x=0; 0.01; 0.05$) представлены на рис. 11.

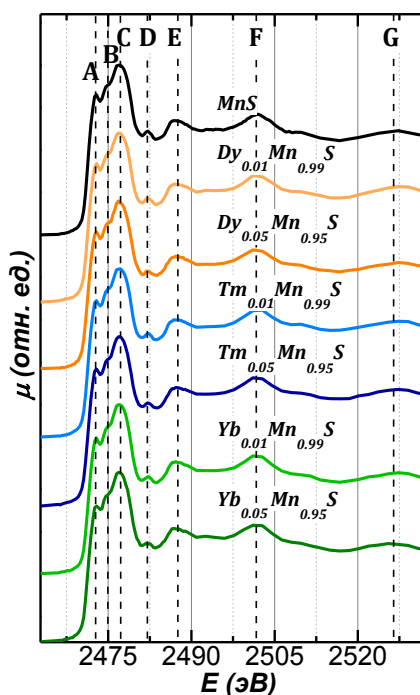


Рис. 11. К-края поглощения серы для исходной матрицы и твердых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x=0; 0.01; 0.05$).

Сопоставление тонкой структуры спектров исходной MnS-матрицы и твёрдых растворов на её основе показало, что основные особенности спектра сохраняются для всех изученных составов. Подобие тонкой структуры спектров катион-замещенных твердых растворов и исходной матрицы позволяет сделать вывод о том, что при создании твердых растворов структура исходной матрицы и характер локального окружения атомов серы не изменяется. Энергетическое положение и тонкая структура К-края серы для MnS-матрицы хорошо согласуется с данными полученными в [166, 167, 168]. Отсутствие изменений в предкраевой структуре (особенности А и В) в спектрах для твёрдых растворов $Ln_xMn_{1-x}S$ указывает на то, что катионное замещение не вызывает существенного изменения локального окружения атомов серы. Таким образом, можно заключить, что сопоставление экспериментальных и теоретических спектров марганца, лантаноидов и серы показывает, что катионное замещение в $Ln_xMn_{1-x}S$ происходит в рамках предполагаемой модели замещения атомов марганца атомами лантаноидов.

3.5. Коэффициент Зеебека твёрдых растворов $Ln_xMn_{1-x}S$

С целью исследования взаимосвязи термоэлектрических свойств с особенностями электронного строения твёрдых растворов $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln = Dy, Tm, Yb$; $x = 0.01; 0.05$), были проведены измерения температурной зависимости коэффициента Зеебека (рис. 12). В случае малых концентраций атомов лантаноидов ($x=0.01$) происходит увеличение модуля значений коэффициента Зеебека исследуемых твёрдых растворов относительно исходной MnS-матрицы. Максимумы и минимумы на температурных зависимостях коэффициента Зеебека, вероятно обусловлены значительным вкладом взаимодействия делокализованных носителей заряда с фононами решётки в величину коэффициента Зеебека [60, 61]. Увеличение концентрации лантаноидов до $x=0.05$ приводит к подавлению значений коэффициента Зеебека, что вероятно обусловлено возникновением концентрационного перехода металл-диэлектрик (ПМД) связанного с перераспределением плотности состояний в окрестностях уровня Ферми в результате катионного замещения, что в конечном итоге, может приводить к смене типа проводимости [32, 83].

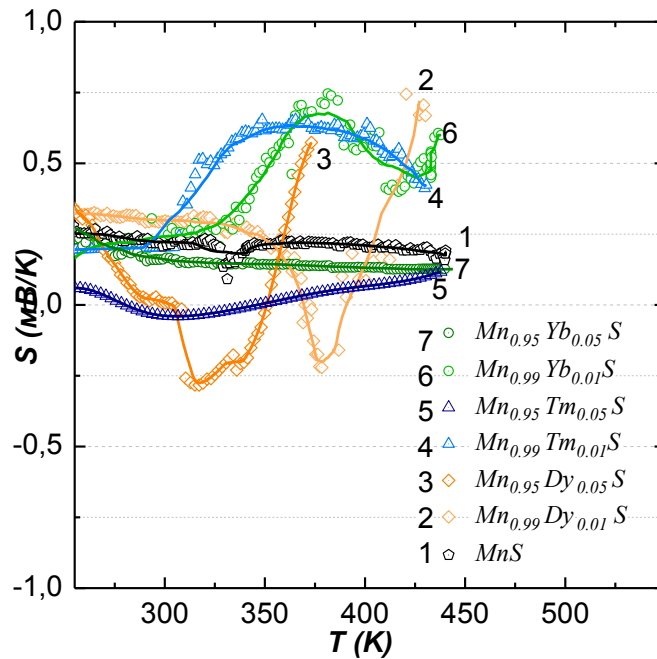


Рис. 12. Температурные зависимости коэффициента Зеебека для $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x=0; 0.01; 0.05$).

Оценка величины удельного сопротивления показала, что в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ происходит увеличение ρ относительно исходной MnS -матрицы (см. приложение 2). Этот факт, вероятно связан с процессами перекомпенсации носителей заряда: увеличение числа электронов, возникающее вследствие катионного замещения атомов марганца, приводит к уменьшению концентрации дырок. Однако, с увеличением концентрации лантаноидов до $x=0.05$ происходит снижение величины ρ относительно $x=0.01$, что вероятно обусловлено возникновением ПМД. Таким образом, можно предположить, что дальнейшее увеличение степени катионного замещения в исследуемых твёрдых растворах приведёт к полному переходу металл-диэлектрик. И, таким образом, проводимость $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ будет выше, чем у исходной MnS -матрицы. Соответствующее предположение хорошо согласуется с данными ряда работ, посвящённых исследованию твёрдых растворов $\text{M}_x\text{Mn}_{1-x}\text{X}$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) с $x>0.05$ допированных атомами редкоземельных ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Tm}$) [9, 60, 61, 63, 68] и переходных металлов ($\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}$) [57, 63, 68, 78, 79]. Особенности формирования зонной структуры и их связь с термоэлектрическими свойствами исследуемых твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ более подробно будут рассмотрены далее в главе 5. Вместе с тем, можно также отметить, что

предположение о том, что характер полученных температурных зависимостей коэффициента Зеебека прежде всего связан с особенностями формирования зонной структуры $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, а также перераспределением плотности состояний вследствие ПМД, подтверждается отсутствием аномалий на кривых ДСК, что свидетельствует об отсутствии структурных фазовых переходов в соответствующих температурных областях (приложение 3). Положительный знак коэффициента Зеебека указывает на дырочный тип проводимости (p-тип) полученных твёрдых растворов. В случае $\text{Ln}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}$) и $\text{Dy}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ в области 300–400К на температурных зависимостях коэффициента Зеебека наблюдается смена типа проводимости на электронный (n-тип). В этой связи можно сделать предположение, о возможности использования исследуемых соединений в термоэлектрических генераторах (ТЭГ). Производство эффективных ТЭГ предполагает использование материалов, обладающих разным типом проводимости, которые могут быть получены в едином технологическом цикле. При этом для обеспечения максимальной эффективности ТЭГ важна термоэлектрическая совместимость материалов друг с другом. Наиболее удобным в данном случае является использование материалов на основе одних и тех же химических элементов (в данном случае металлов и серы) [53, 100]. Таким образом, катион-замещенные твердые растворы на основе MnS-матрицы могут быть перспективными материалами для создания ветвей термоэлектрических генераторов, датчиков температуры и элементов Пельтье.

Глава 4. Исследование распределения электронной плотности в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволяет получать данные об энергии связи ($E_{\text{св}}$) отдельных внутренних атомных уровней [110, 111, 115, 169]. Таким образом, для получения информации о зарядовом состоянии и распределении электронной плотности на атомах в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ были исследованы РФЭС-спектры. Особый интерес, в данном случае, представляет исследование зарядового состояния атомов лантаноидов, так как предполагается, что физические свойства, в частности термоэлектрические свойства, катион-замещенных твердых растворов в значительной степени зависят от зарядового состояния замещающих атомов. Как будет показано ниже в главе 5, коэффициент Зеебека полупроводников определяется несколькими факторами: особенностями электронного строения, концентрацией и подвижностью носителей. При этом необходимо отметить, что в случае растворов замещения концентрация носителей в существенной мере зависит от того, являются ли замещающие элементы донорами или акцепторами электронов. В случае, если степень окисления замещающих атомов выше чем у замещаемых атомов, то замещающие элементы являются донорами и увеличивают концентрацию электронов. Если степень окисления замещающих атомов ниже – замещающие элементы являются акцепторами электронов, то есть в таком случае происходит увеличение концентрации дырок. Таким образом, экспериментальное исследование зарядового состояния элементов имеет важное значение для понимания термоэлектрических свойств катион-замещенных твердых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ так как атомы туллия и иттербия, как известно, помимо основного характерного для атомов лантаноидов трёхвалентного состояния, могут также находиться в двухвалентном состоянии [89, 91].

РФЭС-спектры лантаноидов, в частности $4d$ -спектры, имеют сложную мультиплетную структуру с неразрешёнными сателлитами [111]. Кроме того, наличие кислородо- и гидросодержащих соединений лантаноидов на поверхности исследуемого образца, также может в значительной степени усложнять структуру экспериментальных спектров. Мультиплетная структура $4d$ -спектров является

более сложной, чем в случае $3d$ -спектров. Это обусловлено тем, что величина обменного взаимодействия между $4d$ - и $4f$ -уровнями больше, чем в случае $3d$ - и $4f$ -уровней. В случае $4d$ -спектров, спин-орбитальное взаимодействие является более слабым в сравнении с обменным взаимодействием между $4d$ - и $4f$ -уровнями, вследствие чего явного разделения спектра на $4d_{5/2}$ - и $4d_{3/2}$ -компоненты не наблюдается [111]. Интенсивность и уширение $4d$ -спектров лантаноидов может быть описано в терминах супер-Костер-Крониговского процесса (переходы, при которых эмитируемый электрон и вакансия принадлежат одной и той же оболочке) и зависимости мультиплетного расщепления от времени жизни конечных $4d$ -состояний. В этой связи, интерпретация $4d$ -спектров лантаноидов часто бывает затруднена. При интерпретации экспериментальных спектров широко используется модель переноса заряда. В рамках модели, спутные линии соотносятся с фотоионизацией $4f^n$ уровней, возникающей вследствие смешивания $4d^9 4f^n$ и $4d^9 4f^{n+1} \underline{L}$ электронных конфигураций [111, 171]. Таким образом, с точки зрения интерпретации зарядового состояния лантаноидов, предпочтительно выбирать РФЭС-спектры более глубоких уровней ($3d$ -спектры). Однако, в случае атомов с большим порядковым номером это может быть экспериментально затруднено, в силу большой энергии соответствующих уровней. В случае РЗМ исследование глубоких уровней возможно лишь для некоторых лантаноидов начала ряда. В этой связи, наиболее часто для исследования зарядового состояния лантаноидов используются $4d$ -спектры. Для твёрдых растворов $Du_x Mn_{1-x} S$ исследование $Du4d$ -линии было затруднено, в силу того, что соответствующая линия имеет меньшую интенсивность в сравнении с $Tm4d$ - и $Yb4d$ -линией, а также тем, что $Du4d$ -линия находится в одном энергетическом интервале с $S2p$ -линией. В этой связи, было проведено исследование $Du3d_{3/2}$ -линий (рис. 13а). На рис. 13 представлены РФЭС-спектры лантаноидов (Du , Tm , Yb) в $Ln_x Mn_{1-x} S$ ($x = 0.01; 0.05$). Энергии связи, соответствующие главным максимумам $Du3d$ -, $Tm4d$ - и

Yb4d-линий представлены в таблице 4. Обзорные спектры исследуемых твёрдых растворов и исходной MnS-матрицы представлены в приложении 3.

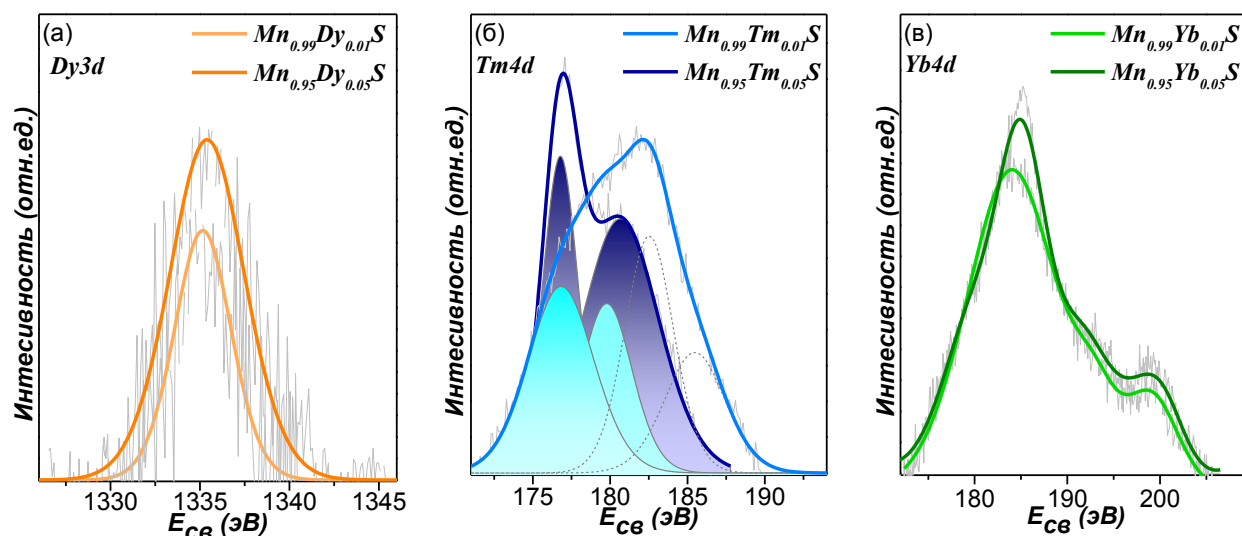


Рис. 13. РФЭС-спектры лантаноидов в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.01; 0.05$): Dy (а), Tm (б), Yb (в).

Т а б л и ц а 4

Энергии связи РФЭС-линий лантаноидов

$E_{св} \pm 0.2$ эВ	Ln(4d)	Dy(3d _{3/2})
Mn_{0.99}Dy_{0.01}S	—	1335.2
Mn_{0.95}Dy_{0.05}S	153.6	1335.4
Dy₂S₃	153.7	1334.8
Mn_{0.99}Tm_{0.01}S	176.8	—
Mn_{0.95}Tm_{0.05}S	176.8	—
Tm₂S₃	176.2	—
Mn_{0.99}Yb_{0.01}S	184.0	—
Mn_{0.95}Yb_{0.05}S	184.5	—
Yb₂S₃	185.4	—

4.1. Зарядовое состояние атомов Yb

Для достоверной интерпретации РФЭС-спектров лантаноидов исследуемых твёрдых растворов были дополнительно получены спектры реперных соединений, в качестве которых были выбраны полуторные сульфиды лантаноидов Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$) (рис. 14а-в). На рис. 13в показан рентгеновский фотоэлектронный Yb4*d*-спектр для исследуемых твёрдых растворов $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.01; 0.05$). Как можно видеть, 4*d*-линия иттербия является неразрешенным спин-орбитальным дублетом со сложной протяженной мультиплетной структурой [172]. Низкоэнергетический максимум на Yb4*d*-спектре соответствует 4*d*_{5/2}-уровню [173]. Энергетическое положение максимума Yb4*d*_{5/2}-линии для $\text{Yb}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ и

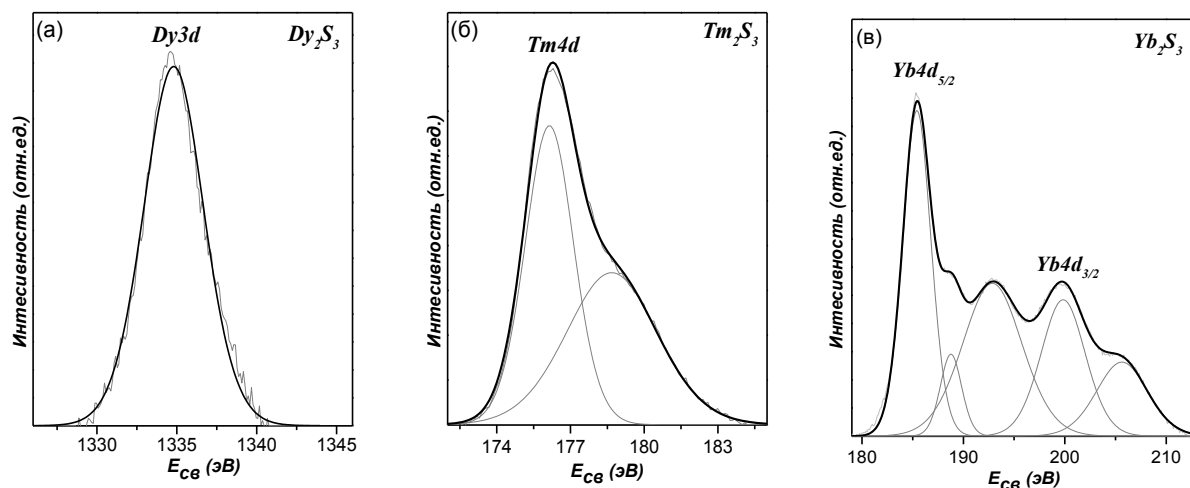


Рис. 14. РФЭС-спектры реперных соединений Ln_2S_3 : Dy (а), Tm (б), Yb (в).

$\text{Yb}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ составляет 184.0 и 184.5 эВ, соответственно (табл. 4). Согласно литературным данным, экспериментальные значения для энергии связи Yb4*d*_{5/2}-линии для Yb^{3+} находятся в широком энергетическом интервале 184.1–186.3 эВ [172-175, 177]. Подобный разброс экспериментальных значений вероятно обусловлен сложной структурой Yb4*d*-спектров, а также различным химическим окружением атомов иттербия в рассмотренных работах. В случае реперного соединения Yb_2S_3 соответствующая энергия связи составила 185.5 эВ (табл.4, рис. 14в). Более высокое значение энергии связи для Yb_2S_3 относительно исследуемых твёрдых растворов, вероятно также обусловлено влиянием различного химического окружения атомов иттербия в соответствующих соединениях [122, 202]. Тем не менее, полученные значения энергии связи Yb4*d*_{5/2}-линии для $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}$

xS находятся в согласии с данными работ [172] ($E_{св}=185.0$ эВ) и [173] ($E_{св}=184.5$ эВ), в которых особое внимание было уделено исследованию зарядового состояния атомов иттербия, а также базами экспериментальных данных по РФЭС-спектроскопии [175, 177] (Yb_2O_3 $E_{св}\approx 184.1-185.2$ эВ). Таким образом, полученные значения энергии связи $Yb4d_{5/2}$ -линий для $Yb_xMn_{1-x}S$ по своей величине могут быть соотнесены с зарядовым состоянием Yb^{3+} .

В качестве дополнительного метода определения зарядового состояния атомов могут быть использованы рентгеновские спектры поглощения. Так, для L_3 -краёв лантаноидов, в зависимости от типа лантаноида, характерно наличие химического сдвига края на величину $\sim 7-10$ эВ с увеличением степени окисления от Ln^{2+} до Ln^{3+} [91, 178-181]. С целью определения зарядового состояния атомов по XANES-спектрам иттербия в $Yb_xMn_{1-x}S$ в качестве реперного соединения использовался оксид иттербия Yb_2O_3 , для которого зарядовое состояние атомов иттербия (Yb^{3+}) достоверно известно и определено (рис. 10г, табл. 5).

Т а б л и ц а 5

Энергетическое положение точки перегиба L_3 -края лантаноидов

$E \pm 0.5$ эВ	Ln(L_3 -край), эВ		
	Dy	Tm	Yb
$Mn_{0.99}Dy_{0.01}S$	7788.4	—	—
$Mn_{0.95}Dy_{0.05}S$	7788.1	—	—
Dy_2O_3	7787.6	—	—
$Mn_{0.99}Tm_{0.01}S$	—	8646.6	—
$Mn_{0.95}Tm_{0.05}S$	—	8646.5	—
Tm_2O_3	—	8647.7	—
$Mn_{0.99}Yb_{0.01}S$	—	—	8946.5
$Mn_{0.95}Yb_{0.05}S$	—	—	8946.6
Yb_2O_3	—	—	8947.9

В случае иттербия, разница в энергетическом положении между Yb^{2+} и Yb^{3+} составляет величину $\sim 7-8$ эВ [182, 183]. Отсутствие дополнительных пиков в тонкой структуре главного максимума и значимых химических сдвигов L_3 -края иттербия в $Yb_xMn_{1-x}S$, относительно Yb_2O_3 (рис. 10г, табл. 5), позволяет заключить, что атомы иттербия находятся в зарядовом состоянии $3+$, что согласуется с

данными РФЭС исследований Yb4*d*-спектров. Энергетическое положение края было определено из условия $\partial^2\mu/\partial E^2=0$.

