



На правах рукописи

СЫРОКВАШИН Михаил Михайлович

**РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ
СТРУКТУРЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ МОНОСУЛЬФИДА
МАРГАНЦА $L_nM_{n-1}S$ ($L_n = Dy, Tm, Yb$)**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Коротаев Евгений Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, Михлин Юрий Леонидович,
главный научный сотрудник, ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук" Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Красноярск

доктор физико-математических наук Зубавичус Ян Витаутасович,
заместитель директора по научной работе, Центр коллективного пользования "Сибирский кольцевой источник фотонов" ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук" (ЦКП "СКИФ"), г. Новосибирск

Ведущая организация

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «14» сентября 2022 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «16» июня 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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). В таком случае, в качестве источников тепловой энергии могут быть использованы углеводородное топливо (бензин, керосин, дизель и др.), «биотопливо» (этанол, биодизель, древесина, каменный уголь и т. д.), 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 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.

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, колоссального магнетосопротивления, наличия в соответствующих соединениях перехода металл-диэлектрик, а также возможности создания на их основе люминесцирующих квантовых точек и тонкопленочных покрытий электродов батарей. В этой связи, материалы на основе MnS могут быть использованы для создания новых базовых элементов микроэлектроники и сенсорных устройств.

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 др.), допированного различными переходными и редкоземельными металлами [1-11]. 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.

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 моносульфида 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 локальное окружение атомов металлов и серы. 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.

В качестве методов экспериментального исследования катион-замещенных твёрдых растворов на основе α -моносульфида марганца $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ были

использованы высокоэнергетические 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 твёрдых растворах $Ln_xMn_{1-x}S$ ($x=0; 0.01; 0.05$), а также идентифицировать зарядовое состояние атомов элементов в объеме и на поверхности изучаемых соединений. Полученные результаты были сопоставлены с данными термоэлектрических измерений $Ln_xMn_{1-x}S$ ($x=0; 0.01; 0.05$).

Совместное исследование тонкой структуры XANES-спектров, спектров валентной полосы и данных о распределении плотности электронных 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 K -края поглощения марганца и серы, а также L_3 -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 $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln=Dy, Tm, Yb; x=0; 0.01; 0.05$);
- результаты исследования зарядового состояния атомов металлов и серы в объёме и приповерхностном слое $Ln_xMn_{1-x}S$;
- 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 электронных состояний выполнены автором лично. Синтез исследуемых соединений проведен соискателем совместно с сотрудниками лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ ИИХ СО РАН.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы были представлены 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 моносульфида марганца $L_nMn_{1-x}S$ ($L_n = Dy, Tm, Yb$). 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, кластерах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред 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 тер-

моэлектрических свойств исследуемых 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертационного исследования, степень её разработанности, формулируются цели и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы. В начале главы коротко описываются структура, основные физические свойства и методики синтеза монохалькогенидов марганца MnX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Особое внимание уделено современному состоянию исследований катион-замещённых твёрдых растворов на основе моносulfида марганца $\alpha\text{-MnS}$. В обзоре приводится описание основных параметров, используемых при описании свойств термоэлектрических материалов (коэффициент Зеебека, электропроводность, теплопроводность, термоэлектрическая добротность). Рассмотрены некоторые из современных подходов, используемых при оптимизации свойств термоэлектриков. Во второй половине главы приводится краткая характеристика методов рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и эмиссионной спектроскопии (РЭС), как методов исследования зарядового состояния атомов и электронной структуры, а также XANES-спектроскопии для анализа локального окружения атомов. Представлены данные об особенностях электронной структуры моносulfида марганца и халькогенидов редкоземельных металлов (РЗМ) и её взаимосвязи с физическими свойствами $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x = 0.01; 0.05$). В конце главы формулируются актуальность темы и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава содержит описание методики синтеза sulfида марганца и твёрдых растворов $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x = 0.01; 0.05$) на его основе.