4.2. Зарядовое состояние атомов Tm

В случае туллия (рис. 13б и 14б), 4*d*-линия имеет более простую структуру, чем в случае иттербия. Спектр состоит из двух компонент – 4*d*_{5/2}-линии (176.8 эВ), и её высокоэнергетического сателлита (180 эВ). В случае Tm_{0.01}Mn_{0.99}S в рассматриваемой спектральной области наблюдается суперпозиция двух наборов линий (рис. 14б). Группа линий, находящаяся в низкоэнергетической области, относится к атомам туллия в объёме образцов исследуемых твёрдых растворов. Вторая группа линий, находящаяся в высокоэнергетической области (182.7 эВ), относится к атомам туллия в поверхностном слое образцов [177]. Энергетическое положение 4*d*-линий туллия для Tm_xMn_{1-x}S представлено в табл.4. Полученные значения энергии связи 176.8 для Tm_xMn_{1-x}S лежат в энергетическом интервале 175.6–177.0 эВ, который является характерным для трехвалентного состояния туллия согласно экспериментальным данным представленным в работах [184-186]. Таким образом, можно заключить, что атомы туллия в составе исследуемых твердых растворов находятся в трехвалентном состоянии. Для оценки вклада сигнала от поверхности порошковых образцов были также получены РФЭС спектры кристаллов Tm_xMn_{1-x}S. Размер кристаллов составлял ~3–4 мм. Известно, что поверхность крупных кристаллов является более стабильной, чем поверхность порошковых образцов вследствие сниженной кинетики процесса самопассивации [187, 188]. Для очистки поверхности исследуемых образцов было использовано травление ионами аргона. Травление проводилось в течении 15 минут, что обеспечивало глубину травления ~ 10 нм. Необходимо отметить, что после ионного травления поверхности образца Tm_{0.01}Mn_{0.99}S (рис.15б), в исследуемом энергетическом интервале наблюдается только одна группа РФЭС линий (рис. 15): Tm4*d*-линия (*A*) и её высокоэнергетический сателлит (*A_{sat}*). Следует отметить, что спектральная форма и соотношения интенсивностей компонент Tm4*d*-линии после ионного травления становится подобной реперному соединению Tm₂S₃ (рис.14б), а также соединениям, содержащим тулий 3+ [185, 186].

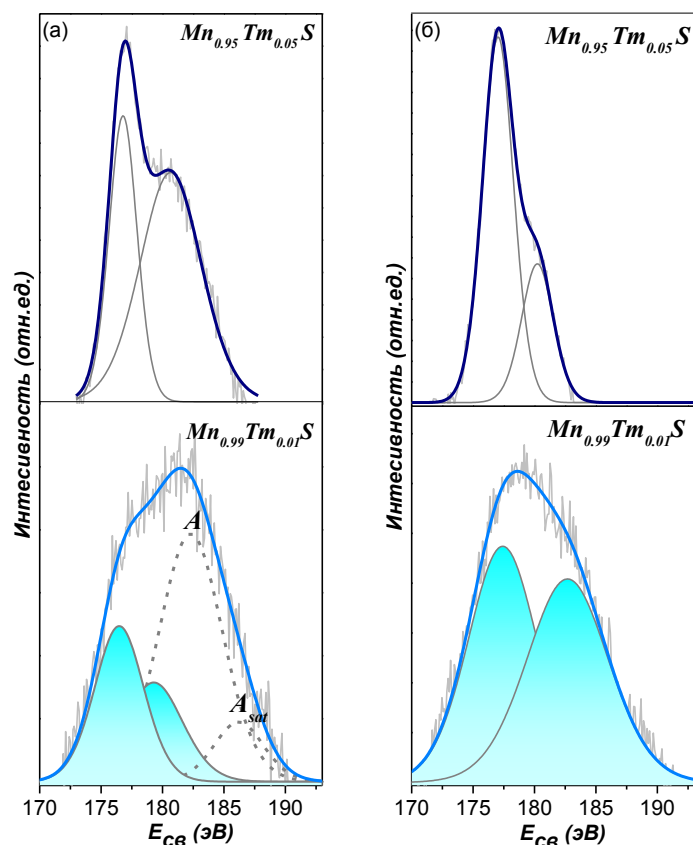


Рис. 15. Влияние ионного травления поверхности образцов на $Tm4d$ -спектры $Tm_xMn_{1-x}S$ ($x=0.01$; $x=0.05$): спектры до (а) и после (б) ионного травления поверхности образца (глубина травления ~ 10 нм).

Таким образом, можно заключить, что атомы тулия, содержащиеся в приповерхностных слоях, несут меньшую энергетическую плотность, чем атомы в объёме образца. Тем не менее, величина энергии связи $Tm4d$ -линии и её согласие с литературными данными для соединений Tm^{3+} [177, 184-186] позволяет заключить, что атомы тулия в $Tm_xMn_{1-x}S$ находятся в трехвалентном состоянии, как на поверхности, так и в объёме исследуемых образцов. Химический сдвиг $Tm4d$ -линии, соответствующей поверхностным зарядовым состояниям тулия, в высокоэнергетическую область вероятно обусловлен различным характером химического окружения атомов тулия в объёме $Tm_xMn_{1-x}S$ и поверхностных слоях (нарушенные приповерхностные слои, адсорбированные молекулы). Полученные данные о зарядовом состоянии атомов тулия в объёме $Tm_xMn_{1-x}S$ подтверждаются данными, полученными в результате анализа энергетического положения главного максимума L_3 -края поглощения тулия (табл. 5). В качестве реперного соединения, был использован оксид тулия Tm_2O_3 , в котором атомы тулия находятся в

трёхвалентном состоянии (рис. 10в). Следует отметить, что для соединений туллия, в зависимости от зарядового состояния тулия (Tm^{2+} или Tm^{3+}), химический сдвиг L_3 -края составляет величину $\sim 7-8$ эВ [180, 181]. В случае $Tm_xMn_{1-x}S$ отсутствие значимых химических сдвигов, а также дополнительных пиков в тонкой структуре главного максимума L_3 -края туллия в $Tm_xMn_{1-x}S$ относительно Tm_2O_3 (табл. 4), позволяет заключить, что в исследуемых твердых растворах атомы туллия находятся зарядовом состоянии $3+$.

4.3. Зарядовое состояние атомов Dy

Энергия связи $Dy3d_{3/2}$ -линий в $Dy_xMn_{1-x}S$ составила 1335.2 и 1335.4 эВ для составов с $x=0.01$ и 0.05 , соответственно (рис.13а, табл. 4). В случае Dy_2S_3 энергия связи равна 1334.8 эВ (рис.14а, табл. 4). Полученные значения энергии связи соответствуют энергетическому интервалу 1332.5–1338.4 эВ и являются характерными для $Dy3d_{3/2}$ -линий [176]. Таким образом, атомы диспрозия в твёрдых растворах $Dy_xMn_{1-x}S$ с $x=0.01$ и 0.05 находятся в трехвалентном состоянии. Следует отметить, что для $Dy_{0.05}Mn_{0.95}S$ на ряду с энергетическим положением определено $Dy3d_{3/2}$ -линии, удалось также определить энергетическое положение максимума $Dy4d_{5/2}$ -линий равное 153.6 эВ (табл. 4), которое хорошо согласуется с таковым, полученным для Dy_2S_3 (153.7 эВ), а также литературными данными, находящимися в энергетическом интервале 151.5–155.3 эВ [176, 189, 190].

С целью определения зарядового состояния атомов по энергетическому положению L_3 -края диспрозия для $Dy_xMn_{1-x}S$ в качестве реперного соединения был использован оксид диспрозия Dy_2O_3 (рис. 10б). Отсутствие значимых химических сдвигов L_3 -края диспрозия для исследуемых твёрдых растворов, относительно оксида диспрозия позволяет заключить, что в $Dy_xMn_{1-x}S$ атомы диспрозия находятся зарядовом состоянии $3+$.

Таким образом, проведённые РФЭС-исследования зарядового состояния спектров лантаноидов показали, что в исследуемых соединениях атомы лантаноидов находятся в трехвалентном состоянии (табл. 4), что дополнительно подтверждается анализом энергетического положения главных максимумов L_3 -краев поглощения лантаноидов (табл. 5).

4.4. Зарядовое состояние атомов Mn

Рентгеновские фотоэлектронные $2p$ -спектры марганца исходной MnS-матрицы и твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x = 0.01; 0.05$) представлены на рис. 16а и рис. 17, соответственно. Структура спектров $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ подобна структуре спектра исходной MnS-матрицы, поэтому для наглядности и удобства интерпретации MnS представлены на отдельном рисунке (рис.16а). В энергетической области, соответствующей Mn $2p$ -спектрам, наблюдаются два интенсивных максимума, которые соответствуют $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ - компонентам спин-дублета (рис.16а). Наряду с этими компонентами, в структуре Mn $2p$ -спектров присутствуют высокоэнергетические сателлитные линии (обозначено «*sat*» на рис.16а), наличие которых обусловлено мультиплетным расщеплением $2p^53d^5$ -конфигурации [111]. Поскольку при проведении РФЭС исследований чаще

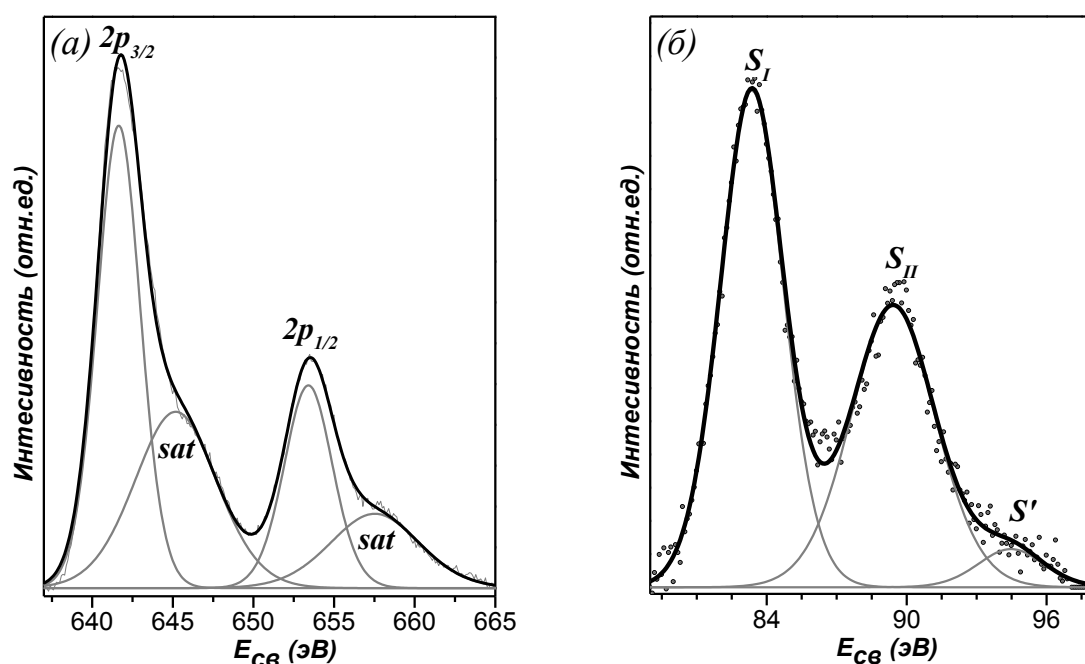


Рис. 16. РФЭС-спектры марганца для исходной MnS-матрицы: Mn $2p$ (а); Mn $3s$ (б).

осуществляется анализ наиболее интенсивного компонента спин-дублета, в данной работе был проведен анализ энергетического положения только для $2p_{3/2}$ -компонента Mn $2p$ -спектров изучаемых соединений. Энергии связи соответствующих линий показаны в табл. 6. Следует отметить, что в структуре полученных Mn $2p$ -спектров отсутствуют дополнительные наборы линий, как это

наблюдалось в случае $4d$ -спектров тулия (рис.16а, рис. 17). Это свидетельствует о том, что на поверхности исследуемых соединений не содержится дополнительных зарядовых состояний марганца, а зарядовое состояние атомов марганца в объёме и приповерхностных слоях является одинаковым. Значения энергии связи максимума $Mn2p_{3/2}$ -линий для твёрдых растворов $Ln_xMn_{1-x}S$ лежат в энергетическом интервале 641.6–642.2 эВ. Полученные значения являются характерным для соединений, содержащих двухвалентные ионы марганца (MnS $E_{св} \approx 640.9$ – 641.9 эВ; $MnSe$ $E_{св} = 641.8$ эВ; MnO $E_{св} \approx 641.7$ – 642.5 эВ) [177]. С другой стороны, энергия связи $Mn2p_{3/2}$ -линий для соединений $Mn^{III}_2O_3$ и $Mn^{IV}O_2$, в которых атомы марганца находятся в другом зарядовом состоянии, лежат в диапазоне 641.7–641.9 и 641.9–642.6 эВ, соответственно [191-194]. Как можно видеть, энергетические интервалы, соответствующие различным зарядовым формам марганца, в значительной степени перекрываются. В этой связи, получение данных, о зарядовом состоянии атомов марганца, основанное лишь на анализе энергии связи $Mn2p$ -линии является некорректным, так как может приводить к ошибочным результатам.

Т а б л и ц а 6

Энергии связи РФЭС-линий марганца

$E_{св} \pm 0.2$ эВ	$Mn(2p_{3/2})$	$Mn(2p_{1/2})$	$\Delta(2p_{1/2}-2p_{3/2})$	$Mn3s(S_I)$	$Mn3s(S_{II})$	$\Delta(S_{II}-S_I)$
MnS	641.6	653.4	11.8	83.4	89.4	6.1
Mn_{0.99}Dy_{0.01}S	641.9	653.7	11.8	83.2	89.2	6.0
Mn_{0.95}Dy_{0.05}S	641.7	653.5	11.8	83.4	89.3	6.0
Mn_{0.99}Tm_{0.01}S	641.7	653.5	11.8	83.4	89.5	6.1
Mn_{0.95}Tm_{0.05}S	642.2	654.1	11.9	83.1	89.2	6.1
Mn_{0.99}Yb_{0.01}S	641.9	653.7	11.8	83.4	89.4	6.0
Mn_{0.95}Yb_{0.05}S	641.9	653.7	11.8	83.1	89.1	6.0

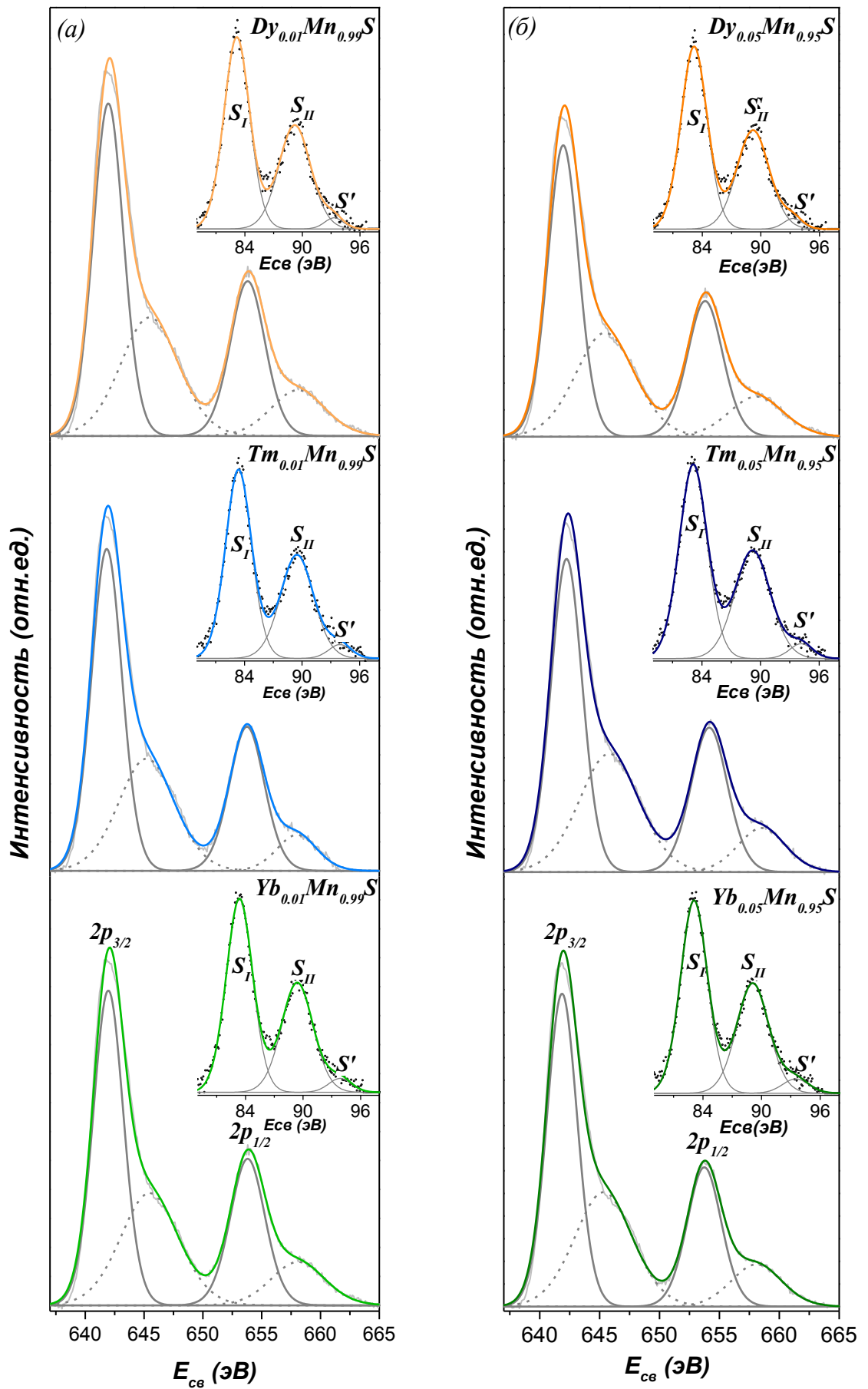


Рис. 17. РФЭС-спектры Mn2p- и Mn3s-линии (вставки на графиках) для Ln_xMn_{1-x}S (Ln= Dy, Tm, Yb): x= 0.01 (а), x= 0.05 (б).

Одним из широко применяемых альтернативных методов оценки зарядового состояния атомов марганца является анализ величины спин-орбитального расщепления $Mn2p$ -линии. Согласно литературным данным, характерная величина расщепления $Mn2p$ -линии для двухвалентного состояния марганца составляет ~ 11.5 эВ [111, 190]. С увеличением степени окисления марганца наблюдается увеличение величины спин-орбитального расщепления $Mn2p$ -линии. Так, для трехвалентного марганца характерной является величина ~ 12.2 эВ, а для четырехвалентного ~ 13 эВ [190, 193, 195]. В случае $Ln_xMn_{1-x}S$ величина спин-орбитального расщепления $Mn2p$ -линии составила 11.8 эВ (табл. 6). Таким образом, можно заключить, что зарядовое состояние атомов марганца в исследуемых твёрдых растворах $Ln_xMn_{1-x}S$ сохраняется таким же, как в исходной MnS -матрицы. Однако, как было описано ранее, $Mn2p$ -спектры имеют сложную структуру, обусловленную наличием в спектрах сателлитных линий переноса заряда, что может приводить к неточностям при интерпретации и деконволюции экспериментальных спектров. В этой связи, целесообразным представляется использование дополнительного метода определения заряда атомов, заключающегося в анализе химических сдвигов рентгеновских эмиссионных $K\alpha$ -линий [122]. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия является широко используемой экспериментальной методикой для исследования электронной структуры. Особенностью данной методики является то, что экспериментальные данные содержат информацию об электронной структуре атомов, находящихся в объёме исследуемых соединений, в то время как РФЭС-спектры содержат информацию о состоянии поверхностных слоёв. Таким образом, для получения дополнительных данных о зарядовом состоянии атомов марганца в $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln = Dy, Tm, Yb$; $x = 0.01; 0.05$) в данной работе были исследованы рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры марганца (рис. 18).

Спектры представляют собой не полностью разрешённые спин-дублеты, соответствующий переходом $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 1s$. Значения энергетического

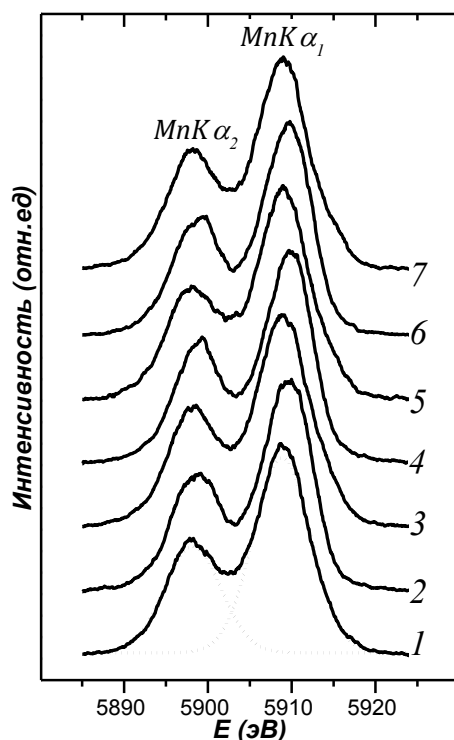


Рис. 18. РЭС $K\alpha$ -линии марганца в $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln=Dy, Tm, Yb; x=0; 0.01; 0.05$): 1 – MnS , 2 – $Yb_{0.01}Mn_{0.99}S$, 3 – $Yb_{0.05}Mn_{0.95}S$, 4 – $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$, 5 – $Tm_{0.05}Mn_{0.95}S$, 6 – $Dy_{0.01}Mn_{0.99}S$, 7 – $Dy_{0.05}Mn_{0.95}S$.

положения максимумов $MnK\alpha_1$ -линии для $Ln_xMn_{1-x}S$ лежат в энергетическом интервале 5898.5–5898.7 эВ (табл. 7). Катионное замещение исходной матрицы ионами лантаноидов не приводит к существенным сдвигам $MnK\alpha$ -линий относительно линии MnS ($E(MnK\alpha_1) = 5898.5$ эВ), что так же, как и в случае $Mn2p$ -спектров, позволяет заключить, что атомы марганца находится в двухвалентном состоянии. С другой стороны, $K\alpha$ -линии соединений 3d-металлов также обладают сложной мультиплетной структурой. В этой связи, химические сдвиги полученных

Т а б л и ц а 7

Энергетическое положение $K\alpha_1$ -линии марганца

$E \pm 0.1$ эВ	$E(MnK\alpha_1)$, эВ
MnS	5898.5
Mn_{0.99}Dy_{0.01}S	5898.7
Mn_{0.95}Dy_{0.05}S	5898.6
Mn_{0.99}Tm_{0.01}S	5898.7
Mn_{0.95}Tm_{0.05}S	5898.6
Mn_{0.99}Yb_{0.01}S	5898.5
Mn_{0.95}Yb_{0.05}S	5898.5

MnK α -линий могут быть обусловлены не только изменением электронной плотности на атомах марганца, но и изменением числа неспаренных электронов, что приводит к изменению энергетического положения максимума K α -линии [122].

В этой связи, для получения достоверной информации о зарядовом состоянии атомов марганца, в составе исследуемых твердых растворов, были проведены исследования Mn3s-спектров. Анализ мультиплетного расщепления Mn3s-линий широко используется для определения зарядового состояния атомов марганца [196]. Mn3s-линии для исходной матрицы и катион-замещённых твердых растворов Ln_xMn_{1-x}S и показаны на рис. 16б и вставках на рис. 17, соответственно. Для наглядности и удобства обсуждения, Mn3s-спектры исходной MnS-матрицы представлены на отдельном рисунке (рис. 16б). Mn3s-спектры представляют собой суперпозицию двух интенсивных пиков S_I и S_{II} , а также высокоэнергетического сателлита S' (рис.16б). Энергии связи и величина мультиплетного расщепления между основными компонентами (S_I и S_{II}) спектра представлены в табл. 6. Спектральная форма полученных линий может быть описана в рамках обменного взаимодействия между дыркой на 3s уровне и 3d электронами, а также процессами переноса заряда [112, 197]. Особенности S_I и S_{II} в основном обусловлены наличием мультиплетного расщепления, которое соответствует высоко- и низкоспиновым состояниям в $3s^1 3d^5$ конфигурации. Сателлитная линия S' возникает вследствие процесса переноса заряда в $3s^1 3d^6 L$ конфигурации. Величина расщепления между S_I - и S_{II} -линиями обратно пропорциональна величине спина атомов марганца, который в свою очередь соответствует степени окисления атома. Согласно литературным данным [112, 196, 197], величина расщепления в Mn3s-спектрах лежит в энергетическом интервале 4.7–6.3 эВ и уменьшается с увеличением степени окисления атома. Так, двухвалентному состоянию марганца в MnO соответствует величина расщепления ~6.0 эВ, трехвалентному ~5.3 эВ (Mn₂O₃), четырёхвалентному ~4.7 эВ (MnO₂) [198]. Можно видеть, что структура полученных в данной работе экспериментальных Mn3s-спектров для Ln_xMn_{1-x}S является подобной во всем ряду исследуемых соединений (вставки на рис.17). Значения величины расщепления Mn3s-линии составляют ~6 эВ, что позволяет

заклучить, что атомы марганца в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ находится в двухвалентном состоянии (табл. 6). Сохранение постоянной величины расщепления во всем ряду исследуемых соединений указывает на то, что катионное замещение не оказывает существенного влияния на распределение электронной плотности на атомах марганца, и зарядовое состояние атомов марганца не изменяется, оставаясь двухвалентным.

Как было показано выше, энергетическое положение XANES-спектров также чувствительно к изменению зарядового состояния атомов. Так, энергетическое положение К-края марганца в соединениях, содержащих Mn(III) или Mn(IV), будет отличаться на величину ~ 6 и ~ 9 эВ от Mn(II) ($E(\text{MnK-кр.}) \sim 6544$ эВ), соответственно [159, 199-201]. Энергетическое положение К-края поглощения марганца, полученное из условия $\partial^2\mu/\partial E^2=0$, представлено в табл. 8. Можно отметить, что для изученного ряда соединений не наблюдается существенного изменения энергетического положения К-края марганца, что находится в хорошем согласии с результатами РФЭС и РЭС исследований, которые обсуждались выше. Таким образом, можно заключить, что при катионном замещении исходной MnS - матрицы в изученных твёрдых растворах $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ зарядовое состояние атомов марганца не изменяется и соответствует двухвалентному состоянию.

Т а б л и ц а 8

Энергетическое положение точки перегиба К-края марганца

$E \pm 0.5$ эВ	Mn(К-край), эВ
MnS	6543.9
Mn_{0.99}Dy_{0.01}S	6544.0
Mn_{0.95}Dy_{0.05}S	6544.2
Mn_{0.99}Tm_{0.01}S	6543.8
Mn_{0.95}Tm_{0.05}S	6543.5
Mn_{0.99}Yb_{0.01}S	6544.4
Mn_{0.95}Yb_{0.05}S	6544.4

4.5. Зарядовое состояние атомов S

Рентгеновские фотоэлектронные $S2p$ -спектры для исходной MnS-матрицы и твёрдых растворов $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln = Dy, Tm, Yb$; $x = 0.01; 0.05$) представлены на рис. 19 и рис. 20, соответственно. Можно видеть, что $S2p$ -спектр для исходной матрицы (рис. 19) и $S2p$ -спектры для катион-замещённых твёрдых растворов являются подобными (рис. 20). Полученные $S2p$ -спектры представляют собой спин-дублеты, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием между $S2p_{1/2}$ и $S2p_{3/2}$ уровнями. Спектральная форма полученных $S2p$ -линий позволяет заключить, что помимо компонент, которые относятся к MnS-матрице и $Ln_xMn_{1-x}S$ (два пика, закрашенные цветом на рис. 19 и рис. 20, соответственно), в спектрах присутствуют высокоэнергетические составляющие (пунктирные линии на рис. 19 и рис. 20). Таким образом, экспериментальный спектр представляет собой суперпозицию линий, отвечающим различным типам атомов серы. Первая группа линий, с энергией связи в области 161 эВ, относится к моносulfиду марганца и твёрдым растворам на его основе. Полученные значения величины энергии связи $S2p_{3/2}$ -линии для $Ln_xMn_{1-x}S$ находятся в соответствии со значениями,

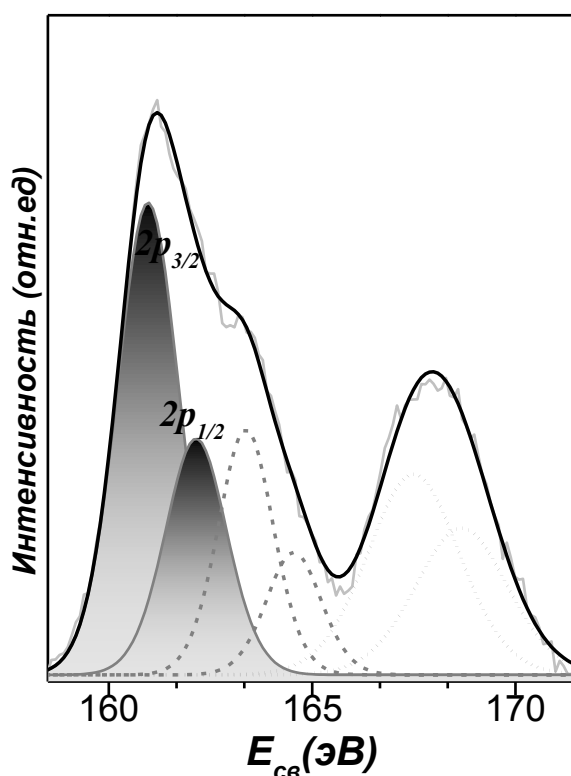


Рис. 19. РФЭС $S2p$ -линии в MnS-матрице.

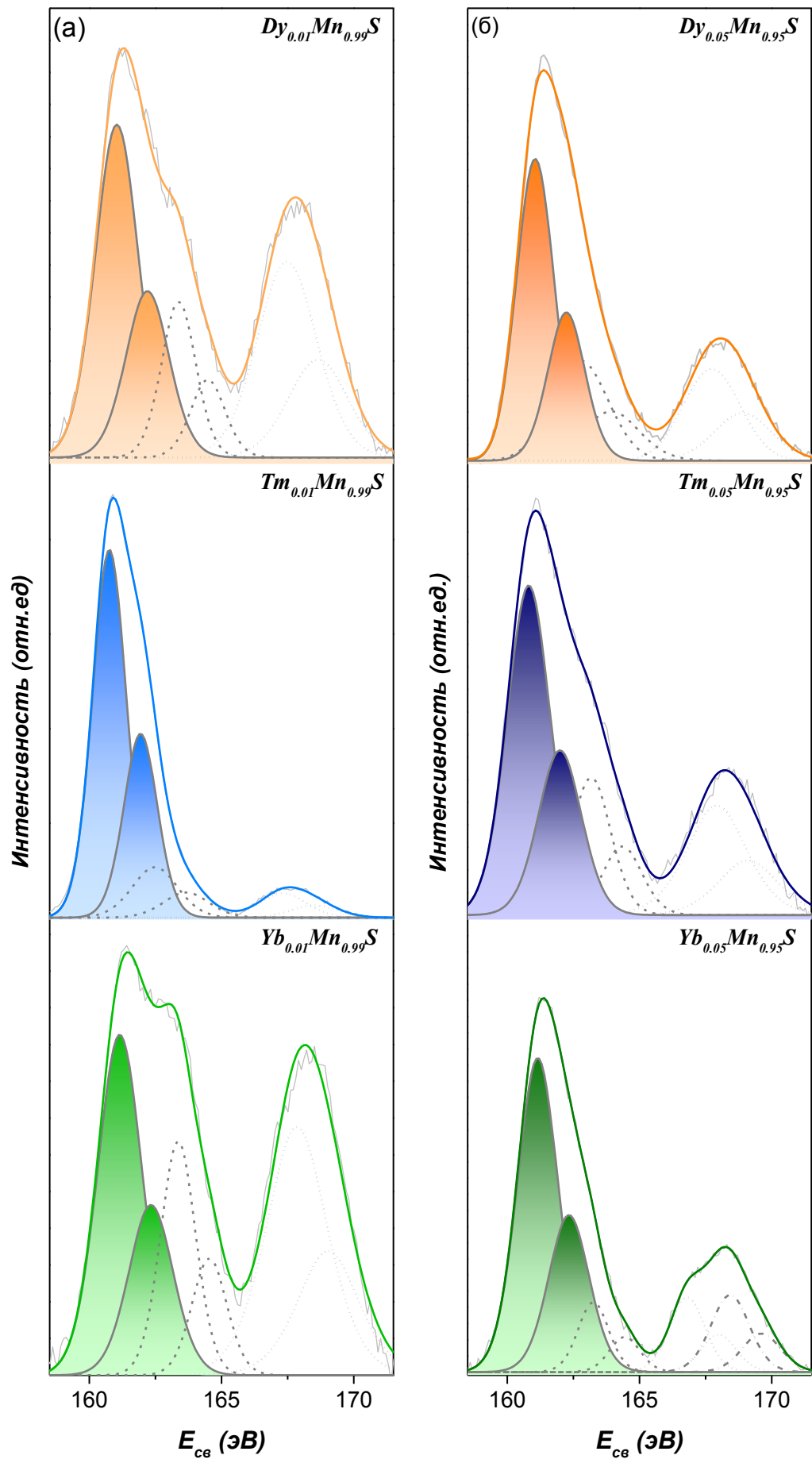


Рис. 20. РФЭС S2p- линии в лантаноид-замещённых твердых растворах $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$): $x = 0.01$ (а), $x = 0.05$ (б)

характерными для двухвалентной серы в составе сульфидов ряда металлов, таких как PbS ($E_{\text{св}} \approx 160.8$ эВ), CuS ($E_{\text{св}} \approx 161.0$ эВ), CdS ($E_{\text{св}} \approx 161.0$ эВ) и ZnS ($E_{\text{св}} \approx 161.2$ эВ) [177]. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, как отмечено в главе 2, является поверхностным методом, и глубина выхода фотоэлектронов, в зависимости от их энергии, не превышает 10 нм. В этой связи, вторая группа S2*p*-линий, лежащих в области 163.3–164.4 и 168.2–168.5 эВ, включает в себя различные поверхностные состояния серы, к которым относится элементарная сера (163.6–163.8 эВ) и кислородсодержащие соединения серы, включающие SO_x группы. В качестве реперных соединений можно указать C₁₂H₈SO₂ ($E_{\text{св}} \approx 168.2$ эВ), (NH₄)₂SO₄ ($E_{\text{св}} \approx 168.3$ эВ) и SO(CH₃O)₂ ($E_{\text{св}} \approx 168.4$ эВ) [177]. Необходимо отметить, что присутствие кислородсодержащих соединений серы на поверхности сульфидных материалов является типичным.

Как упоминалось выше, структура S2*p*-спектров для лантаноид-замещенных твёрдых растворов (рис.20) подобна структуре спектров исходной MnS-матрицы (рис.19). Так, группа линии, расположенная в низкоэнергетической области 161.1–161.5 эВ, относится к атомам серы в составе Ln_xMn_{1-x}S (закрашенные пики на рис.23). Данные о зарядовом состоянии серы были сопоставлены с данными для реперных соединений, в качестве которых использовались полуторные сульфиды лантаноидов Ln₂S₃ (Ln = Dy, Tm, Yb), соответствующих двухвалентному состоянию атомов серы. Следует отметить, что полученные значения энергии связи Ln₂S₃ находятся в более низкоэнергетической области относительно Ln_xMn_{1-x}S (табл. 9).

Можно предположить, что химический сдвиг S2*p*-линий для Ln₂S₃ относительно Ln_xMn_{1-x}S, вероятно, обусловлен электростатическим вкладом локального окружения атомов серы, так как энергия связи пропорциональна электроотрицательности локального окружения [202], а также зависит от особенностей характера химической связи [122].

Для определения зарядового состояния атомов серы, наряду с РФЭС S2*p*-спектрами были также исследованы РЭС К α -спектры серы. Как было показано выше, совместное использование методов РФЭС и РЭС спектроскопии позволяет

получить полную и более надёжную информацию о распределении электронной плотности, как на поверхности, так и в объёме исследуемых соединений. Зарядовое состояние атомов серы в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ было определено относительно реперных соединений, энергетическое положение максимума $\text{SK}\alpha_1$ -линии для которых известно и табулировано в [122]. Полученные рентгеновские эмиссионные спектры $\text{K}\alpha$ -серы для MnS и твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x = 0.01; 0.05$) представлены на рис. 21.

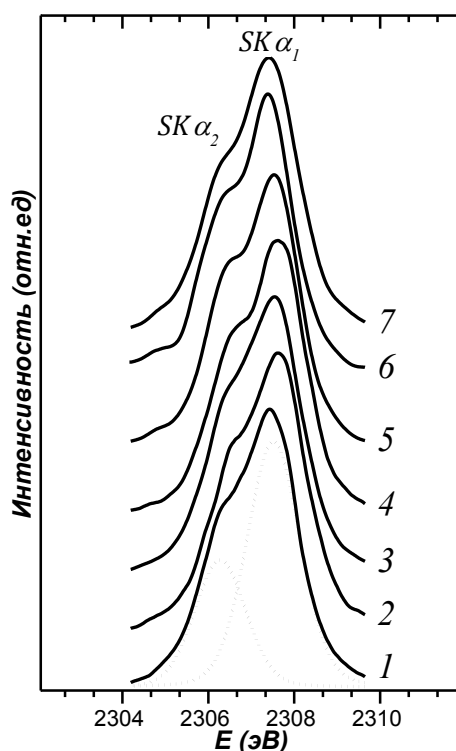


Рис. 21. РЭС $\text{K}\alpha$ -линии серы в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x=0; 0.01; 0.05$): 1 – MnS , 2 – $\text{Yb}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$, 3 – $\text{Yb}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$, 4 – $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$, 5 – $\text{Tm}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$, 6 – $\text{Dy}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$, 7 – $\text{Dy}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$

Спектры представляют собой неразрешенные спин-дублеты соответствующие переходам $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 1s$. Величина энергетического положения максимума $\text{K}\alpha_1$ -линий серы находится в энергетическом интервале 2307.5–2307.7 эВ (табл.9) и является характерной для двухвалентных соединений серы, таких как TiS ($E \approx 2307.6$ эВ), KSCN ($E \approx 2307.6$ эВ) и MoS_2 ($E \approx 2307.7$ эВ), согласно данным опубликованным в работах [31, 122]. Как можно видеть из табл. 9 и рис. 21, энергетическое положение и спектральная форма $\text{SK}\alpha$ -линий существенно не изменяется после катионного замещения атомов марганца атомами лантаноидов,

что позволяет сделать вывод о том, что катионное замещение не оказывает существенного влияния на зарядовое состояние атомов серы, что дополнительно подтверждается отсутствием изменений в тонкой структуре и энергетическом положении К-края поглощения серы (рис.11). Это позволяет заключить, что атомы серы в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ находятся в том же зарядовом состоянии, что и в исходной матрице MnS , и соответствует сере в зарядовом состоянии S^{2-} , что согласуется с литературными данными марганец- и сера-содержащих соединений [203-205].

Т а б л и ц а 9

Энергия положение РФЭС-, РЭС- и РАС-спектров серы

	$E(\text{S}2p^{3/2}), \text{эВ}$	$E(\text{SK}\alpha_1), \text{эВ}$	$E(\text{SK-край}), \text{эВ}$
MnS	161.0	2307.5	2471.3
Mn_{0.99}Dy_{0.01}S	161.0	2307.5	2471.3
Mn_{0.95}Dy_{0.05}S	161.1	2307.5	2471.3
Mn_{0.99}Tm_{0.01}S	160.8	2307.7	2471.3
Mn_{0.95}Tm_{0.05}S	160.8	2307.6	2471.3
Mn_{0.99}Yb_{0.01}S	161.2	2307.7	2471.4
Mn_{0.95}Yb_{0.05}S	161.2	2307.6	2471.3

Таким образом, совокупность данных при анализе РФЭС $\text{S}2p$ -, РЭС $\text{SK}\alpha$ -спектров и энергетического положения К-края поглощения серы показывает, что катионное замещение матрицы MnS атомами лантаноидов не оказывает существенного влияния на зарядовое состояние атомов серы в составе $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.

4.6. Выводы к главе 4

На основании проведенных исследований зарядового состояния и распределения электронной области на атомах металлов и серы в составе $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x=0.01; 0.05$) и исходной MnS -матрицы, была предложена следующая модель: атомы марганца и серы находятся в двухвалентном состоянии, атомы лантаноидов являются трехвалентными. В таком случае, атомы РЗМ становятся донорами электронов, что, вероятно, обуславливает смену типа проводимости на электронный для составов $\text{Ln}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}$) и

$Du_{0.01}Mn_{0.99}S$ (п.3.5.). Таким образом, возникающий в процессе катионного замещения исходной MnS-матрицы избыточный электрон, вероятно, становится электроном проводимости, как это наблюдается, например, при допировании кремния фосфором или мышьяком. Полученные результаты исследования зарядового состояния атомов металлов также хорошо согласуются с результатами оценки проводимости исследуемых соединений, которые обсуждались в п.3.5: наличие избыточного электрона приводит к увеличению электросопротивления $Ln_xMn_{1-x}S$, вследствие процессов перекомпенсации носителей зарядов ($x=0.01$). Подобное свойство широко используется для смены типа проводимости, таких полупроводниковых материалах, как сильнолегированные кристаллы арсенида галлия [97].

Глава 5. Экспериментальное и теоретическое исследование особенностей формирования электронной структуры твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

Физико-химические свойства химических соединений определяются особенностями электронной структуры. Как было показано выше, совместное использование методов РФЭС, РЭС и квантовой химии позволяет получить детальную информацию об электронном строении химических соединений, включая информацию о строении валентной зоны и зоны проводимости, а также о парциальных вкладах состояний атомов в зонную структуру. В рамках диссертационной работы для исследования электронного строения $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x=0; 0.01; 0.05$) были получены спектры валентных полос, а также рентгеновские эмиссионные $\text{K}\beta$ -спектры серы.