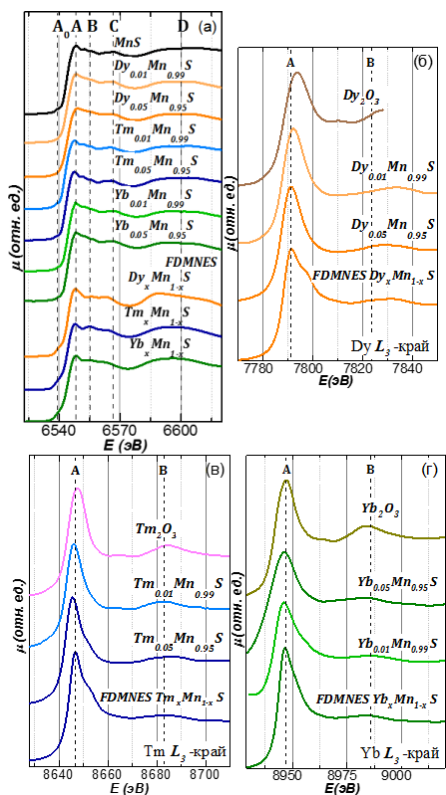


Рис. 1. К-края поглощения марганца (а) и L₃-края поглощения лантаноидов (б, в, г) для Ln_xMn_{1-x}S и Ln₂O₃ (Ln=Dy, Tm, Yb).

Третья глава посвящена характеристике элементного и фазового состава, а также проведению измерений коэффициента Зеебека полученных твёрдых растворов Ln_xMn_{1-x}S. Установлено, что полученные твердые растворы Ln_xMn_{1-x}S являются однофазными и сохраняют структурный тип MnS-матрицы. Для каждого типа лантаноида (Dy, Tm, Yb) с увеличением концентрации наблюдается увеличение объёма элементарной ячейки относительно исходной матрицы. Это связано с тем, что ионы лантаноидов имеют больший ионный радиус ($r(\text{Dy})=0.91\text{\AA}$; $r(\text{Tm})=0.88\text{\AA}$; $r(\text{Yb})=0.87\text{\AA}$), в сравнении с ионами марганца ($r(\text{Mn})=0.83\text{\AA}$). Анализ данных об элементном составе порошковых образцов показал, что полученные значения массовых концентраций близки к рассчитанным значениям, полученным исходя из стехиометрических концентраций элементов. В главе также приводятся данные об исследовании локального окружения атомов металлов и серы в Ln_xMn_{1-x}S. Подобие

Исследуемые соединения получены из оксидов марганца и редкоземельных металлов методом твердофазного синтеза в сульфидирующей атмосфере. Из синтезированных порошков были получены кристаллические образцы методом кристаллизации из расплавов с использованием высокочастотного индукционного нагрева. Кратко писаны методики, применяемые для характеристики полученных образцов (рентгенофазовый, энергодисперсионный и рентгенофлуорисцентный анализ), а также экспериментальные (XANES, РФЭС, РЭС) и теоретические методики (FDMNES, DFT), использованные для исследования локального окружения атомов и электронной структуры Ln_xMn_{1-x}S. Также в данной главе приведено описание методики измерения температурной зависимости коэффициента Зеебека исследуемых твёрдых растворов.

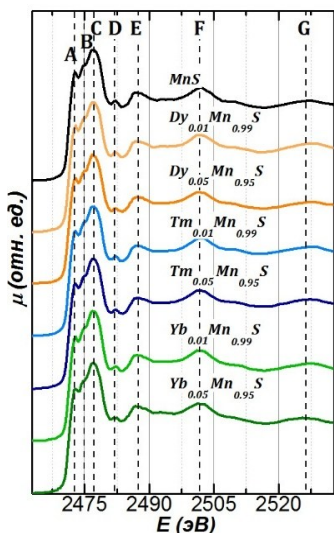


Рис. 2. К-края поглощения серы для MnS и $L_nMn_{1-x}S$.

моделирования (рис.1б, в, г). Увеличение степени катионного замещения не оказывает влияния на структуру и энергетическое положение главного максимума L_3 -спектров лантаноидов.

Сопоставление особенностей тонкой структуры К-края поглощения серы исходной MnS-матрицы и твёрдых растворов на её основе (рис. 2) показало, что основные особенности спектра сохраняются для всех изученных составов. Подобие тонкой структуры спектров исходной матрицы, а также отсутствие изменений в предкраевой структуре (особенности А и В) катион-замещенных твердых растворов позволяет сделать вывод о том, что при катионном замещении структура исходной матрицы и характер локального окружения атомов S не изменяется.