На рис. 22 представлены экспериментальные спектры валентной полосы $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. На основании сопоставления полученных экспериментальных спектров и результатов анализа литературных данных было установлено, что как в исходной MnS -матрице, так и в катион-замещённых твёрдых растворах $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, первый максимум в спектрах валентной полосы, в области энергии связи ~ 4 эВ, обусловлен вкладами $3d$ -состояний марганца [206] и $3p$ -состояний серы [206, 207]. Вклад $4f$ -состояний лантаноидов локализован в глубине валентной зоны: $\text{Yb}4f$ -состояния локализованы на глубине ~ 7 эВ [208, 209], далее расположены $4f$ -состояния туллия (~ 9.5 эВ) [186, 210, 211] и диспрозия (~ 10.5 эВ) [212]. В глубине валентной полосы локализованы $3s$ -состояния серы (~ 13 эВ) [206, 210]. Как видно из спектральной формы полученных спектров, вклад $4f$ -состояний лантаноидов в структуру валентной полосы хорошо различим только для составов с $x=0.05$, что обусловлено большей концентрацией атомов лантаноидов в сравнении с твёрдыми растворами с $x=0.01$. На основании проведенного анализа парциальных вкладов состояний в структуру валентной зоны $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ было установлено, что с увеличением порядкового номера лантаноида, вклад $\text{Ln}4f$ -состояний ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$) смещается в область потолка валентной зоны и уровня Ферми (отмечено « E_F » на рис. 22). В рамках работы был также проведен анализ парциальных вкладов состояний серы в структуру валентной зоны $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, основанный на

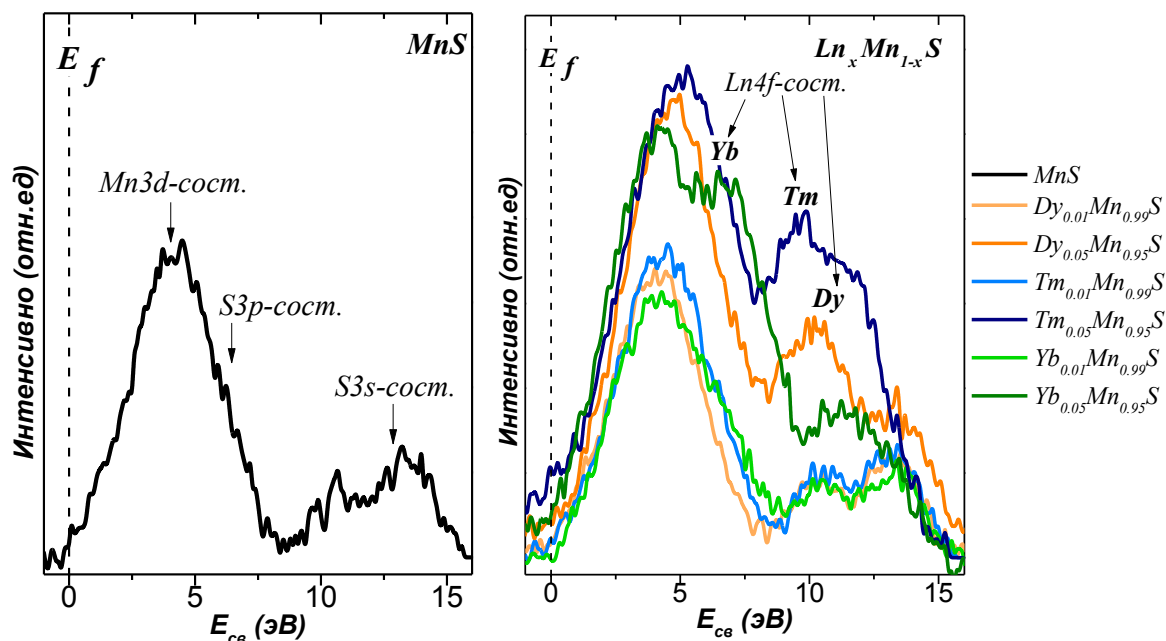


Рис. 22. Валентная полоса в MnS-матрице и $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln=Dy, Tm, Yb$; $x=0; 0.01; 0.05$).

экспериментальных данных, полученных методом РЭС. Так, рентгеновские эмиссионные $K\beta$ -спектры серы (переход $3p \rightarrow 1s$) и спектры валентной полосы исходной матрицы были изображены в единой энергетической шкале (рис.23) с использованием данных об энергетическом положении главных максимумов $SK\alpha$ - и $S2p$ -линий (табл. 9), полученных в главе 4. Можно отметить, что спектральная форма $SK\beta$ -спектров хорошо согласуется с формой рассчитанной плотности состояний серы (отмечено «S p-DOS» на рис.23). Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных было установлено, что основной вклад состояний серы в структуру валентной зоны расположен в области ~ 6 эВ на расстоянии от уровня Ферми, что находится в хорошем согласии с результатами интерпретации, проведенной на основании анализа литературных данных (рис. 22).

С целью получения более подробной информации и проверки корректности интерпретации экспериментальных данных об особенностях электронной структуры исследуемых соединений, в рамках данной работы были проведены квантово-химические расчёты плотности состояний в программном пакете BAND. Следует отметить, что проведённые расчёты плотности состояний не позволили определить энергетическую щель между занятыми и свободными энергетическими

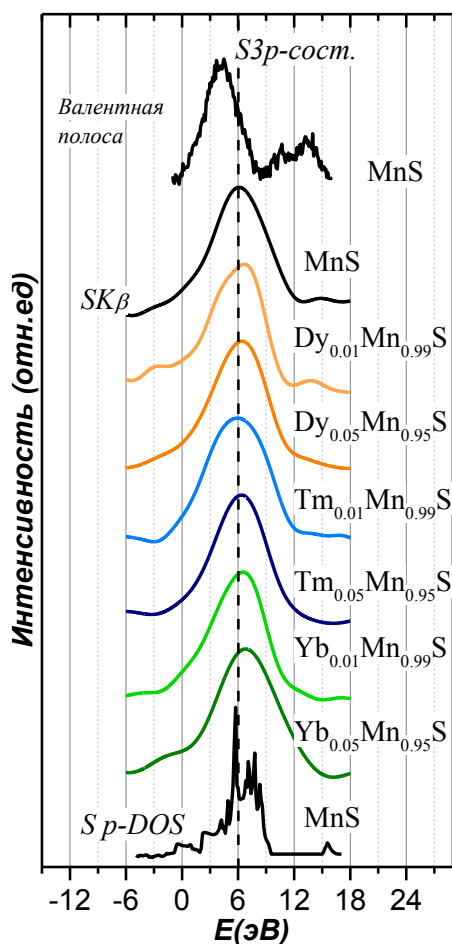


Рис. 23. Валентная полоса, $SK\beta$ -спектры и плотность р-состояний серы (S p-DOS) в единой энергетической шкале.

состояниями, так как это требует использования более сложных гибридных (HSE) [213] или модифицированных модельных функционалов (TBmBJ) [214, 215], использование которых даже в случае исходного моносульфида марганца требует больших временных затрат, в сравнении с функционалами типа PBE [158]. В случае исходной MnS-матрицы, значение ширины запрещенной зоны составило 0.55 и 1.13 эВ для функционалов HSE и TBmBJ, соответственно. Расчёт плотности состояний с использованием функционала PBEsol показал отсутствие энергетической щели между занятыми и свободными состояниями. Можно заключить, что даже в случае использования сложных функционалов, рассчитанные значения величины энергетической щели значительно ниже величины ~ 2.7 эВ, полученной экспериментально [33]. Помимо рассмотренных выше функционалов, были также проведены квантово-химические расчёты плотности состояний в рамках DFT+U приближения для функционала PBEsol.

Использование такого приближения при расчёте плотности состояний позволило получить ширину запрещённой зоны ~ 0.6 эВ. Это значение было численно сопоставимо с таковым, полученным с использованием гибридного функционала типа HSE, однако, использование соответствующего подхода требует значительно меньших вычислительных и временных ресурсов, а также обеспечивает сходимость расчётов в случае исследуемых твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. В этой связи, для интерпретации экспериментальных спектров были использованы данные квантово-химических расчётов, полученных в рамках DFT+U приближения. Для исследования характера распределения парциальных вкладов состояний в структуру валентной зоны $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, экспериментальные спектры валентной полосы (показаны кругами на рис.24) были сопоставлены с результатами расчётов плотности состояний (s-, p-, d-, f-сост. на рис. 24). В литературе показано, что для корректного описания электронной структуры систем, в которых могут наблюдаться сильнокоррелированные электронные состояния, при квантово-химических расчётах требуется введение специальных поправок для соответствующих орбиталей [216-220]. В этой связи, для учёта корреляций между электронами основных и валентных d- и f-уровней (марганца и лантаноидов, соответственно), квантово-химические расчёты парциальных вкладов плотности состояний в структуру валентной полосы $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ были проведены в рамках приближения Хаббарда (DFT+U) [221-223]. Величина поправки для d-орбиталей марганца для MnS-матрицы и $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ была одинаковой, в случае f-орбиталей она была подобрана для каждого типа лантаноида [224-226].

Экспериментальные спектры валентных полос и рассчитанные плотности состояний в MnS-матрице и лантаноид-замещённых твёрдых растворах $\text{Ln}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$) представлены на рис. 26. Необходимо отметить, что для корректного сопоставления структуры спектров валентных полос парциальные вклады элементов изображены в масштабах, учитывающих сечение ионизации элементов [227].

В случае исходной MnS-матрицы, главный низкоэнергетический максимум спектра валентной полосы, в основном образован вкладами d- и p-плотности состояний марганца, а также p-состояний серы (рис. 24). В структуру второго максимума, расположенного на энергии связи ~12 эВ, наибольший вклад вносят s-состояния серы и p-состояния марганца. Полученные данные о распределении плотности состояний хорошо согласуются с литературными данными (см. п. 1.7). Катионное замещение атомов марганца атомами лантаноидов приводит к возникновению дополнительных полос в структуре спектров валентной полосы, соответствующих f-состояниям лантаноидов. Наличие вкладов f-состояний лантаноидов в соответствующих энергетических областях (обозначено штриховкой на рис. 25) также подтверждается сопоставлением спектров валентных полос лантаноид-замещённых твёрдых растворов $Ln_xMn_{1-x}S$ и реперных соединений. Следует отметить, что ионное травление поверхности кристалла $Tm_{0.01}Mn_{0.99}S$ ионами аргона (обозначено «Ar⁺») приводит к тому, что вклад f-состояний тулия в структуру валентной полосы становится более выраженным. Согласно полученным данным, f-состояния тулия и иттербия имеют более локализованный характер, чем в случае диспрозия (рис.24). Этот факт хорошо согласуется с тем, что f-уровни иттербия и тулия являются практически полностью заполненными, в то время как f-оболочка диспрозия является частично заполненной: с уменьшением числа неспаренных электронов уменьшается мультиплетность состояний. Что, в свою очередь, приводит к увеличению локализации пиков на полученных кривых плотности f-состояний лантаноидов, в ряду Dy→Tm→Yb (рис. 24).

Таким образом, можно заключить, что с уменьшением порядкового номера лантаноида вклад f-состояний смещается к потолку валентной зоны. Наличие дополнительного максимума в спектрах валентной полосы MnS-матрицы (отмечено «О-пов.» на рис. 24) вероятно связано со вкладом состояний кислорода входящим в состав кислородсодержащих соединений серы в приповерхностных слоях образца [228].

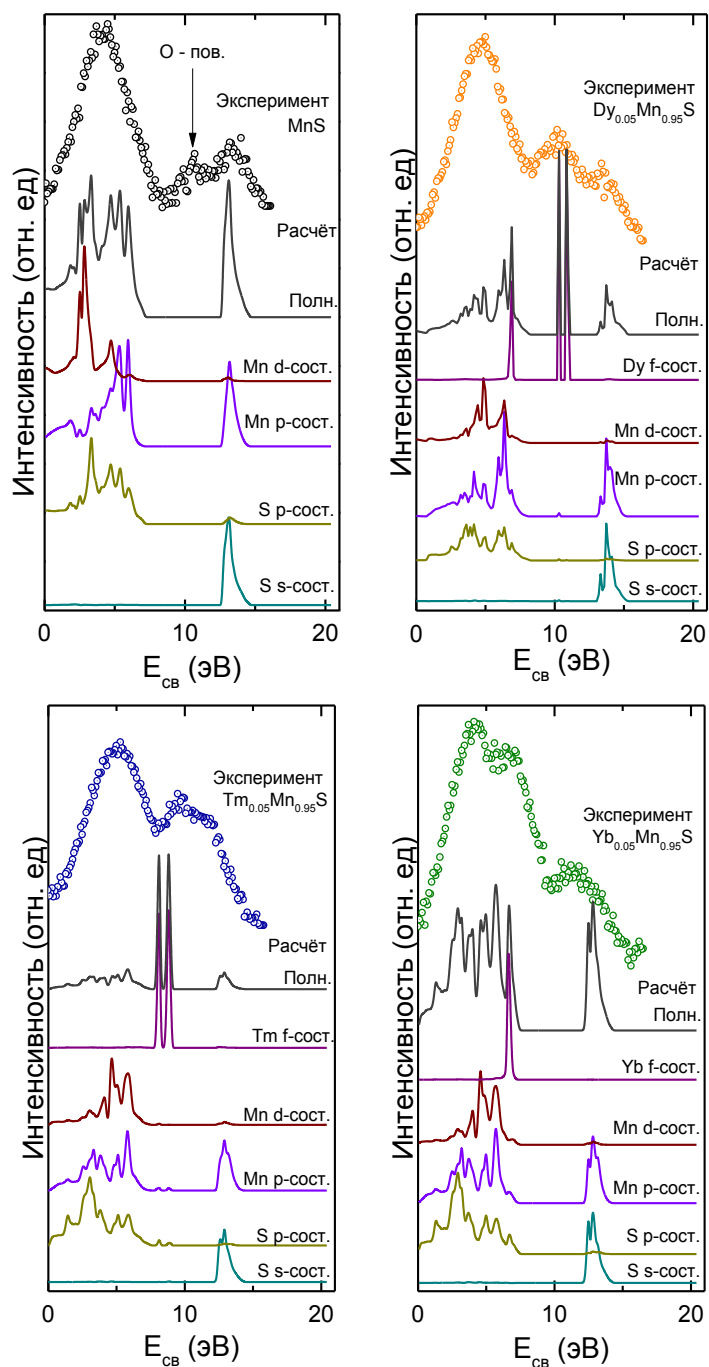


Рис. 24. Экспериментальные спектры валентных полос и рассчитанные плотности состояний в MnS-матрице и лантаноид-замещённых твёрдых растворах $\text{Ln}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$).

На рис. 26 представлены экспериментальные К-края поглощения марганца (см. «Эксперимент» на рис. 26), результаты теоретического моделирования тонкой структуры К-края (см. «Расчёт») и парциальные вклады плотности состояний («s-, p-, d-сост.»). Сопоставление экспериментального К-края поглощения марганца и результатов моделирования парциальных вкладов плотности состояний показало,

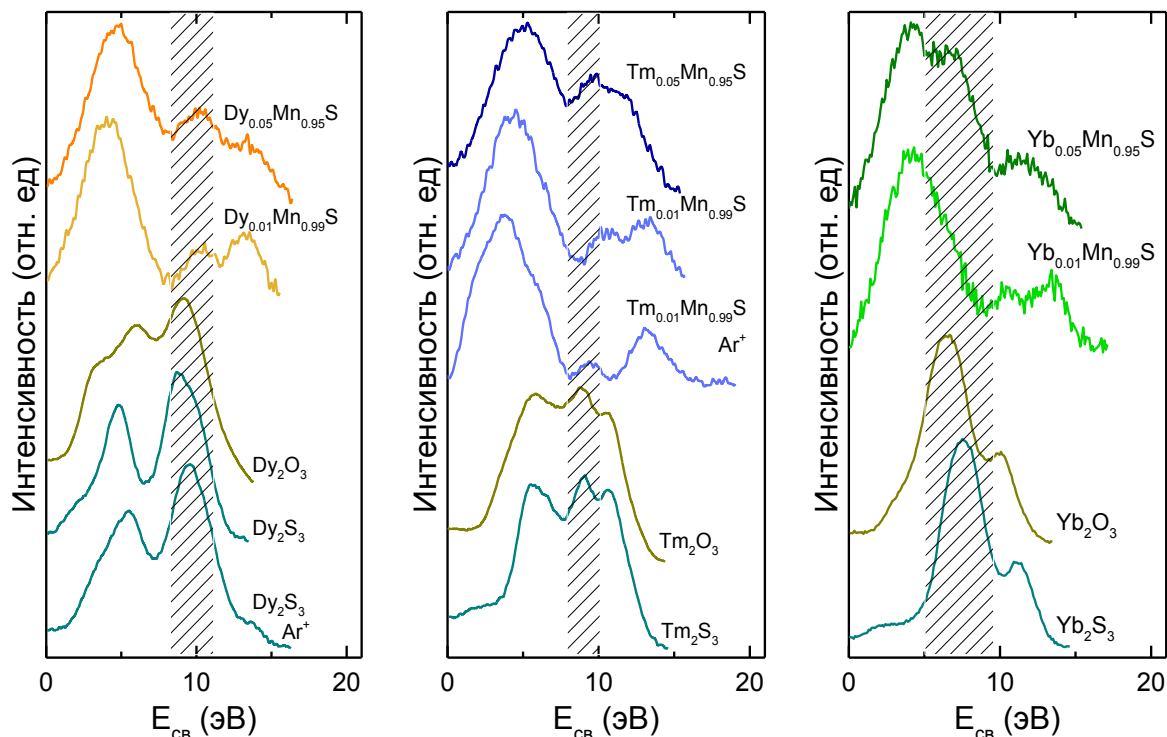


Рис. 25. Экспериментальные спектры валентных полос реперных соединений и лантаноид-замещённых твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.01; 0.05$; $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$)

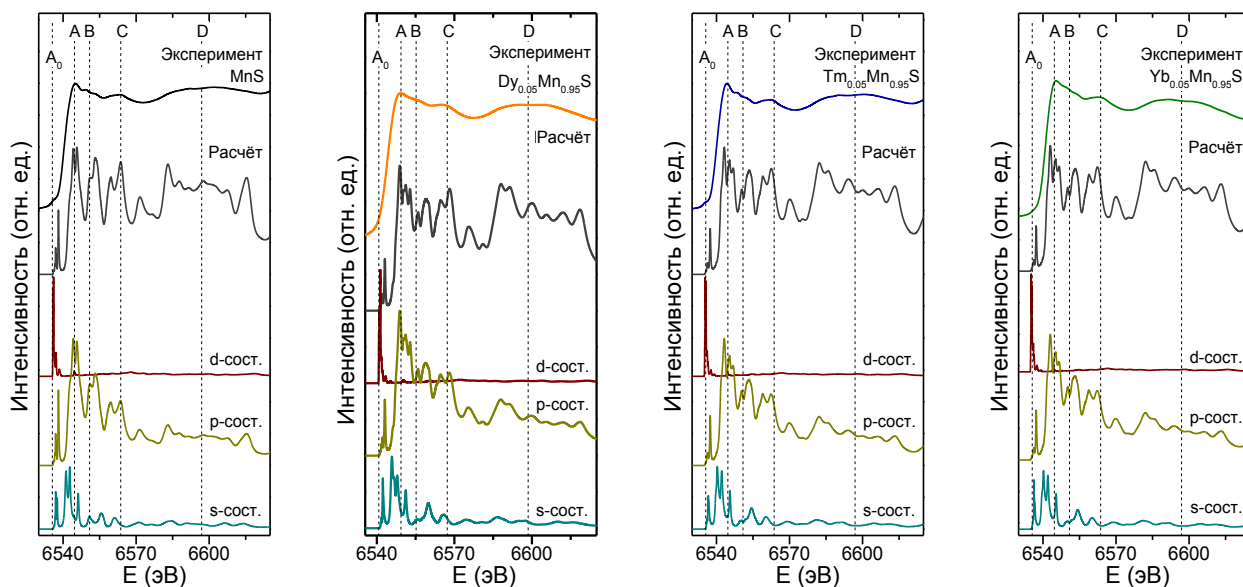


Рис. 26. Экспериментальные и рассчитанные К-края марганца для MnS -матрицы и твёрдых растворов $\text{Ln}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$).

что основной вклад в структуру края (особенности А-В) вносят свободные р-состояния атомов марганца, соответствующие дипольным $1s \rightarrow np$ переходам. Наличие предкраевой особенности A_0 обусловлено вкладами р- и d-состояний атомов марганца. Вклад d-состояний в структуру соответствующего максимума обусловлен гибридизацией р- и d-состояний, а также наличием значительной электронной плотности на d-оболочке Mn^{2+} [229]. Максимум s-состояний атомов марганца локализован вблизи особенностей А и В. Однако, согласно правилам отбора, переходы $1s \rightarrow ns$ являются запрещенными и, вероятно, корреляция между структурой s-состояний и соответствующими спектральными особенностями обусловлена возникновением гибридизации s- и р-состояний вследствие химического связывания [125]. Структура высокоэнергетической особенности D в основном обусловлена вкладами р-состояний, что обусловлено тем, что вероятность дипольных $1s \rightarrow np$ переходов является большей в сравнении с квадрупольными $1s \rightarrow nd$ переходами. Таким образом, можно заключить, что структура спектральной особенности D в основном обусловлена вкладами свободных р-состояний.

Анализ парциальных вкладов электронной плотности свободных состояний в тонкую структуру L_3 -края поглощения лантаноидов (рис. 27) показал, что наибольший вклад в структуру главного максимума края (особенности А и В) вносят s- и d-состояния лантаноидов. Этот факт обусловлен тем, что вероятность дипольных $p \rightarrow ns$ и $p \rightarrow nd$ переходов является большей, чем в случае квадрупольных $p \rightarrow nf$ переходов, а переходы $p \rightarrow np$ являются запрещенными [125]. В случае твердых растворов $Du_xMn_{1-x}S$ ($x = 0.01; 0.05$), расчетный L_3 -край диспрозия имеет схожую структуру с L_3 -краями тулия и иттербия в $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln = Tm, Yb$). Основной максимум края поглощения (особенности А и В) также обусловлен вкладами s- и d-состояний. Однако для L_3 -края диспрозия, в отличие от тулия и иттербия, основной вклад f-состояний локализуется в низкоэнергетической области у дна зоны проводимости, что вероятно обусловлено частичным заполнением f-оболочки диспрозия, меньшим, чем в случае тулия и иттербия.

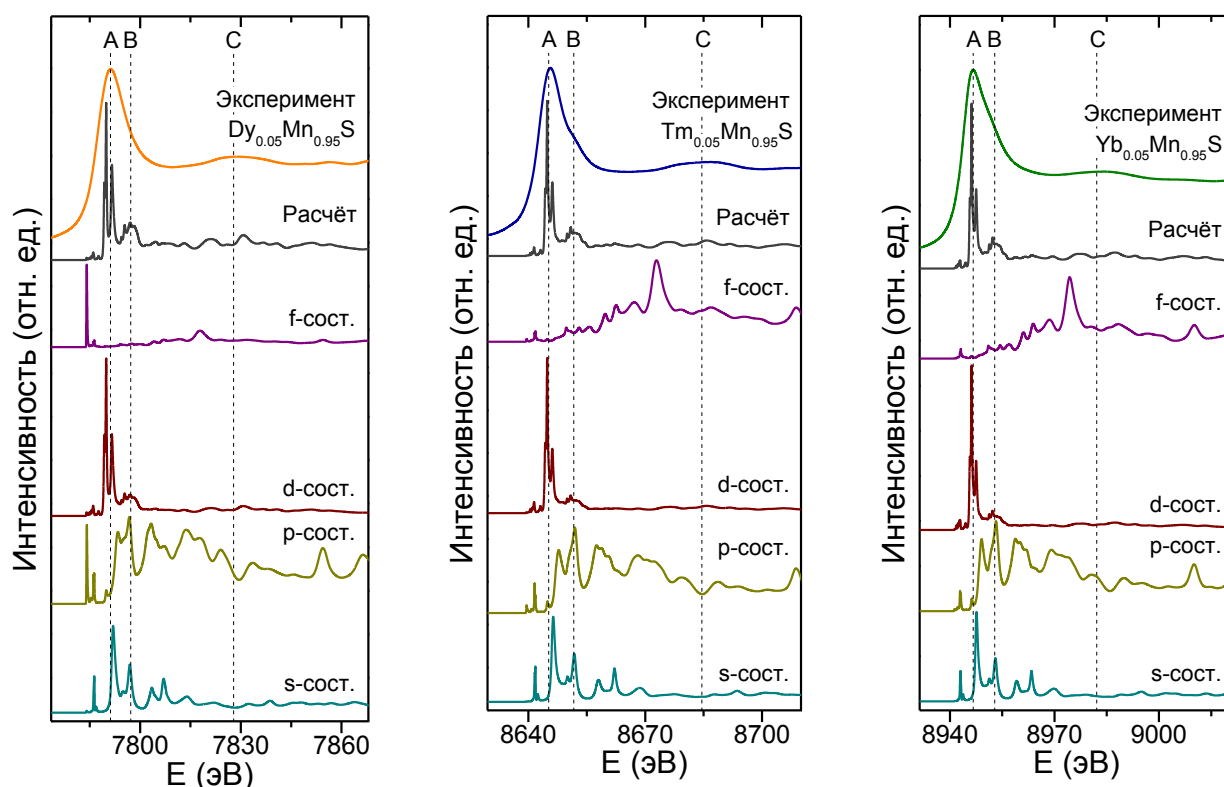


Рис. 27. Экспериментальные и рассчитанные L_3 -края лантаноидов для твёрдых растворов $Ln_{0.05}Mn_{0.95}S$ ($Ln = Dy, Tm, Yb$).

Сопоставление тонкой структуры экспериментальных К-краёв поглощения серы (рис. 28) для исходной MnS -матрицы и лантаноид-замещённых твёрдых растворов $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln = Dy, Tm, Yb$) с результатами расчёта показало, что основной вклад в структуру края вносит плотность р-состояний серы (особенности А-Г). В предкраевой (особенность А) и высокоэнергетической областях экспериментальных спектрах (особенности Е и F) наблюдаются максимумы, которые соответствуют максимумам s- и р-состояний атомов серы. Этот факт свидетельствует о том, что, как и в случае К-края марганца, происходит гибридизация s- и р-состояний.

Величина коэффициента Зеебека полупроводников зависит от плотности состояний у потолка валентной зоны и дна зоны проводимости, и может быть описана следующей формулой [97]:

$$S = -\frac{k}{e} \cdot \left(\frac{\left(\ln \frac{N_c}{n} + 2 \right) \cdot n \mu_n - \left(\ln \frac{N_v}{p} + 2 \right) \cdot p \mu_p}{n \mu_n + p \mu_p} \right), \quad (33)$$

где k – константа Больцмана, e – заряд электрона, n и p – концентрации электронов и дырок соответственно, μ_n и μ_p – подвижность электронов и дырок соответственно, N_c и N_v – эффективная плотность состояний (DOS) у дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, соответственно. В случае полупроводников р-типа термоэлектрические свойства определяются распределением плотности состояний в валентной зоне, для полупроводников n-типа определяющим является распределение в зоне проводимости.

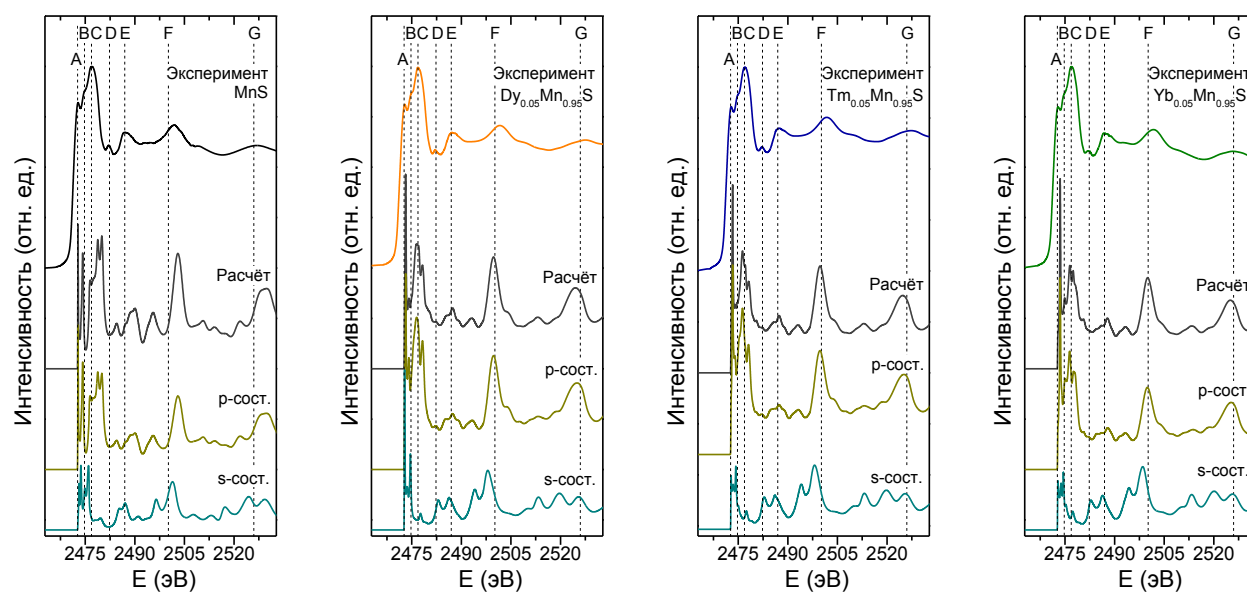


Рис.28. Экспериментальные и рассчитанные К-края серы для MnS-матрицы и лантаноид-замещённых твёрдых растворов $\text{Ln}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$).

Полученные данные о характере распределения плотности состояний коррелируют с характером полученных температурных зависимостей коэффициента Зеебека (рис.12). Как упоминалось выше, в случае твёрдых растворов с тулнием и иттербием, характер распределения свободных f-состояний лантаноидов является подобным (рис. 27). Однако, в случае твёрдых растворов с диспрозием, распределение f-состояний отличается и вклады f-состояний диспрозия локализованы в области дна зоны проводимости. Вместе с тем, температурные зависимости $S(T)$ для $\text{Ln}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}$) имеют схожий характер: в области температур $\sim 360\text{K}$ наблюдается увеличение значений S относительно MnS-матрицы. Однако, в случае твёрдых растворов с диспрозием, величина S уменьшается и происходит смена типа проводимости на электронный.

Таким образом, этот факт может быть проинтерпретирован с точки зрения особенностей формирования зонной структуры $Dy_xMn_{1-x}S$ и обусловлен вкладом f -состояний диспрозия в область дна зоны проводимости. Увеличение коэффициента Зеебека относительно исходной матрицы в случае $Ln_{0.01}Mn_{0.99}S$ ($Ln = Tm, Yb$), вероятно, обусловлено наличием вклада плотности f -состояний лантаноидов в структуру валентной зоны (рис.27). То есть, наблюдается обратная ситуация: основной вклад f -состояний диспрозия локализован в глубине валентной зоны, в то время как вклад состояний тулия и иттербия смещается к потолку валентной зоны, тем самым увеличивая плотность состояний и обуславливая дырочный тип проводимости $Ln_{0.01}Mn_{0.99}S$ ($Ln = Tm, Yb$). Увеличение концентрации лантаноида в $Ln_xMn_{1-x}S$ до $x=0.05$ сопровождается проявлением концентрационного ПМД, который, вероятно, обусловлен наличием существенного вклада «дополнительных» f -состояний лантаноидов в электронную структуру $Ln_xMn_{1-x}S$ вблизи уровня Ферми, что приводит к сужению запрещенной зоны и, следовательно, к подавлению коэффициента Зеебека. Этот факт также хорошо согласуется с экспериментальными данными об электропроводности исследуемых соединений, которые обсуждались выше в п. 3.5: с увеличением вкладов f -состояний лантаноидов вблизи уровня Ферми происходит снижение величины электросопротивления, вследствие уменьшения ширины запрещенной зоны ($x=0.05$). В случае малых концентраций лантаноидов изменение величин электросопротивления и коэффициента Зеебека вероятно обусловлено изменением концентрации носителей заряда. Таким образом, можно заключить, что термоэлектрические свойства исследуемых катион-замещённых твёрдых растворов $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln = Dy, Tm, Yb$) коррелируют с особенностями электронного строения и распределения электронной плотности в системе.

Заключение

На основании проведенных исследований зарядового состояния и распределения электронной области на атомах $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$), была предложена следующая модель распределения зарядов: атомы марганца и серы находятся в двухвалентном состоянии, атомы лантаноидов являются трехвалентными, а возникающий избыточный электрон – является электроном проводимости. Поскольку проводимость материалов зависит от концентрации носителей заряда, катионное замещение атомов марганца атомами лантаноидов может быть использовано как методика направленной модификации удельного сопротивления и термоэлектрических свойств $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, в случае их практического применения при создании различных электронных устройств.

Было установлено, что катионное замещение в исследуемом диапазоне концентраций ($x= 0.01; 0.05$) не приводит к изменениям в локальном окружении атомов металлов и серы. Данные о взаимосвязи тонкой структуры XANES-спектров и характера локального окружения атомов в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ могут быть использованы в технологии синтеза для аттестации получаемых образцов. Совместное исследование тонкой структуры XANES-спектров, спектров валентной полосы и данных о распределении плотности состояний, полученных методами квантовой химии, позволило получить данные об особенностях электронного строения зоны проводимости и валентной зоны. Показано, что основные вклады свободных p- и d-состояний марганца и p-состояний серы локализованы в области дна зоны проводимости. Основные вклады свободных f-состояний иттербия и туллия смещены высокоэнергетическую область относительно дна зоны проводимости, в то время как f-состояния диспрозия локализованы в области дна зоны проводимости. Основной вклад в плотность занятых состояний в валентной зоне обусловлен вкладами p- и d-состояний атомов марганца, а вклад f-состояний лантаноидов смещается в область потолка валентной зоны с увеличением порядкового номера. Характер распределения вкладов состояний коррелирует с полученными температурными зависимостями коэффициента Зеебека для $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Установленные корреляции между электронным строением и

термоэлектрическим свойствами позволяют заключить, что использование лантаноидов начала ряда перспективно с точки зрения целенаправленной модификации дна зоны проводимости, в то время как использование лантаноидов конца ряда позволяет изменять электронную структуру потолка валентной зоны.

Основные результаты и выводы

1. По данным РФЭС-, РЭС- и XANES-спектроскопии установлено, что атомы Ln в составе изучаемых соединений находятся в зарядовом состоянии +3, катионное замещение в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ не приводит к перераспределению электронной плотности на атомах Mn и S, и их зарядовое состояние остаётся равным +2 и -2, соответственно.
2. Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения металлов (Mn, Dy, Tm, Yb) и серы остаётся подобной во всем ряду исследуемых твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Таким образом, характер локального окружения атомов не меняется, что указывает на замещение атомов марганца атомами лантаноидов и согласуется с данными РФА.
3. Квантово-химические расчёты и анализ РФЭС-спектров показали, что вклад состояний атомов металлов преобладает над вкладом состояний атомов серы в области верхних занятых состояний (валентной зоны).
4. Показано, что энергетическое положение основных вкладов занятых f-состояний смещается к потолку валентной зоны и их характер становится более локализованным при увеличении порядкового номера лантаноида в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Основные вклады свободных f-состояний в $\text{Dy}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ расположены в области дна зоны проводимости, а в твёрдых растворах с Tm и Yb f-состояния более делокализованы и смещены в высокоэнергетическую область.
5. Установлено, что катионное замещение в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ приводит к резким изменениям как в значениях, так и характере температурных зависимостей коэффициента Зеебека относительно исходной MnS-матрицы, что обусловлено присутствием вкладов f-состояний лантаноидов.
6. Подобие характеров полученных температурных зависимостей коэффициента Зеебека для твёрдых растворов с Tm и Yb и их отличие от соответствующих зависимостей для твёрдых растворов с Dy обусловлено особенностями распределения f-состояний лантаноидов в валентной зоне и зоне проводимости.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н. Коротаеву Евгению Владимировичу за всестороннюю помощь и поддержку при выполнении диссертационной работы, приобретенные знания и опыт. Отдельную благодарность автор выражает д.ф.-м.н. Козловой С.Г. за плодотворные научные дискуссии и моральную поддержку. Также автор выражает большую благодарность Филатовой И.Ю. и к.х.н. Сотникову А.В. за помощь в проведении синтеза исследуемых образцов. Автор благодарит к.ф.-м.н. Крючкову Н.А., к.х.н. Калининна А.В., Суляеву В.С., к.х.н. Звереву В.В., к.ф.-м.н. Кучумова Б.М., Полтарака П.А., к.ф.-м.н. Трубину С.В. и к.ф.-м.н. Николенко А.Д. – за содействие в проведении рентгеноспектральных и рентгеноэлектронных исследований, помощи в обработке экспериментальных данных и характеристизации исследованных в настоящей работе образцов.

Список литературы

1. Магомедов А.М. Нетрадиционные возобновляемые источники энергии. / А.М. Магомедов – Махачкала: Юпитер, 1996. – 244 с.
2. Стельмах Е. Возобновляемые источники энергии. Тенденции развития мирового рынка ветроэнергетического и солнечноэнергетического оборудования // Оборудование. – 2006. – № 4. С. 32-41.
3. Лучков Б.И. Солнечный дом - солнечный город // Наука и жизнь. – 2002. – № 12. – с.26-31.
4. Ландсберг Г.С. Элементарный учебник физики. Т.2. Электричество и магнетизм. / Г.С. Ландсберг – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 480 с.
5. Дегтярев К.С. Тепло Земли // Наука и жизнь. – 2013. – № 9. – С. 65-68.
6. Булат Л.П., Бузин Е.В. Термоэлектрические охлаждающие устройства: Метод. указания для студентов спец. 07.02.00 «Техника и физика низких температур». / Л.П. Булат, Е.В. Бузин – СПб.: СПбГУНиПТ, 2001. – 41 с.
7. Краснянский М.Е. Энергетическая безопасность человечества в XXI веке // Энергетика. Промышленность. Регионы. – 2006. – № 1.
8. Abramova G.M., Petrakovskii G.A. Metal-insulator transition, magnetoresistance, and magnetic properties of 3d-sulfides (Review) // Low Temp. Phys. – 2006. – V. 32. – N. 8. – P. 725–734.
9. O. V. Romanova, L. I. Ryabinkina, V. V. Sokolov, et al., Magnetic properties and the metal-insulator transition in $Gd_xMn_{1-x}S$ solid solutions // Solid State Comm. – 2010. – V.150. – P. 602-604.
10. Петраковский Г.А., Рябинкина Л.И., Абрамова Г.М., Балаев А.Д., Романова О.Б., Маковецкий Г.И., Янушкевич К.И., Галяс А.И. Магнитные свойства сульфидов $Fe_xMn_{1-x}S$, обладающих магниторезистивным эффектом // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. – № 10. – С. 1836-1839.
11. Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, В.В. Соколов, Великанов Д.А., Воротинов А.М., Бовина А.Ф., Амиров А.А., Алиев А.М., Ханов Л.Н., Патрин Г.С., Новые магнитные материалы $Cu_xMn_{1-x}S$ с переходом металл–диэлектрик // Физика Твёрдого Тела. – Т. 54. – № 3. – 2012. С. 500-504.

12. Cao S., Zheng J., Zhao J., Wang L., Gao F., Wei G., Zeng R., Tian L., Yang W. Highly efficient and well-resolved Mn²⁺ ion emission in MnS/ZnS/CdS quantum dots // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – V. 1. – N. 14. – P. 2540-2547.
13. Fang D.-F., Ding X., Dai R.-C., Zhao Z., Wang Z.-P., Zhang Z.-M. Temperature dependence of the photoluminescence of MnS/ZnS core—shell quantum dots // *Chinese Phys. B.* – 2014. – V. 23. – N. 12. – P. 127804.
14. Riha S.C., Koegel A.A., Meng X., Kim I.S., Cao Y., Pellin M.J., Elam J.W., Martinson A.B.F. Atomic Layer Deposition of MnS: Phase Control and Electrochemical Applications // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – V. 8. – N. 4. – P. 2774-2780.
15. Pham D.T., Sambandam B., Kim S., Jo J., Kim S., Park S., Mathew V., Sun Y.-K., Kim K., Kim J. Dandelion-shaped manganese sulfide in ether-based electrolyte for enhanced performance sodium-ion batteries // *Commun. Chem.* – 2018. – V. 1. – N. 1. – P. 83-97.
16. Аплеснин С.С., Романова О.Б., Галяс А.И., Соколов В. В. Исследование электрических и термоэлектрических свойств сульфидов $Tm_xMn_{1-x}S$ // *Физика твердого тела.* – 2016. – Т. 58. – № 1. – С. 21-26.
17. Wilks R.G., Kurmaev E.Z., Sandratskii L.M., Postnikov A. V., Finkelstein L.D., Surkova T.P., Lopez-Rivera S.A., Moewes A. An X-ray emission and density functional theory study of the electronic structure of $Zn_{1-x}Mn_xS$ // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2006. – V. 18. – N. 46. – P. 10405-10412.
18. Романова О.Б., Харьков А.М., Ситников М.Н., Кретицин В.В. Переход металл-диэлектрик в катион-замещенных соединениях $Re_xMn_{1-x}S$ (Re= Gd, Sm, Ho) // *Вестник СибГАУ.* – 2015. – Т.16. – № 2. – С. 478-484.
19. Petrakovskii G.A., Ryabinkina L.I., Abramova G.M., Kiselev N.I., Balaev D.A., Romanova O.B., Makovetskii G.I., Yanushkevich K.I., Galyas A.I., Demidenko O.F. Colossal magnetoresistivity in sulfides of $Me_xMn_{1-x}S$ (Me=Cr, Fe) // *Physics of Metals and Metallography.* – 2002. – V. 93. – P. 82-84.
20. Pearce C.I., Richard A.D., Patrick, Vaughan D.J. Electrical and Magnetic Properties of Sulfides // *Rev. Mineral. Geochemistry.* – 2006. – V. 61. – N. 1. – P. 127-180.

21. Vorotynov A.M., Abramova G.M., Sokolov V. V., Vorotynova O. V. Magnetic resonance of the $M_xMn_{1-x}S$ compounds ($M = Cu, Cr$) // *Phys. Solid State.* – 2012. – V. 54. – N. 11. – P. 2208-2211.
22. Abramova G., Schefer J., Aliouane N., Boehm M., Petrakovskiy G., Vorotynov A., Gorev M., Bovina A., Sokolov V. Single-crystal and powder neutron diffraction study of the $Fe_xMn_{1-x}S$ solid solutions // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V. 632. – P. 563-567.
23. Xie W., Populoh S., Gałazka K., Xiao X., Sagarna L., Liu Y., Trottmann M., He J., Weidenkaff A. Thermoelectric study of crossroads material MnTe via sulfur doping // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 115. – N. 10. – P. 103707.
24. Pathan H.M., Kale S.S., Pandit V.K. Deposition of manganese sulfide and cadmium doped manganese sulfide thin films by M-CBD. – 2012. – P. 281-283.
25. Aplesnin S.S., Sitnikov M.N. Magnetocapacitance effect in $Gd_xMn_{1-x}S$ // *Phys. Solid State.* – 2016. – V. 58. – N. 6. – P. 1148-1153.
26. Chaki S.H., Chauhan S.M., Tailor J.P., Deshpande M.P. Synthesis of manganese sulfide (MnS) thin films by chemical bath deposition and their characterization // *J. Mater. Res. Technol.* – 2017. – V. 6. – N. 2. – P. 123-128.
27. Аплеснин С.С., Романова О.Б., Харьков А.М., Галяс А.И Исследование транспортных свойств катионзамещенных твердых растворов $Yb_xMn_{1-x}S$ // *Физика твердого тела.* – 2015. – Т. 57. – № 5. – С. 872-876.
28. Коротаев Е.В, Сыроквашин М.М., Перегудова Н.Н., Канажевский В.В., Мазалов Л.Н., Соколов В.В. Влияние ближнего локального окружения атомов меди на XANES-структуру спектров поглощения слоистых дисульфидов хрома-меди // *Журн. структур. химии.* – 2015. – Т.56. – № 3. – С. 633-637.
29. Коротаев Е.В., Канажевский В.В., Перегудова Н.Н., Сыроквашин М.М., Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Филатова И.Ю., Пичугин А.Ю., XANES-структуры рентгеновских К-спектров поглощения дихалькогенидов хрома $CuCr_{1-x}M'_xS_2$ и $M'CrX_2$ // *Журн. структур. химии.* – 2016. – Т. 57. – № 7. – С.1423-1430.