Таким образом, сопоставление экспериментальных и теоретических XANES-спектров металлов и серы позволяет заключить, что катионное замещение в $L_nMn_{1-x}S$ происходит в рамках предполагаемой модели замещения атомов марганца атомами лантаноидов.

С целью исследования взаимосвязи термоэлектрических свойств с особенностями электронного строения $L_nMn_{1-x}S$, были проведены исследования температурной зависимости коэффициента Зеебека $S(T)$ (рис.3). Положительный знак S , в большей части исследованного температурного диапазона, указывает на то, что полученные твёрдые растворы являются полупроводниками с дырочным типом проводимости (p -тип). В случае малых концентраций ($x = 0.01$) происходит увеличение значений S относительно исходной матрицы.

структуры и формы К-края марганца для матрицы и твёрдых растворов, свидетельствует о том, что тип и концентрация замещающих атомов не оказывают существенного влияния на характер локального окружения атомов марганца (особенности А-Д, рис.1а). Энергетическое положение экспериментальных особенностей К-края марганца хорошо согласуется с результатами моделирования в программном пакете FDMNES. Незначительные различия в интенсивностях особенностей А₀-С вероятно обусловлены наличием аппаратного уширения в экспериментальных спектрах и колебаниями атомов в реальной структуре. Высокоэнергетическая особенность D относится к дальней тонкой структуре рентгеновского спектра поглощения (EXAFS).

Особенности тонкой структуры экспериментальных L_3 -краев поглощения лантаноидов хорошо согласуется с результатами

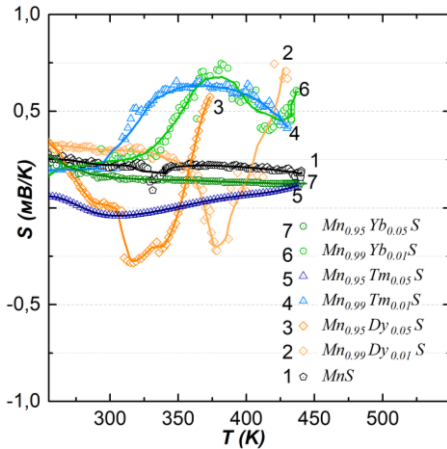


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Зеебека для $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x=0; 0.01; 0.05$).

Увеличение концентрации лантаноидов ($x=0.05$) приводит к уменьшению значений S , что вероятнее всего обусловлено возникновением концентрационного перехода металл-диэлектрик (ПМД). В случае твёрдых растворов с диспрозием и тулием ($x=0.05$) происходит смена типа проводимости. Данный эффект делает соответствующие составы перспективными для использования при создании различных функциональных устройств, таких как датчики температуры, а также ветвей термоэлектрических генераторов и элементов Пельтье.

В четвертой главе представлены результаты исследования распределения электронной плотности, полученные на основании анализа и сопоставления экспериментальных РФЭС, РЭС и XANES-спектров $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.

Зарядовое состояние атомов Yb. РФЭС $4d$ -спектр иттербия является неразрешенным спин-орбитальным дублетом со сложной протяженной

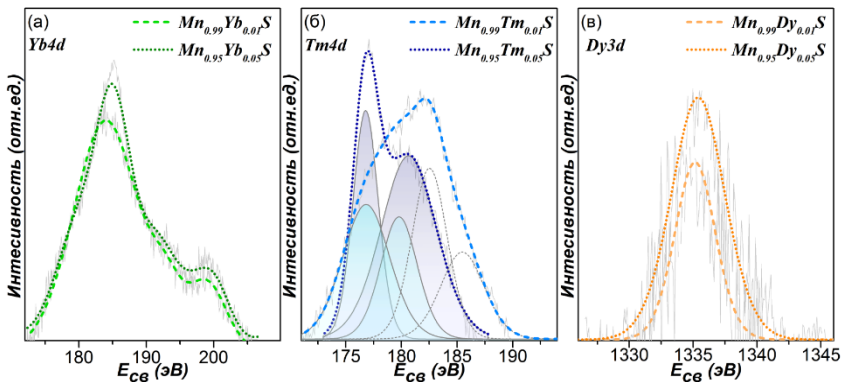


Рис. 4. РФЭС-спектры лантаноидов в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$: Yb (а), Тм (б), Dy (в).

мультиплетной структурой (рис.4а). Низкоэнергетический максимум на $\text{Yb}4d$ -спектре соответствует $4d_{5/2}$ -уровню. Энергетическое положение максимума $\text{Yb}4d_{5/2}$ -линии $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x=0.01; 0.05$) составляет 184.0 и 184.5 эВ (табл. 1). Согласно литературным данным, экспериментальные значения для энергии связи $\text{Yb}4d_{5/2}$ -линии находятся в широком энергетическом интервале ($E_{CB} \approx 184.1-186.3$), что вероятно обусловлено сложной мультиплетной

структурой Yb4d-линии. Таким образом, полученное значение энергии связи для Yb_xMn_{1-x}S было соотнесено с зарядовым состоянием +3. XANES-спектры также могут быть использованы для определения зарядового состояния атомов. Для L₃-краёв лантаноидов, в зависимости от типа лантаноида,

Т а б л и ц а 2

Т а б л и ц а 1 Энергетическое положение LnL₃-края, эВ

Энергии связи РФЭС-линий РЗМ			LnL ₃ -края, эВ			
E _{св} ±0.2 эВ	Ln(4d)	Dy(3d _{3/2})	E±0.5 эВ	Dy	Tm	Yb
Mn _{0.99} Dy _{0.01} S	–	1335.2	Mn _{0.99} Dy _{0.01} S	7788.4	–	–
Mn _{0.95} Dy _{0.05} S	153.6	1335.4	Mn _{0.95} Dy _{0.05} S	7788.1	–	–
Dy ₂ S ₃	153.7	1334.8	Dy ₂ O ₃	7787.5	–	–
Mn _{0.99} Tm _{0.01} S	176.8	–	Mn _{0.99} Tm _{0.01} S	–	8646.6	–
Mn _{0.95} Tm _{0.05} S	176.8	–	Mn _{0.95} Tm _{0.05} S	–	8646.5	–
Tm ₂ S ₃	176.2	–	Tm ₂ O ₃	–	8647.7	–
Mn _{0.99} Yb _{0.01} S	184.0	–	Mn _{0.99} Yb _{0.01} S	–	–	8946.5
Mn _{0.95} Yb _{0.05} S	184.5	–	Mn _{0.95} Yb _{0.05} S	–	–	8946.6
Yb ₂ S ₃	185.4	–	Yb ₂ O ₃	–	–	8947.9

характерно наличие химического сдвига края на величину ~7–10 эВ при увеличении степени окисления от Ln²⁺ до Ln³⁺. В качестве реперного соединения использовались оксиды лантаноидов Ln₂O₃ (Ln= Dy, Tm, Yb), для которых зарядовое состояние достоверно известно и определено как Ln³⁺ (рис. 1б, в, г). Отсутствие дополнительных пиков в тонкой структуре главного максимума и значимых химических сдвигов L₃-края иттербия в Yb_xMn_{1-x}S, относительно Yb₂O₃ (табл. 2), позволяет заключить, что атомы иттербия находятся в зарядовом состоянии +3, что согласуется с данными РФЭС исследований Yb4d-спектров.

Зарядовое состояние атомов Tm. В случае туллия (рис. 4б), 4d-линия имеет более простую структуру, чем в случае иттербия. Спектр состоит из двух компонент – 4d_{5/2}-линии (E_{св}=176.8 эВ), и её высокоэнергетического сателлита (E_{св}~180 эВ). В случае Tm_{0.01}Mn_{0.99}S в рассматриваемой спектральной области наблюдается суперпозиция двух наборов линий. Группа линий, находящаяся в низкоэнергетической области, относится к атомам туллия в составе Tm_{0.01}Mn_{0.99}S. Вторая группа линий, находящаяся в высокоэнергетической области (E_{св}~182.7 эВ), относится к тулийсодержащим соединениям на поверхности образца. Энергетическое положение 4d-линий туллия для Tm_xMn_{1-x}S представлено в табл.2. В случае Tm₂S₃ энергия связи Tm4d-линии составила 176.2 эВ. Таким образом, можно заключить, что атомы туллия в Tm_xMn_{1-x}S находятся в зарядовом состоянии +3. Для того чтобы оценить вклад сигнала от поверхности порошковых образцов были также исследованы РФЭС спектры кристаллов Tm_xMn_{1-x}S. Установлено, что после ионного травления поверхности образца Tm_{0.01}Mn_{0.99}S, в области Tm4d-линии наблюдается