30. Syrokvashin M.M., Korotaev E.V., Kryuchkova N.A., Zvereva V.V., Filatova I.Y., Kalinkin A.V. Surface and bulk charge distribution in manganese sulfide doped with lanthanide ions // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 492. – P. 209-218.
31. Kryuchkova N.A., Syrokvashin M.M., Gushchin A.L., Korotaev E. V., Kalinkin A. V., Laricheva Y.A., Sokolov M.N. Investigation of electronic structure of tri- and tetranuclear molybdenum clusters by X-ray photoelectron and emission spectroscopies and quantum chemical methods // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2018. – V. 190. – P. 347-352.
32. Korotaev E. V., Syrokvashin M.M., Filatova I.Y., Pelmenev K.G., Zvereva V. V., Peregudova N.N. Seebeck Coefficient of Cation-Substituted Disulfides $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ and $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CrS}_2$ // *J. Electron. Mater.* – 2018. – V. 47. – N. 7. – P. 3392-3397.
33. Aplesnin S.S., Ryabinkina L.I., Romanova O.B., Balaev D.A., Demidenko O.F., Yanushkevich K.I., Miroshnichenko N.S. Effect of the orbital ordering on the transport and magnetic properties of MnSe and MnTe // *Phys. Solid State.* – 2007. – V. 49. – N. 11. – P. 2080-2085.
34. Аплеснин С.С., Живулько А.М., Янушкевич К.И. Электронные и магнитные фазовые переходы в халькогенидных системах с магнитоэлектрическим эффектом // В кн. Перспективные материалы и технологии: монография. В 2-х т. Т.1 / под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: УО «ВГТУ». – 2017. – С. 246-269.
35. Makovetskii G.I., Galyas A.I., Demidenko O.F. Preparation and properties of $\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{Se}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Co}$) solid solutions // *Inorg. Mater.* – 2004. – V. 40. – N. 12. – P. 1255-1258.
36. Маковецкий Г.И., Галяс А.И. Исследование структуру и магнитных свойств твердых растворов системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ // *Физика твердого тела.* – 1979. – Т. 23. – № 1. – С. 29-30.
37. Aplesnin S.S., Romanova O.B., Yanushkevich K.I. Magnetoresistance effect in anion-substituted manganese chalcogenides // *Phys. Status Solidi.* – 2015. – V. 252. – N. 8. – P. 1792-1798.

38. Loseva G.V., Ryabinkina L.I. Electrical and magnetic properties of the antiferromagnetic semiconductor α - Mn_xS // *Phys. Status Solidi*. – 1986. – V. 96. – N. 2. – P. 195-197.
39. Makovetskii G.I., Shakhlevich G.M. Magnetic properties of the $CrS_{1-x}Se_x$ system // *Phys. Status Solidi*. – 1978. – V. 47. – N. 1. – P. 219-222.
40. Makovetskii G.I., Galyas A.I., Severin G.M., Yanushkevich K.I. Synthesis of $Cr_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \leq x \leq 1.0$) Solid Solutions // *Inorg. Mater.* – 1996. – V. 32. – N. 8. – P. 846-849.
41. Ryabinkina L.I., Loseva G. V. Metal-insulator transitions in α - Mn_xS // *Phys. Status Solidi*. – 1995. – V. 150. – N. 2. – P. 23-25.
42. Makovetskii G.I., Galyas A.I., Yanushkevich K.I. Structural, magnetic, and electrical properties of solid solutions of the chromium telluride-manganese telluride system // *Phys. Solid State*. – 1997. – V. 39. – N. 2. – P. 280-283.
43. Efrem D'Sa J.B.C., Bhohe P.A., Priolkar K.R., Das A., Paranjpe S.K., Prabhu R.B., Sarode P.R. Low-temperature neutron diffraction study of MnTe // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2005. – V. 285. – N. 1-2. – P. 267-271.
44. Tornroos R. Properties of alabandite; alabandite from Finland. // *Neues Jahrb. fur Mineral. Abhandlungen*. – 1982. – V. 144. – N. 1. – P. 107-123.
45. Кокин А. В. Уникальный марганцевый объект Якутии // *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*. – 2006. – № 6. – С. 20-23.
46. Гамянин Г. Н., Кокин А. В. Первая находка алабандиновых руд в Восточной Якутии // *Доклады АН СССР*. – 1991. – Т.316. – № 5. – С. 1197-1200.
47. Архипов В. Н., Крылова В. В., Яновский В. М. Алабандин в олово-полисульфидных серебряных жилах Южного Верхоянья // *Отечественная геология*. – 1994. – № 9. – С. 55-57.
48. Aplesnin S.S., Khar'kov A.M. Magnetic and dynamic properties of $Sm_xMn_{1-x}S$ solid solutions // *Phys. Solid State*. – 2013. – V. 55. – N. 1. – P. 81-87.
49. Radchenko M.V., Lashkarev G.V. // *J. Thermoelectr.* – 2010. – V. 2. – P. 25-39.

50. Ge Z.-H., Zhao L.-D., Wu D., Liu X., Zhang B.-P., Li J.-F., He J. Low-cost, abundant binary sulfides as promising thermoelectric materials // *Mater. Today*. – 2016. – V. 19. N. – 4. P. 227-239.
51. Sootsman J.R., Chung D.Y., Kanatzidis M.G. New and old concepts in thermoelectric materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – N. 46. – P. 8616-8639.
52. Mulla R., Rabinal M.H.K. Copper sulfides: earth-abundant and low-cost thermoelectric materials // *Energy Technol.* – 2019. – V. 7. – N. 7. – P. 1800850.
53. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex thermoelectric materials // *Nat. Mater.* – 2008. – V. 7. – N. 2. – P. 105-114.
54. Sokolov V.V., Bakovetz V.V., Lugev S.M., Lugeva N.V. Thermoelectrical investigation of rare earth sulfide materials // *Adv. Mater. Phys. Chem.* – 2012. – V. 2. – N. 4. – P. 25-27.
55. Zebarjadi M., Esfarjani K., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5. – N. 1. – P. 5147-5162.
56. Petrakovskii G.A., Ryabinkina L.I., Kiselev N.I., Velikanov D.A., Bovina A.F., Abramova G.M. Colossal magnetoresistance of $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ magnetic semiconductors // *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* – 1999. – V. 69. – N. 12. – P. 949-953.
57. Petrakovskii G.A., Ryabinkina L.I., Abramova G.M., Balaev A.D., Romanova O.B., Makovetskii G.I., Yanushkevich K.I., Galyas A.I. Magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ sulfides exhibiting the magnetoresistive effect // *Phys. Solid State*. – 2002. – V. 44. – N. 10. – P. 1925-1928.
58. Petrakovskii G.A., Ryabinkina L.I., Abramova G.M., Balaev A.D., Balaev D.A., Bovina A.F. Giant magnetoresistance of $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (Me=Fe, Cr) sulfides // *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* – 2000. – V. 72. – N. 2. – P. 70-72.
59. Маковецкий Г.И., Галяс А.И., Демиденко О.Ф., Янушкевич К.И., Рябинкина Л.И., Романова О.Б. Электропроводность и термоэдс в сульфидах $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // *Физика твердого тела*. – 2008. – Т. 50. – № 10. – С. 1754-1756.

60. Aplesnin S.S., Romanova O.B., Galyas A.I., Sokolov V. V. Study of electrical and thermoelectrical properties of sulfides $Tm_xMn_{1-x}S$ // *Phys. Solid State*. – 2016. – V. 58. – N. 1. – P. 19-24.
61. Aplesnin S.S., Romanova O.B., Khar'kov A.M., Galyas A.I. Investigation of the transport properties of cation-substituted solid solutions $Yb_xMn_{1-x}S$ // *Phys. Solid State*. – 2015. – V. 57. – N. 5. – P. 886-890.
62. Aplesnin S.S., Sitnikov M.N. Magnetotransport effects in paramagnetic $Gd_xMn_{1-x}S$ // *JETP Lett.* – 2014. – V. 100. – N. 2. – P. 95-101.
63. Aplesnin S., Romanova O., Har'kov A., Balaev D., Gorev M., Vorotinov A., Sokolov V., Pichugin A. Metal-semiconductor transition in $Sm_xMn_{1-x}S$ solid solutions // *Phys. status solidi*. – 2012. – V. 249. – N. 4. – P. 812-817.
64. Heikens H.H., Wiegers G.A., van Bruggen C.F. On the nature of a new phase transition in α -MnS // *Solid State Commun.* – 1977. – V. 24. – N. 3. – P. 205-209.
65. Петраковский Г.А., Аплеснин С.С., Лосев Г.В., Рябинкин Л.И., Янушкевич К.И. Особенности магнитных свойств и обменные взаимодействия в неупорядоченной системе $Fe_xMn_{1-x}S$ // *Физика Твёрдого Тела*. – Т. 33. – № 2. – 1991. С. 406-415.
66. Ryabinkina L.I., Loseva G. V. Influence of non-stoichiometry and cation substitution on the electrical properties of α -MnS // *Phys. Status Solidi*. – 1983. – V. 80. – N. 2. – P. 179-182.
67. Aplesnin S.S., Sitnikov M.N., Romanova O.B., Pichugin A.Y. Magnetoelectric and magnetoresistive properties of the $Ce_xMn_{1-x}S$ semiconductors // *Phys. Status Solidi Basic Res.* – 2016. – V. 253. – N. 9. – P. 1771-1781.
68. Galyas A.I., Demidenko O.F., Makovetskiĭ G.I., Yanushkevich K.I., Ryabinkina L.I., Romanova O.B. Crystal structure and electrical properties of $Gd_xMn_{1-x}S$ and $Ti_xMn_{1-x}Se$ solid solutions // *Phys. Solid State*. – 2010. – V. 52. – N. 4. – P. 687-690.
69. Aplesnin S.S., Ryabinkina L.I., Romanova O.B., Sokolov V. V., Pichugin A.Y., Galyas A.I., Demidenko O.F., Makovetskiĭ G.I., Yanushkevich K.I. Magnetic and electrical properties of cation-substituted sulfides $Me_xMn_{1-x}S$ (Me = Co, Gd) // *Phys. Solid State*. – 2009. – V. 51. – N. 4. – P. 698-701.

70. Aplesnin S.S., Sitnikov M.N., Kharkov A.M., Masyugin A.N., Kretinin V. V., Fisenko O.B., Gorev M. V. Influence of Induced Electrical Polarization on the Magnetoresistance and Magnetoimpedance in the Spin-Disordered $Tm_xMn_{1-x}S$ Solid Solution // *Phys. Status Solidi Basic Res.* – 2019. – V. 256. – N. 10. – P. 1-10.
71. Romanova O.B., Aplesnin S.S., Yanushkevich K.I., Sokolov V. V. Synthesis and magnetic and electrical study of $Tm_xMn_{1-x}S$ solid solutions // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* – 2016. – V. 80. – N. 6. – P. 679-681.
72. Aplesnin S.S., Kharkov A.M., Romanova O.B., Sitnikov M.N., Eremin E. V., Gorev M. V., Yanushkevich K.I., Sokolov V. V., Pichugin A.Y. Spin state of cations and magnetoelastic effect in the $Mn_{1-x}Yb_xS$ // *J. Magn. Magn. Mater. Elsevier*, – 2014. – V. 352. – N. 1. – P. 1-5.
73. Loseva G. V., Ryabinkina L.I., Aplesnin S.S., Balaev A.D., Bovina A.F., Vorotynov A.M., Yanushkevich K.I. Low-temperature metal-insulator transition and magnetic properties in the $V_xMn_{1-x}S$ disordered system // *Phys. Solid State.* – 1997. – V. 39. – N. 8. – P. 1267-1270.
74. Abramova G.M., Petrakovskii G.A., Velikanov D.A., Vorotynov A.M., Molokeev M.S., Mita Y., Sokolov V. V., Patrino G.S. Magnetic properties of single crystals of the $Cr_xMn_{1-x}S$ solid solutions ($0 \leq x < 0.3$) // *Phys. Solid State.* – 2012. – V. 54. – N. 2. – P. 293-297.
75. Петраковский Г.А., Рябинкина Л.И., Абрамова Г.М., Балаев Д.А., Киселев Н.И., Романова О.Б., Янушкевич К.И. Твердые растворы $Fe_xMn_{1-x}S$ с колоссальным магниторезистивным эффектом // *Изв. АН. Сер. физ.* – 2002. – Т.66. – № 6. – С.857-860.
76. Loseva G. V., Ryabinkina L.I., Balaev A.D. Ferromagnetism and the metal-insulator transition in the magnetic semiconductor system $Fe_xMn_{1-x}S$ // *Phys. Solid State.* – 1998. – V. 40. – N. 2. – P. 250-251.
77. Abramova G.M., Petrakovskii G.A., Kartashev A. V., Volkov N. V., Velikanov D.A., Sokolov V. V., Pichugin A.Y. Heat capacity and thermal conductivity of $Fe_xMn_{1-x}S$ single crystals // *Phys. Solid State.* – 2011. – V. 53. – N. 1. – P. 76-79.

78. Ryabinkina L.I., Romanova O.B., Aplesnin S.S. Sulfide compounds $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (Me = Cr, Fe, V, Co): Technology, transport properties, and magnetic ordering // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. – 2008. – V. 72. – N. 8. – P. 1050-1052.
79. Makovetskii G.I., Galyas A.I., Demidenko O.F., Yanushkevich K.I., Ryabinkina L.I., Romanova O.B. Electrical conductivity and thermopower in $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ sulfides // Phys. Solid State. – 2008. – V. 50. – N. 10. – P. 1826-1829.
80. Aplesnin S.S., Bandurina O.N., Romanova O.B., Ryabinkina L.I., Balaev A.D., Eremin E. V. The interrelation of magnetic and dielectric properties of $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ solid solutions // J. Phys. Condens. Matter. – 2010. – V. 22. – N. 22. – P. 226006.
81. Aplesnin S.S., Ryabinkina L.I., Romanova O.B., Har'kov A.M., Gorev M. V., Balaev A.D., Eremin E. V., Bovina A.F. The magnetoelastic effect in $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ solid solutions // Solid State Commun. – 2010. – V. 150. – N. 13–14. – P. 564-567.
82. Aplesnin S.S., Ryabinkina L.I., Romanova O.B., Velikanov D.A., Balaev A.D., Balaev D.A., Yanushkevich K.I., Galyas A.I., Demidenko O.F., Bandurina O.N. Transport properties and ferromagnetism of $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ sulfides // J. Exp. Theor. Phys. – 2008. – V. 106. – N. 4. – P. 765-772.
83. Abramova G.M., Petrakovskii G.A., Sokolov V. V., Velikanov D.A., Vorotynov A.M., Bovina A.F., Amirov A.A., Aliev A.M., Khanov L.N., Patrino G.S. New magnetic materials $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ with a metal-insulator transition // Phys. Solid State. – 2012. – V. 54. – N. 3. – P. 531-536.
84. Galyas A.I., Makovetskii G.I. Magnetic phase transitions in the $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.4$) system // Cryst. Res. Technol. – 1985. – V. 20. – N. 6. – P. 819-826.
85. Heikes R.R., McGuire T.R., Happel R.J. Role of double exchange in the magnetic structure of $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ // Phys. Rev. – 1961. – V. 121. – N. 3. – P. 703-707.
86. McGuire T.R., Heikes R.R. Magnetic Properties of the $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ System // J. Appl. Phys. – 1960. – V. 31. – N. 5. – P. S276-S277.
87. Johnston W.D., Heikes R.R. A Study of the System $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – V. 80. – N. 22. – P. 5904-5907.

88. Kasaya M. Anomalous dependence of resistivity on Li content in $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ // *Phys. Lett. A.* – 1976. – V. 55. – N. 6. – P. 365–367.
89. Хомский Д.И. Проблема промежуточной валентности // *Успехи физических наук.* – 1979. – Т. 129. – №3. – С. 443-485.
90. Миронов К.Е. Физика и химия редкоземельных полупроводников. / К.Е. Миронов. – Новосибирск: Наука, 1990. – 192 с.
91. Голубков А.В. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. – Л.: Наука, 1973. – 304 с.
92. Мони́на Л.Н. Фазовые диаграммы систем $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$), термохимические характеристики фазовых превращений: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.: 02.00.04 / Мони́на Людмила Николаевна – Тюмень, 2010. – 21 с.
93. Abramova G.M., Petrakovskiy G., Zuberek R., Nabialek A., Voem M., Sokolov V., Bovina A.F. Magnetostriction of $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.27$) crystals // *JETP Lett.* – 2009. – V. 90. – N. 3. – P. 207-210.
94. Yin Y., Baskaran K., Tiwari A. A Review of Strategies for Developing Promising Thermoelectric Materials by Controlling Thermal Conduction // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* – 2019. – V. 216. – N. 14. – P. 6-8.
95. Terasaki I. Thermal Conductivity and Thermoelectric Power of Semiconductors // *Comprehensive Semiconductor Science and Technology.* – 2011. – V.1. – P. 326-358.
96. Tritt T.M. Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties, and Applications // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology.* – 2002. – P. 1-11.
97. Шалимова К.В. Физика полупроводников. / К.В. Шалимова. – Спб.: Лань, 2021. – 384 с.
98. Горелик С.С., Дашевский М.Я., Материаловедение полупроводников и диэлектриков: учебник для вузов / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. – М.: МИСИС, 2003. – 480 с.

99. Harman T., Melngailis I. Narrow gap semiconductors // *Appl. Solid State Sci.* – 1974. – V. 4. – P. 1-94.
100. Snyder G.J., Ursell T.S. Thermoelectric Efficiency and Compatibility // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91. – N. 14. – P. 148301.
101. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // *Успехи химии.* – 2008. – Т.77. – № 1. – С. 3-21.
102. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *Успехи физических наук.* – 2010. – Т.180. – № 8. – С. 821-838.
103. Хвесьюк В.И., Останко Д.А., Скрыбин А.С., Цыганков П. А., Челмодеев Р. И., Чирков А. Ю. С. // *Наука и образование. МГТУ им. Н.Э.Баумана.* – 2016. – №3. – С.81-105.
104. Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников Н.И., Ховайло В.В. Термоэлектрическая эффективность низкотемпературных генераторных материалов, возможности ее повышения // *Вестник Челябинского государственного университета. Физика.* – 2015. – №7. – С.21-29.
105. Гренников В.В., Коробейников И.В., Воронцов Г.В. Увеличение фактора мощности термоэлектрического элемента с использованием давления // *Термоэлектричество.* – 2013. – №5. – С. 32-40.
106. Радченко М. В., Лашкарёв Г.В. Термоэлектродвижущая сила как высокоинформативное средство характеристики полупроводников // *Термоэлектричество.* – 2010. – №2. – С. 26-36.
107. Щенников В.В., Коробейников И.В., Морозова Н.В. Влияние физических и "геометрических" факторов на свойства термоэлектрических материалов // *Термоэлектричество.* – 2013. – №6. – С. 41-52.
108. Li Z., Dong J.-F., Sun F.-H., Asfandiyar, Pan Y., Wang S.-F., Wang Q., Zhang D., Zhao L., Li J.-F. MnS Incorporation into Higher Manganese Silicide Yields a Green Thermoelectric Composite with High Performance/Price Ratio // *Adv. Sci.* – 2018. – V. 5. – N. 9. – P. 1800626.

109. Зигбан К. Электронная спектроскопия / К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман, Р. Нордберг, К. Хамрин, Я. Хедман, Г. Йоханссон, Т. Бергмарк, С. Карлссон, И. Линдгрэн, Б. Линдберг. – М.: Мир, 1971. – 495 с.
110. Нефедов В.А. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений / В.А. Нефедов. – М.: Химия. – 1984. – 256 с.
111. de Groot F. Core Level Spectroscopy of Solids / F. de Groot, A. Kotani. – CRC Press, 2008. – 512 p.
112. Galakhov V.R. Application of 3s X-Ray Photoelectron Spectra for Determination of Charge States and Magnetic Moments of 3d Ions in Oxides // Solid State Phenom. – 2010. – V. 168-169. – P. 453-456.
113. Larsson S. Theory of satellite excitations in inner shell X-ray photoelectron spectra of nickel and copper compounds // Chem. Phys. Lett. – 1975. – V. 32. – N. 3. – P. 401–406.
114. Van der Laan G., Westa C., Haas C., Sawatsky G.A. Satellite structure in photoelectron and auger spectra of copper dihalides // Phys. Rev. B. – 1981. – V. 23. – N. 9. – P. 4369-4380.
115. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры / Л.Н. Мазалов. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. – 328 с.
116. Кондратенко А.В. Квантовая химия и спектроскопия высоковозбужденного состояния / А.В. Кондратенко, К.М. Нейман. – Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1990. – 245 с.
117. Вудраф Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф, Т. Делчар. – М.: Мир, 1989. – 564 с.
118. Нефедов В.И. Физические методы исследования поверхности твердых тел / В.И. Нефедов, В.Т. Черепин. – М.: Наука. – 1983. – 295 с.
119. Немошкаленко В.В. Электронная спектроскопия кристаллов / В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин. – Киев: Наукова Думка, 1975. – 335 с.
120. Зандерна А. Методы анализа поверхностей / А. Зандерна. – М.: Мир, 1979. – 582 с.
121. Tranter G., Holmes J., Lindon J. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. New York: Academic Press. – 2000. – 2581 p.
122. Баринский Р.Л. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах / Р.Л. Баринский, В.А. Нефедов. – М.: Наука, 1966. – 247 с.

123. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований / М.А. Блохин. – М.: ГИТЛ, 1959. – 386 с.
124. Курмаев Э.З. Рентгеновские спектры твердых тел / Э.З. Курмаев, В.М. Черкашенко, Л.Д. Финкельштейн – М.: Наука, 1988. – 175 с.
125. Майзель А. Рентгеновские спектры и химическая связь / А. Майзель, Г. Леонхардт, Р. Сарган. – Киев: Наукова Думка, 1980. – 420с.
126. Просендаев С.А. Интерпретация сложной структуры спектров РЭС M2p-электронов соединений 3d-переходных металлов / С.А. Просендаев, Ю.А. Тетерин, Р.В. Ведринский, В.М. Кулаков. – М.: Институт атомной энергии им. И.В. Курчатова, 1979. – 33 с.
127. Joly Y. Les spectroscopies d'absorption X. / Y. Joly. – Grenoble: Institut Néel, 2012. – 90 p.
128. Tappero R., Wolfers P., Lichanot A. Electronic, magnetic structures and neutron diffraction in B1 and B3 phases of MnS: A density functional approach // Chem. Phys. Lett. – 2001. – V. 335. – N. 5-6. – P. 449-457.
129. Masrour R., Hlil E.K., Hamedoun M., Benyoussef A., Mounkachi O. Study of electronic and magnetic properties of MnS layers // Chinese Phys. B. – 2012. – V. 21. – N. 12. – P. 1-4.
130. Jansen L., Ritter R., Lombardi E. Exchange perturbation treatment of magnetic ordering in the three solid modifications of manganous sulfide // Physica. – 1974. – V. 71. – N. 2. – P. 425-436.
131. Янушкевич К.И. Твердые растворы монохалькогенидов 3d-металлов / К.И. Янушкевич. – Минск: Изд.центр, 2009. – 230 с.
132. Corliss L., Elliott N., Hastings J. Magnetic structures of the polymorphic forms of manganous sulfide // Phys. Rev. – 1956. – V. 104. – N. 4. – P. 924-928.
133. Raybaud P., Hafner J., Kresse G., Toulhoat H. Ab initio density functional studies of transition-metal sulphides: II. Electronic structure // J. Phys. Condens. Matter. – 1997. – V. 9. – N. 50. – P. 11107-11140.

134. Terasawa H., Kambara T., Gondaira K.I., Teranishi T., Sato K. The blue shift of the optical absorption edge in α -MnS // *J. Phys. C Solid State Phys.* – 1980. – V. 13. – N. 30. – P. 5615-5629.
135. Hobbs D., Hafner J. Magnetism and magneto-structural effects in transition-metal sulphides // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1999. – V. 11. – N. 42. – P. 8197-8222.
136. Tappero R., Lichanot A. A comparative study of the electronic structure of α -MnS (alabandite) calculated at the Hartree-Fock and Density Functional levels of theory // *Chem. Phys.* – 1998. – V. 236. – N. 1-3. – P. 97-105.
137. Oguchi T., Terakura K., Williams A.R. Band theory of the magnetic interaction in MnO, MnS, and NiO // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 28. – N. 11. – P. 6443-6452.
138. Daniel-Umeri R.A., Emumejaye K. Optical and Solid State Properties of Manganese Sulfide Thin Films Deposited Using Chemical Bath Method // *Int. J. Sci. Eng. Res.* – 2015. – V. 6. – N. 11. – P. 657–663.
139. Sato H., Mihara T., Furuta A., Ueda Y., Namatame H., Taniguchi M. Electronic structure of MnY (Y=S, Se, Te) // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* – 1996. – V. 78. – P. 87-90.
140. Gümüş C., Ulutaş C., Ufuktepe Y. Optical and structural properties of manganese sulfide thin films // *Opt. Mater. (Amst).* – 2007. – V. 29. – N. 9. – P. 1183-1187.
141. Wei S.H., Zunger A. Electronic origins of the magnetic phase transitions in zinc-blende Mn chalcogenides // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48. – N. 9. – P. 6111-6115.
142. Antonov V., Yaresko A., Perlov A.Y., Thalmeier P., Fulde P., Oppeneer P., Eschrig H. Electronic structure of low-carrier Yb₄As₃ and related compounds // *Phys. Rev. B* – 1998. – V. 58. – N. 15. – P. 9752-9762.
143. Хараджа Ф.Н. Общий Курс рентгенотехники / Ф.Н. Хараджа. – М.-Л.: Энергия, 1966. – 568 с.
144. Блохин М.А. Рентгеноспектральный справочник / М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. – М.:Наука. –1982. – 376 с.
145. Мазалова В.Л. Нанокластеры и наноструктуры: рентгеноспектральное исследования и компьютерное моделирование / В.Л. Мазалова, А.Н. Кравцова, А.В. Солдатов. – М.: Физматлит, 2013. – 184 с.

146. Кравцова А.Н. Практикум «Вычислительные методы в ФТТ» /А.Н. Кравцова. – Ростов-на-Дону: ФГОУ ВПО Южный федеральный университет, 2010. – 89 с.
147. Joly Y. X-ray absorption near edge structure beyond the muffin-tin approximation // *Phys.Rev.B.* – 2001. – V. 63. – P. 125120.
148. Joly Y. Notes sur les spectroscopies d'absorption X / Y. Joly. – Grenoble: Institut Néel, 2019. – 139 p.
149. Хурсан С.Л. Квантовая механика и квантовая химия. Конспекты лекций. / С. Л. Хурсан. – Уфа: Башкирский государственный университет, 2005. – 164 с.
150. Inorganic Crystal Structure Database. Version 2.1.0. // FIZ Karlsruhe, Germany.
151. ADF2019, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands // <https://www.scm.com>.
152. Сатанин А.М. Введение в теорию функционала плотности. Учебно–методическое пособие. / А.М. Сатанин. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет, 2009. – 64 с.
153. Минкин В.И. Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, З.М. Миняев. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с.
154. Schmitz G.J. Handbook of Software Solutions for ICME / G.J. Schmitz, U. Prahl. – Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. – 605 p.
155. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136. – N. 3B. – P. 864-871.
156. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140. – N. 4A. – P. 1133-1138.
157. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – N. 18. – P. 3865-3868.
158. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X., Burke K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100. – N. 13. – P. 136406.
159. Nag A., Chung D.S., Dolzhenkov D.S., Dimitrijevic N.M., Chattopadhyay S., Shibata T., Talapin D. V. Effect of Metal Ions on Photoluminescence, Charge Transport, Magnetic and Catalytic Properties of All-Inorganic Colloidal Nanocrystals

- and Nanocrystal Solids // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – N. 33. – P. 13604-13615.
160. Sulu-Gambari F., Seitaj D., Behrends T., Banerjee D., Meysman F.J.R., Slomp C.P. Impact of cable bacteria on sedimentary iron and manganese dynamics in a seasonally-hypoxic marine basin // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2016. – V. 192. – P. 49-69.
161. Fu L., Shozugawa K., Matsuo M. Oxidation of antimony (III) in soil by manganese (IV) oxide using X-ray absorption fine structure // *J. Environ. Sci.* – 2018. – V. 73. – P. 31-37.
162. Bunău O., Joly Y. Self-consistent aspects of X-ray absorption calculations // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2009. – V. 21. – N. 34. – P. 345501.
163. Bourke J.D., Chantler C.T. Measurements of Electron Inelastic Mean Free Paths in Materials // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 104. – N. 20. – P. 206601.
164. Bourke J.D., Chantler C.T., Joly Y. FDMX: extended X-ray absorption fine structure calculations using the finite difference method // *J. Synchrotron Radiat.* – 2016. – V. 23. – N. 2. – P. 551-559.
165. Syrokvashin M.M., Korotaev E.V., Filatova I.Y., Trubina S.V., Erenburg S.B. XANES investigation of manganese sulfide solid solutions // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2018. – V. 205. – P. 593-596.
166. Farrell S.P., Fleet M.E., Stekhin I.E., Kravtsova A., Soldatov A. V., Liu X. Evolution of local electronic structure in alabandite and niningerite solid solutions [(Mn,Fe)S, (Mg,Mn)S, (Mg,Fe)S] using sulfur K- and L-edge XANES spectroscopy // *Am. Mineral.* – 2002. – V. 87. – N. 10. – P. 1321-1332.
167. Evans K.A., O'Neill H.S.C., Mavrogenes J.A., Keller N.S., Jang L.-Y., Lee J.-F. XANES evidence for sulphur speciation in Mn-, Ni- and W-bearing silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2009. – V. 73. – N. 22. – P. 6847-6867.
168. Kim K., Asaoka S., Yamamoto T., Hayakawa S., Takeda K., Katayama M., Onoue T. Mechanisms of Hydrogen Sulfide Removal with Steel Making Slag // *Environ. Sci. Technol.* – 2012. – V. 46. – N. 18. – P. 10169-10174.

169. Moulder J.F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. / J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. – USA: Minnesota, Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, 1979. – 190 p.
170. Ярембаш Е.И. Халькогениды редкоземельных элементов / Е.И. Ярембаш, А.А. Елисеев. – М.: Наука, 1975. – 246 с.
171. Padalia B.D., Prabhawalkar V., Prabhawalkar P.D., Sampathkumaran E. V., Gupta L.C., Vijayaraghavan R. ESCA studies of some mixed-valence rare-earth intermetallics // Bull. Mater. Sci. – 1981. – V. 3. – N. 2. – P. 163–167.
172. Ohno Y. XPS studies of the intermediate valence state of Yb in $(YbS)_{1.25}CrS_2$ // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. – 2008. – V. 165. – N. 1–3. – P. 1–4.
173. Ugendar K., Samanta S., Rayaprol S., Siruguri V., Markandeyulu G., Nanda B.R.K. Effect of frustrated exchange interactions and spin-half-impurity on the electronic structure of strongly correlated $NiFe_2O_4$ // Phys. Rev. B. – 2017. – V. 96. – N. 3. – P. 035138.
174. Iwanowski R.J., Sobczak J.W., Kaliński Z. X-Ray Photoelectron Study of Yb-Doped InP // Acta Phys. Pol. A. – 1997. – V. 91. – N. 4. – P. 809-813.
175. Lasurfase XPS and AES database // <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php/>.
176. Padalia B.D., Lang W.C., Norris P.R., Watson L.M., Fabian D.J. X-Ray Photoelectron Core-Level Studies of the Heavy Rare-Earth Metals and Their Oxides // Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. – 1977. – V. 354. – N. 1678. – P. 269-290.
177. NIST Standard Reference XPS Database. Version 3.5. // <http://srdata.nist.gov/xps/>.
178. Okusawa M., Iwasaki Y., Tsutsumi K., Aono M., Kawai S. X-Ray Spectroscopic Studies of SmB_6 // Jpn. J. Appl. Phys. – 1978. – V. 17. – N. S2. – P. 161-163.
179. Nakai S., Sugiura C., Kunii S., Suzuki T. X-Ray L_{III} Absorption Spectra of Some Rare-Earth Compounds // Jpn. J. Appl. Phys. – 1978. – V. 17. – N. S2. – P. 197-200.
180. Bianconi A., Modesti S., Campagna M., Fischer K., Stizza S. X-ray absorption near edge structures of intermediate valence TmSe single crystals // J. Phys. C Solid State Phys. – 1981. – V. 14. – N. 31. – P. 4737-4743.

181. Launois H., Rawiso M., Holland-Moritz E., Pott R., Wohlleben D. X-Ray Absorption Study of Mixed-Valence TmSe // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – V. 44. – N. 19. – P. 1272-1275.
182. Link P., Glatzel P., Kvashnina K., Trots D.M., Smith R.I., Ruschewitz U. Structure Induced Yb Valence Changes in the Solid Solution $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – N. 12. – P. 7020-7030.
183. Yamaoka H., Jarrige I., Tsujii N., Imai M., Lin J.-F., Matsunami M., Eguchi R., Arita M., Shimada K., Namatame H., Taniguchi M., Taguchi M., Senba Y., Ohashi H., Hiraoka N., Ishii H., Tsuei K.-D. Electronic structure of $\text{YbGa}_{1.15}\text{Si}_{0.85}$ and $\text{YbGa}_x\text{Ge}_{2-x}$ probed by resonant X-ray emission and photoelectron spectroscopies // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83. – N. 10. – P. 104525.
184. Pan T.-M., Lin C.-W., Lin W.-Y., Wu M.-H. High-k $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Electrolyte-Insulator-Semiconductor Creatinine Biosensor // *IEEE Sens. J.* – 2011. – V. 11. – N. 10. – P. 2388–2394.
185. Kabongo G.L., Mhlongo G.H., Mothudi B.M., Hillie K.T., Mbule P.S., Dhlamini M.S. Structural, photoluminescence and XPS properties of Tm^{3+} ions in ZnO nanostructures // *J. Lumin.* – 2017. – V. 187. – P. 141-153.
186. Wang J.J., Fang Z.B., Ji T., Ren W.Y., Zhu Y.Y., He G. Band offsets of epitaxial Tm_2O_3 high-k dielectric films on Si substrates by X-ray photoelectron spectroscopy // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258. – N. 16. – P. 6107-6110.
187. Korotaev E. V., Peregudova N.N., Mazalov L.N., Sokolov V. V., Kalinkin A. V., Kryuchkova N.A., Dikov Y.P., Buleev M.I., Filatova I.Y., Pichugin A.Y. Photoelectron spectra of powder and single crystalline chromium-copper disulfides // *J. Struct. Chem.* – 2013. – V. 54. – N. 1. – P. 255-258.
188. Mikhlin Y.L., Tomashevich Y.V., Pashkov G.L., Okotrub A.V., Asanov I.P., Mazalov L.N. Electronic structure of the non-equilibrium iron-deficient layer of hexagonal pyrrhotite // *Appl. Surf. Sci.* – 1998. – V. 125. – N. 1. – P. 73-84.
189. Tholkappiyan R., Vishista K. Tuning the composition and magnetostructure of dysprosium iron garnets by Co-substitution: An XRD, FT-IR, XPS and VSM study // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – V. 351. – P. 1016-1024.

190. Rekha G., Tholkappiyan R., Vishista K., Hamed F. Systematic study on surface and magnetostructural changes in Mn-substituted dysprosium ferrite by hydrothermal method // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – V. 385. – P. 171-181.
191. Zhang X., Li H., Hou F., Yang Y., Dong H., Liu N., Wang Y., Cui L. Synthesis of highly efficient Mn₂O₃ catalysts for CO oxidation derived from Mn-MIL-100 // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – V. 411. – P. 27-33.
192. Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonassenko T.N., Tsyryl'nikov P.G., Tsybulya S. V., Saraev A.A., Kaichev V. V. Reduction of mixed Mn–Zr oxides: in situ XPS and XRD studies // *Dalt. Trans.* – 2015. – V. 44. – N. 35. – P. 15499-15507.
193. Kowalik M., Zalecki R., Kolodziejczyk A. Electronic States of Colossal Magnetoresistive Manganites La_{0.67}Pb_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO₃ from Photoemission Spectroscopy // *Acta Phys. Pol. A.* – 2010. – V. 117. – N. 2. – P. 277-280.
194. Zhang X., Li H., Lv X., Xu J., Wang Y., He C., Liu N., Yang Y., Wang Y. Facile Synthesis of Highly Efficient Amorphous Mn-MIL-100 Catalysts: Formation Mechanism and Structure Changes during Application in CO Oxidation // *Chem. - A Eur. J.* – 2018. – V. 24. – N. 35. – P. 8822-8832.
195. Kim S.C., Shim W.G. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts // *Appl. Catal. B Environ.* Elsevier B.V., – 2010. – V. 98. – N. 3-4. – P. 1800185.
196. Cerrato J.M., Hochella M.F., Knocke W.R., Dietrich A.M., Cromer T.F. Use of XPS to identify the oxidation state of Mn in solid surfaces of filtration media oxide samples from drinking water treatment plants // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – V. 44. – N. 15. – P. 5881-5886.
197. Galakhov V.R., Demeter M., Bartkowski S., Neumann M., Ovechkina N.A., Kurmaev E.Z., Lobachevskaya N.I., Mukovskii Y.M., Mitchell J., Ederer D.L. Mn 3s exchange splitting in mixed-valence manganites // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – N. 11. – P. 113102.
198. Thermo Scientific™ Avantage™ Data System for XPS. XPS Reference Table of Elements. // <https://xpssimplified.com/elements/manganese.php>

199. Farvid S.S., Sabergharesou T., Hutfluss L.N., Hegde M., Prouzet E., Radovanovic P. V. Evidence of Charge-Transfer Ferromagnetism in Transparent Diluted Magnetic Oxide Nanocrystals: Switching the Mechanism of Magnetic Interactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – N. 21. – P. 7669-7679.
200. Chandarak S., Jutimoosik J., Pojprapai S., Srilomsak S., Rujirawat S., Yimnirun R., Monnor T. Synchrotron X-Ray Absorption Study of Cu and Mn Doped BiFeO₃-BaTiO₃ Multiferroic Ceramics // *Ferroelectrics.* – 2011. – V. 422. – N. 1. – P. 23-29.
201. Bieringer M., Stewart J.R., Grosvenor A.P., Dragomir M., Greedan J.E. Quenching of Long Range Order and the Mn 3+ Ordered Moment in the Layered Antiferromagnet, Ba_xSr_{1-x}LaMnO₄. A Polarized Neutron Scattering Study // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – N. 7. – P. 4300-4309.
202. Hüfner S. Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications / S. Hüfner. – Springer: Berlin, 2003. – 662 p.
203. Farrell S.P., Fleet M.E., Stekhin I.E., Kravtsova A., Soldatov A. V., Liu X. Evolution of local electronic structure in alabandite and niningerite solid solutions [(Mn,Fe)S, (Mg,Mn)S, (Mg,Fe)S] using sulfur K- and L-edge XANES spectroscopy // *Am. Mineral.* – 2002. – V. 87. – N. 10. – P. 1321-1332.
204. Shakeri Yekta S., Gustavsson J., Svensson B.H., Skyllberg U. Sulfur K-edge XANES and acid volatile sulfide analyses of changes in chemical speciation of S and Fe during sequential extraction of trace metals in anoxic sludge from biogas reactors // *Talanta.* – 2012. – V. 89. – P. 470-477.
205. Fleet M.E., Liu X., Harmer S.L., King P.L. Sulfur K-edge XANES spectroscopy: Chemical state and content of sulfur in silicate glasses // *Can. Mineral.* – 2005. – V. 43. – N. 5. – P. 1605-1618.
206. Gopalakrishnan J., Murugesan T., Hegde M.S., Rao C.N.R. Study of transition-metal monosulphides by photoelectron spectroscopy // *J. Phys. C Solid State Phys.* – 1979. – V. 12. – N. 23. – P. 5255-5261.
207. Eppinga R., Sawatzky G.A., Haas C., Bruggen C.F. van. Photoelectron spectra of 2H-TaS₂ and Sn_xTaS₂ // *J. Phys. C Solid State Phys.* – 1976. – V. 9. – N. 17. – P. 3371-3380.

208. Demchenko I.N., Melikhov Y., Konstantynov P., Ratajczak R., Barcz A., Guziewicz E. Resonant photoemission spectroscopy study on the contribution of the Yb 4f states to the electronic structure of ZnO // *Acta Phys. Pol. A.* – 2018. – V. 133. – N. 4. – P. 907-909.
209. Crerar S.J., Mar A., Grosvenor A.P. Electronic structure of rare-earth chromium antimonides RECrSb₃ (RE=La–Nd, Sm, Gd–Dy, Yb) by X-ray photoelectron spectroscopy // *J. Solid State Chem. Elsevier*, – 2012. – V. 196. – P. 79-86.
210. Heikens H.H., Van Bruggen C.F., Haas C. Electrical properties of α -MnS // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1978. – V. 39. – N. 8. – P. 833-840.
211. Westcott B.L., Seguin T.J., Gruhn N.E. Photoelectron spectroscopy of several lanthanide β -diketonates // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. Elsevier B.V.*, – 2014. – V. 193. – P. 100-101.
212. Bonnelle C., Spector N. *Rare-Earths and Actinides in High Energy Spectroscopy.* Springer: Netherlands. – 2015. – 380p.
213. Heyd J., Peralta J.E., Scuseria G.E., Martin R.L. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 123. – N. 17. – P. 174101.
214. Becke A.D., Johnson E.R. A simple effective potential for exchange // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124. – N. 22. – P. 221101.
215. Tran F., Blaha P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102. – N. 22. – P. 226401.
216. Москвин А.С. Приближают ли нас методы DFT, L(S)DA, LDA + U, LDA + DMFT... к правильному описанию оптического отклика для сильнокоррелированных систем? // *Оптика и спектроскопия.* – 2016. – Т. 121. – № 4. – С. 515-526.
217. Kotliar G., Savrasov S.Y., Haule K., Oudovenko V.S., Parcollet O., Marianetti C.A. Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory // *Rev. Mod. Phys.* – 2006. – V. 78. – N. 3. – P. 865-951.