только одна группа РФЭС-линий ($Tm4d$ -линия и её спутник). Полученные данные о зарядовом состоянии атомов туллия также дополнительно подтверждаются данными, полученными в результате анализа энергетического положения главного максимума L_3 -края поглощения туллия (табл. 2).

Зарядовое состояние атомов Dy. В случае атомов диспрозия исследование $Dy4d$ -линии было затруднено, в силу того, что линия имеет меньшую интенсивность в сравнении с $Tm4d$ - и $Yb4d$ -линией, а также тем, что $Dy4d$ -линия находится в одном энергетическом интервале с $S2p$ -линией. В этой связи, было проведено исследование $Dy3d_{3/2}$ -линий (табл. 1, рис. 4в). В случае

Dy_2S_3 $E_{св} = 1334.8$ эВ (табл. 2).

Полученные значения энергии связи находятся в энергетическом интервале характерным для $Dy3d_{3/2}$ -линий ($E_{св} \sim 1332.5 - 1338.4$ эВ). Таким образом, можно заключить, что атомы диспрозия в составе $Dy_xMn_{1-x}S$ находятся в трехвалентном состоянии.

Энергия связи в $Dy4d_{5/2}$ -линий в случае $Dy_{0.05}Mn_{0.95}S$ (табл. 1) также согласуется с соответствующим значением, полученным для Dy_2S_3 , что позволило заключить, что атомы диспрозия в $Dy_xMn_{1-x}S$ находятся в зарядовом состоянии $+3$. Этот факт также дополнительно подтверждается анализом энергетического положения главного максимума L_3 -края поглощения диспрозия (табл. 2).

Зарядовое состояние атомов Mn. В энергетической области, соответствующей $Mn2p$ -спектрам, наблюдаются два интенсивных максимума, которые соответствуют $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ - компонентам спин-

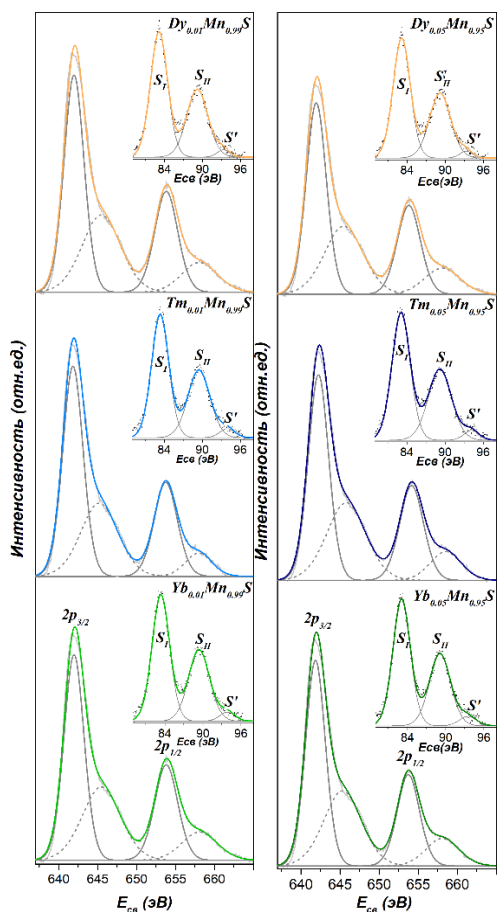


Рис. 6. $Mn2p$ - и $Mn3s$ -линии (вставки) для $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln=Dy, Tm, Yb$): $x=0.01$ (а), $x=0.05$ (б).

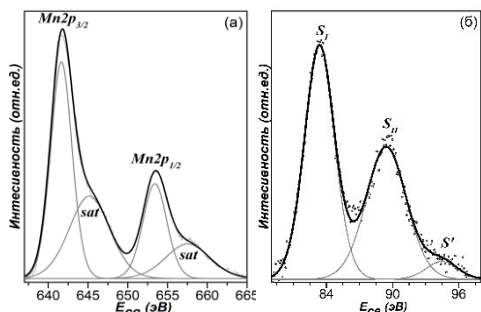


Рис. 5. Mn2p- (а) и Mn3s-спектры (б) для MnS.

содержащих двухвалентные ионы марганца (MnS $E_{св} \approx 640.9$ – 641.9 эВ; MnSe $E_{св} \approx 641.8$ эВ; MnO $E_{св} \approx 641.7$ – 642.5 эВ). С другой стороны, энергия связи Mn2p_{3/2}-линий для соединений Mn^{III}O₃ и Mn^{IV}O₂, в которых атомы марганца находятся в другом зарядовом состоянии, лежат в диапазоне 641.7–641.9 и 641.9–642.6 эВ, соответственно [12-14]. Как можно видеть, данные энергетические интервалы в значительной степени

дублета и их высокоэнергетические спутанные линии (sat) (рис.5а, рис. 6). 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 (табл. 3). Полученные значения являются характерным для соединений,

Т а б л и ц а 3

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

Т а б л и ц а 4

Энергетическое положение K α_1 -линии марганца

$E \pm 0.1$ эВ	E(MnK α_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

Т а б л и ц а 5

Энергетическое положение точки перегиба K-края марганца

$E \pm 0.5$ эВ	Mn(K-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

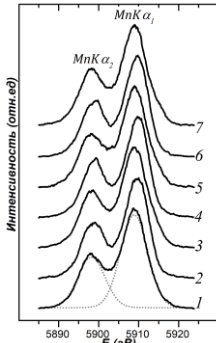


Рис. 7. РЭС К α -линии марганца:

- 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.

Mn2p-линии для двухвалентного состояния марганца составляет ~11.5 эВ [15]. Однако, 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 РЭС К α -линий. Спектры представляют собой неразрешенный спин-дублет, соответствующий переходам $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 1s$ (рис.7). Катионное замещение, не приводит к существенным сдвигам MnK α -линий относительно исходной матрицы (табл. 4), а энергетическое положение максимума MnK α_1 -линии, соответствует Mn²⁺. С другой стороны, К α -линии соединений (Ln= Dy, Tm, Yb):

перекрываются. В этой связи, получение данных, о зарядовом состоянии атомов марганца, основанное лишь на анализе энергии связи Mn2p-линии является не корректным, так как может приводить к противоречивым результатам. Одним из альтернативных методов оценки зарядового состояния атомов марганца является анализ величины спин-орбитального расщепления Mn2p-линии. Согласно литературным данным, характерная величина расщепления

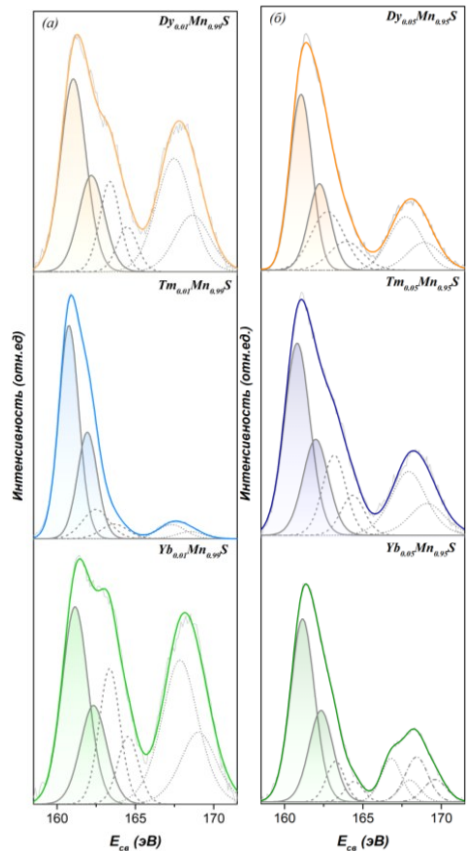


Рис. 9. РФЭС S2p-спектры для Ln_xMn_{1-x}S (Ln= Dy, Tm, Yb): x= 0.01 (а), x= 0.05 (б).