218. Blanca Romero A., Kowalski P.M., Beridze G., Schlenz H., Bosbach D. Performance of DFT+U method for prediction of structural and thermodynamic parameters of monazite-type ceramics // *J. Comput. Chem.* – 2014. – V. 35. – N. 18. – P. 1339-1346.
219. Topsakal M., Wentzcovitch R.M. Accurate projected augmented wave (PAW) datasets for rare-earth elements (RE=La–Lu) // *Comput. Mater. Sci. Elsevier B.V.*, – 2014. – V. 95. – P. 263-270.
220. Nilsson F., Sakuma R., Aryasetiawan F. Ab initio calculations of the Hubbard U for the early lanthanides using the constrained random-phase approximation // *Phys. Rev. B.* – 2013. – V. 88. – N. 12. – P. 125123.
221. Saha B., Sands T.D., Waghmare U. V. Electronic structure, vibrational spectrum, and thermal properties of yttrium nitride: A first-principles study // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 109. – N. 7. – P. 073720.
222. Scherlis D.A., Cococcioni M., Sit P., Marzari N. Simulation of heme using DFT + U: A step toward accurate spin-state energetics // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – N. 25. – P. 7384-7391.
223. Calzado C.J., Hernández N.C., Sanz J.F. Effect of on-site Coulomb repulsion term U on the band-gap states of the reduced rutile (110) TiO₂ surface // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – N. 4. – P. 045118.
224. Loschen C., Carrasco J., Neyman K.M., Illas F. First-principles LDA+U and GGA+U study of cerium oxides: Dependence on the effective U parameter Christoph // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – N. 3. – P. 035115.
225. Larson P., Lambrecht W.R.L., Chantis A., van Schilfgaarde M. Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA+U approach: Importance of allowing 4f orbitals to break the cubic crystal symmetry // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – N. 4. – P. 045114.
226. Derras M., Hamdad N., Derras M., Gessoum A. New theoretical model on the electronic structure and magnetic properties of the YMnO₃ perovskite oxide: Implementation of the U-Hubbard Hamiltonian // *Results Phys.* – 2013. – V. 3. – P. 219-230.

227. Korotaev E. V., Syrokvashin M.M., Filatova I.Y., Kalinkin A. V., Sotnikov A. V. Valence band structure and charge distribution in the layered lanthanide-doped $\text{CuCr}_{0.99}\text{Ln}_{0.01}\text{S}_2$ (Ln = La, Ce) solid solutions // *Sci. Rep. Nature Publishing Group*, – 2021. – V. 11. – N. 1. – P. 18934.
228. Cserny I. Studies of the Valence Band of Tetrahedral Oxyanions // *Advances in Quantum Chemistry*. – 1998. – V. 29. – P. 207-232.
229. Korotaev E.V., Syrokvashin M.M., Filatova I.Yu., Trubina S.V., Nikolenko A.D., Ivlyushkin D.V., Zavertkin P.S., Kriventsov V.V. The conduction band of the lanthanide doped chromium disulfides $\text{CuCr}_{0.99}\text{Ln}_{0.01}\text{S}_2$ (Ln=La, Ce, Gd): XANES investigations // *AIP Conference Proceedings*. – 2020. – V. 2299. – P.080004.

Приложения

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

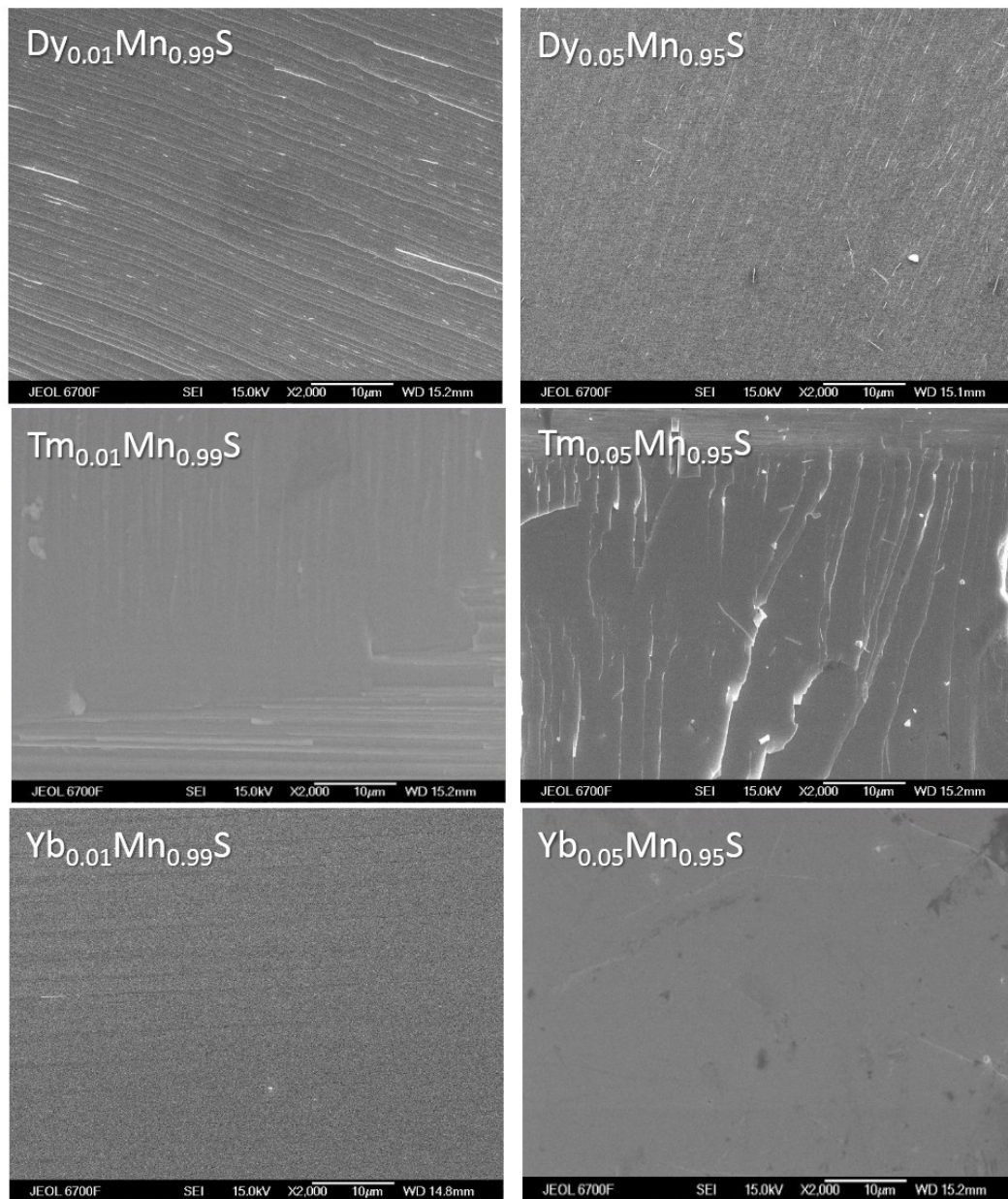


Рис.1. СЭМ снимки поверхности сколов кристаллических образцов $Ln_xMn_{1-x}S$

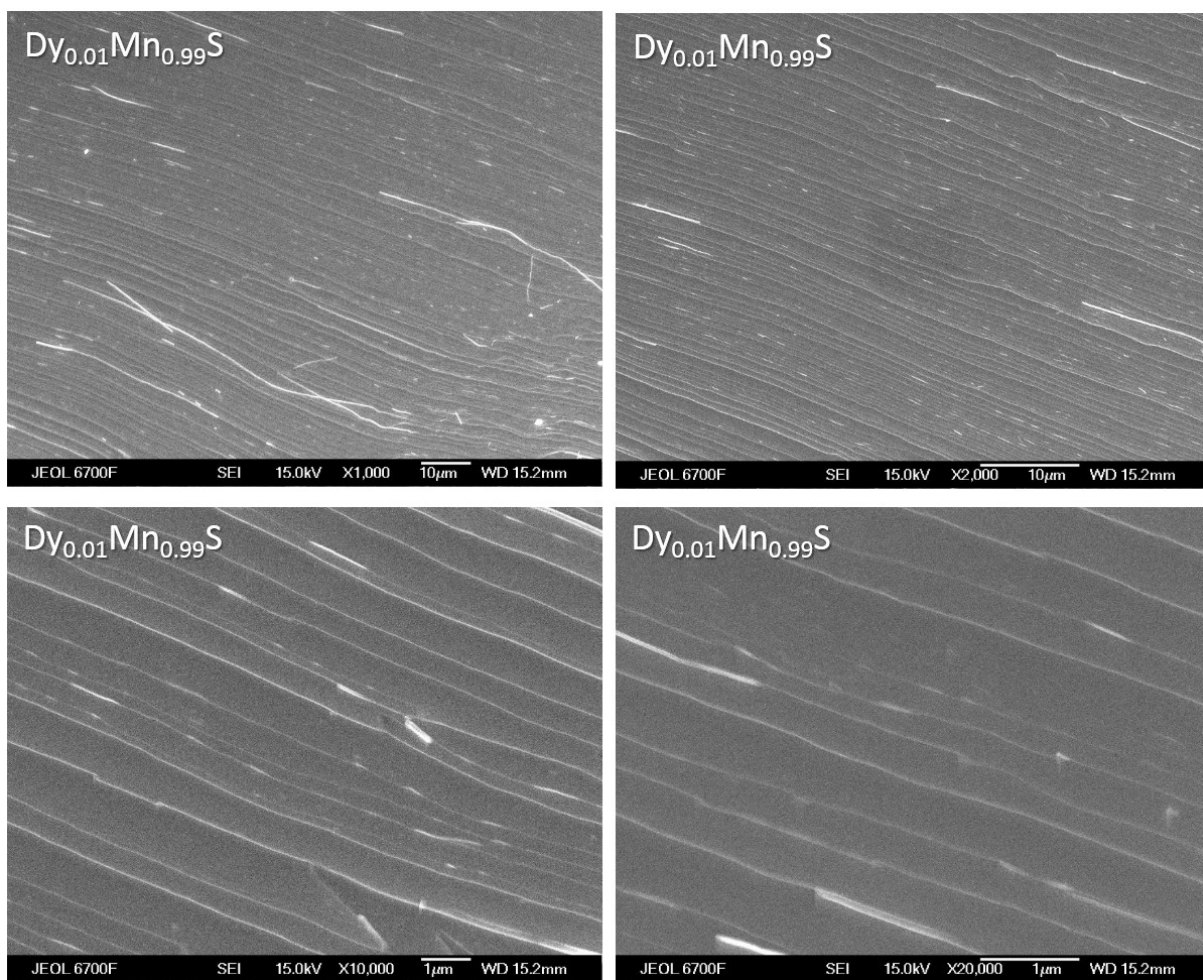


Рис.2. СЭМ снимки поверхности скола кристаллического образца Dy_{0.01}Mn_{0.99}S с различным увеличением

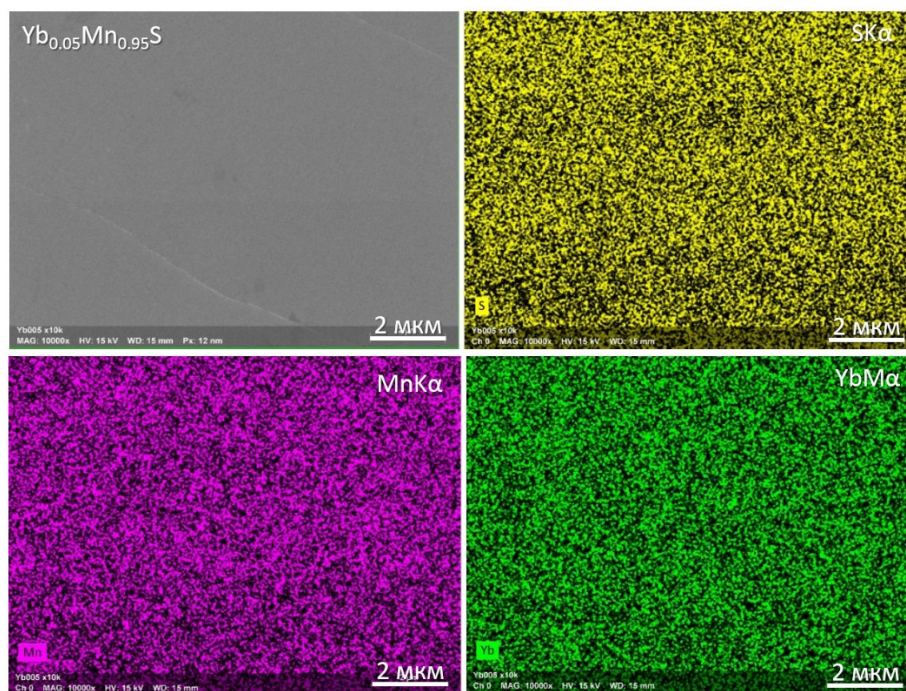


Рис.3. Карта распределения элементов при большом увеличении на примере скола кристаллического образца Yb_{0.05}Mn_{0.95}S

**Величина удельного сопротивления исходной MnS-матрицы
и Ln_xMn_{1-x}S (x = 0.01; 0.05) при комнатной температуре (T=300K)**

	ρ , Ом·см
MnS	$1.0 \cdot 10^5$
Dy_{0.01}Mn_{0.99}S	$5.7 \cdot 10^6$
Dy_{0.05}Mn_{0.95}S	$2.1 \cdot 10^6$
Tm_{0.01}Mn_{0.99}S	$5.0 \cdot 10^5$
Tm_{0.05}Mn_{0.95}S	$3.4 \cdot 10^5$
Yb_{0.01}Mn_{0.99}S	$1.3 \cdot 10^7$
Yb_{0.05}Mn_{0.95}S	$9.8 \cdot 10^6$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

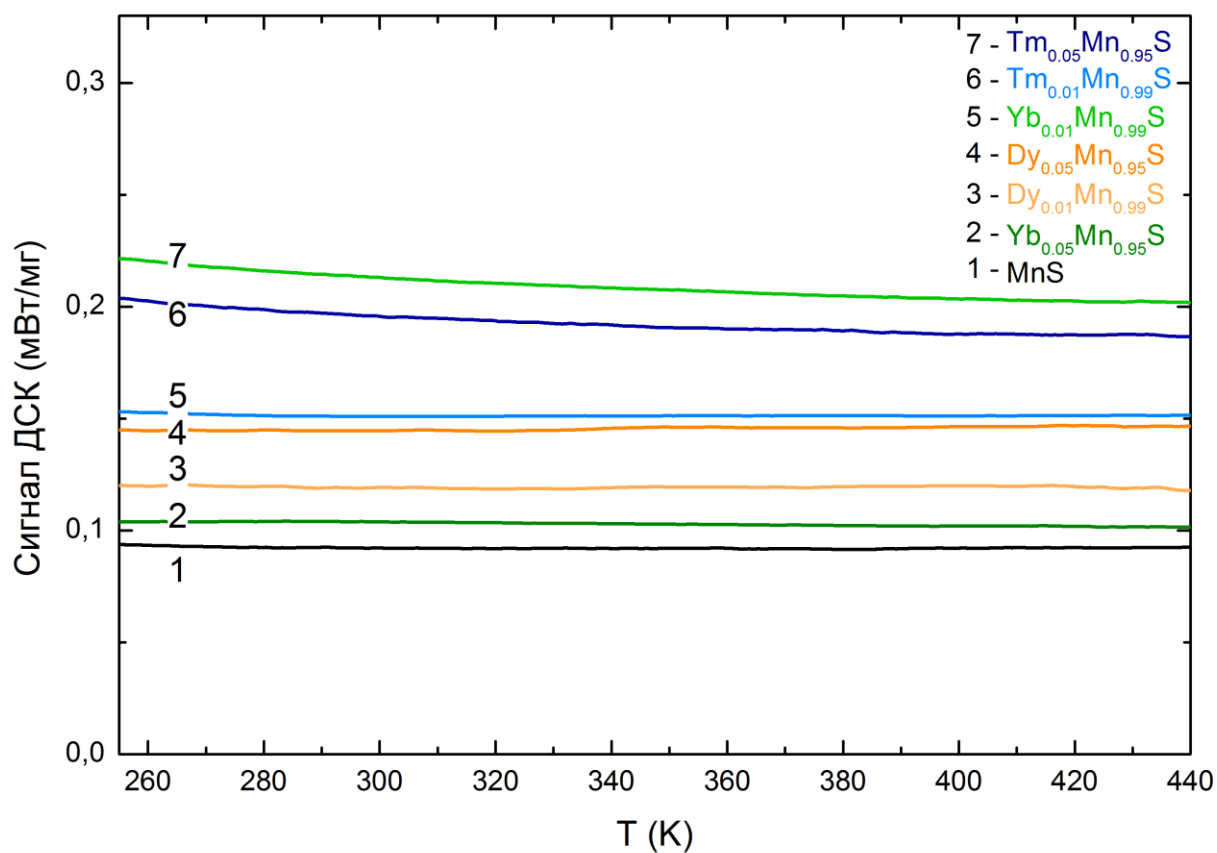


Рис.1. Температурные зависимости ДСК-сигналов для твёрдых растворов $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln = Dy, Tm, Yb; x = 0.01; 0.05$) и исходной MnS -матрицы.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

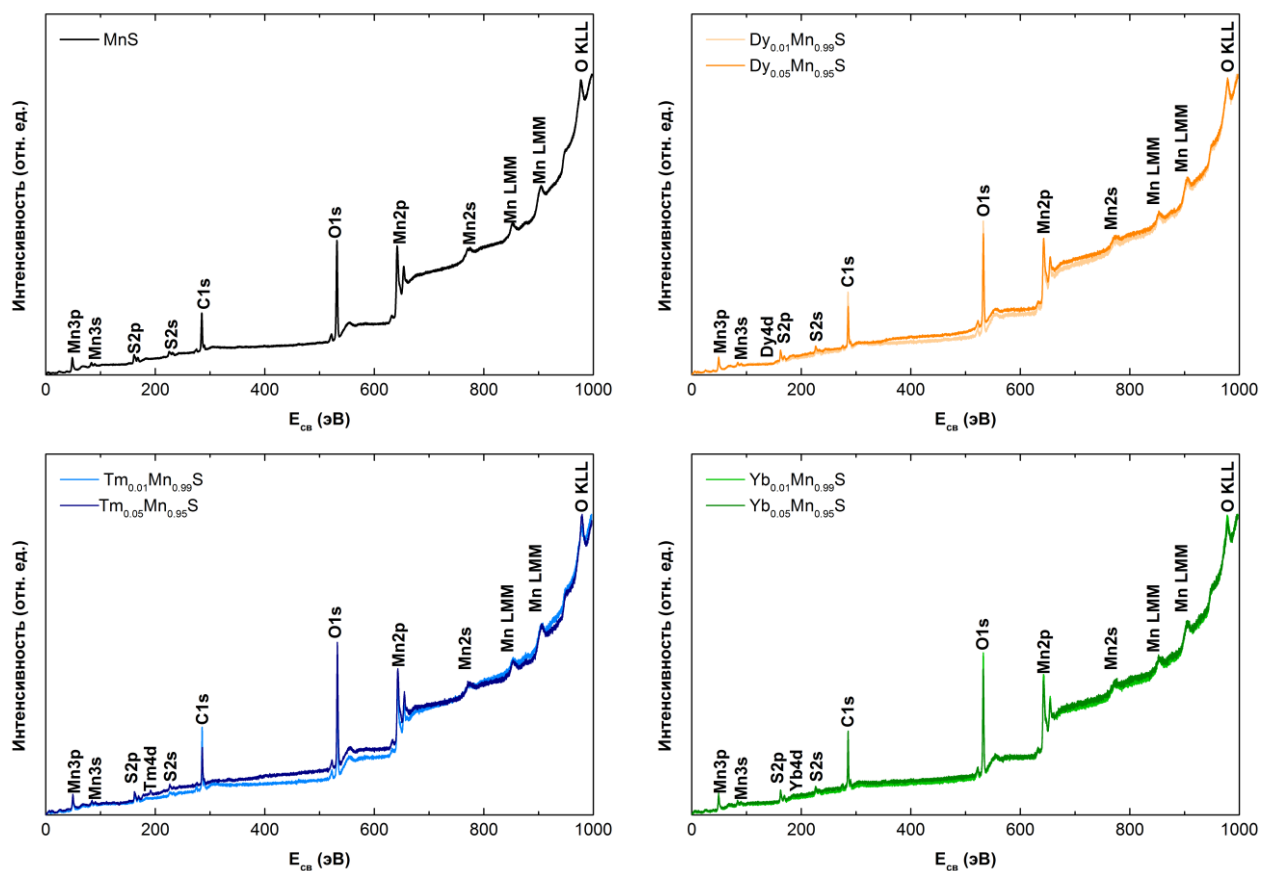


Рис.1. Обзорные РФЭС-спектры исходной MnS-матрицы и твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x = 0.01; 0.05$).