3d-металлов обладают сложной мультиплетной структурой, что, как и в случае Mn2p-спектров может приводить к неточностям в определении энергетического положения линии. Наиболее широко используемой методикой определения зарядового состояния атомов марганца является анализ мультиплетного расщепления РФЭС 3s-спектров [16]. Mn3s-линии для исходной матрицы и катион-замещённых твердых растворов Ln_xMn_{1-x}S и показаны на рис. 5б и вставках на рис. 6, соответственно. Mn3s-спектры представляют собой суперпозицию двух интенсивных пиков S_I и S_{II}, а также высокоэнергетического сателлита S' (рис.5б). Форма полученных спектров может быть описана в рамках обменного взаимодействия между дыркой на 3s уровне и 3d электронами, а также процессами переноса заряда. Величина расщепления между основными компонентами (S_I и S_{II}) Mn3s-спектрах Ln_xMn_{1-x}S составила ~6 эВ, и соответствует Mn²⁺ (табл. 3). Сохранение постоянной величины расщепления во всем ряду исследуемых соединений указывает на то, что катионное замещение не оказывает существенного

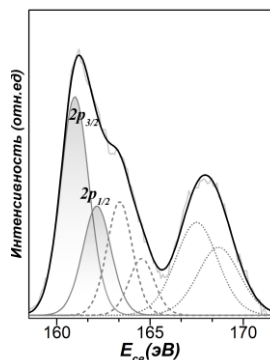


Рис. 8. S2p-линии для MnS-матрицы.

и S2p^{3/2} уровнями (рис.8, рис.9, табл.6.). Экспериментальный спектр

влияния на распределение электронной плотности на атомах марганца. Структура полученных экспериментальных Mn2p- и Mn3s-спектров является подобной во всем ряду исследуемых соединений, что позволяет заключить, что при катионном замещении зарядовое состояние атомов марганца не изменяется и соответствует зарядовому состоянию +2, что также дополнительно подтверждается анализом энергетического положения К-края поглощения марганца (табл.5).

Зарядовое состояние атомов S. РФЭС S2p-спектр MnS-матрицы и Ln_xMn_{1-x}S (Ln = Dy, Tm, Yb; x = 0.01; 0.05) содержит две компоненты, отвечающие спин-орбитальному, взаимодействию между S2p^{1/2}

Т а б л и ц а 6

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

Е, эВ	Е(S2p _{3/2})	Е(SKα ₁)	Е(SK-край)
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

представляет собой суперпозицию линий, которые соответствуют различным типам атомов серы.

Первая группа линий ($E_{св} \sim 161$ эВ), относится к MnS и твёрдым растворам на его основе (закрашены цветом на рис.8, рис.9). Полученные значения энергии связи $S2p_{3/2}$ -линии для $Ln_xMn_{1-x}S$ являются характерными для двухвалентной серы в составе сульфидов металлов (PbS $E \approx 160.8$ эВ; CuS $E \approx 161.0$ эВ; CdS $E \approx 161.0$ эВ; ZnS $E \approx 161.2$ эВ). Вторая группа линий (163.3–164.4 и 168.2–168.5 эВ) включает в себя элементарную серу и кислородсодержащие соединения серы на поверхности исследуемых образцов (пунктирные линии). Структура $S2p$ -спектров для $Ln_xMn_{1-x}S$ (рис.9) подобна структуре спектров исходной MnS-матрицы (рис.8). Как и в случае марганца, были дополнительно исследованы РЭС $K\alpha$ -спектры, которые не подвержены влиянию различных зарядовых форм на поверхности исследуемых образцов (табл.6). Энергетическое положение максимума $SK\alpha_1$ -линий является характерным для соединений двухвалентной серы (TiS $E \approx 2307.6$ эВ; KSCN $E \approx 2307.6$ эВ; MoS₂ $E \approx 2307.7$ эВ). Энергетическое положение и форма полученных РФЭС и РЭС спектров серы существенно не изменяется после катионного замещения, что дополнительно подтверждается отсутствием значимых химических сдвигов K -края поглощения серы (табл.6).

Таким образом, на основании проведенных исследований зарядового состояния и распределения электронной плотности на атомах металлов и серы в составе $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln = Dy, Tm, Yb; x = 0.01; 0.05$) и исходной MnS-матрицы, была предложена следующая модель распределения зарядов: атомы марганца и серы находятся в двухвалентном состоянии, атомы лантаноидов являются трехвалентными, а возникающий избыточный электрон, вероятно, становится электроном проводимости, как это наблюдается, например, при допировании кремния фосфором или мышьяком.

Пятая глава посвящена исследованию электронного строения $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln = Dy, Tm, Yb$). С целью изучения парциальных вкладов состояний в структуру валентной полосы, экспериментальные спектры валентной полосы (показаны кругами на рис.10) были сопоставлены с результатами расчётов плотности состояний (s -, p -, d -, f -сост. на рис. 10). 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 [17]. В этой связи, для учёта корреляций между электронами остовных и валентных d - и f -уровней (марганца и лантаноидов, соответственно), квантово-химические расчёты парциальных вкладов плотности состояний проведены в рамках приближения Хаббарда (DFT+U). Величина поправки для d -орбиталей марганца для MnS-матрицы и $Ln_xMn_{1-x}S$ была одинаковой, в случае f -орбиталей она была подобрана для каждого типа лантаноида. В случае MnS-матрицы, главный низкоэнергетический максимум

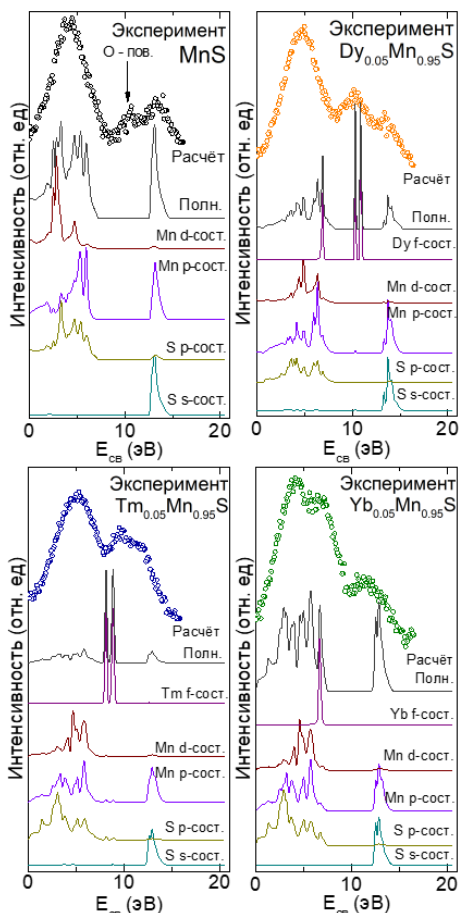


Рис. 10. Экспериментальные спектры валентных полос и рассчитанные плотности состояний в MnS-матрице и $\text{Ln}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$)

уменьшается мультиплетность состояний, что приводит к увеличению локализации вкладов f -состояний Ln в ряду $\text{Dy} \rightarrow \text{Tm} \rightarrow \text{Yb}$ (рис. 10). Таким образом, можно заключить, что с уменьшением порядкового номера Ln вклад f -состояний смещается к потолку валентной зоны. Наличие дополнительного максимума в спектрах валентной полосы MnS-матрицы («O-пов.» на рис. 10) связано со вкладом состояний кислорода в состав кислородсодержащих соединений серы на поверхности.

($E_{св} \sim 5 \text{ эВ}$) валентной полосы (VB), в основном образован вкладами d - и p -плотности состояний марганца, а также p -состояний серы (рис. 10). В структуру второго максимума ($E_{св} \sim 12 \text{ эВ}$), наибольший вклад вносят s -состояния S и p -состояния Mn. Катионное замещение приводит к возникновению дополнительных полос в структуре спектров, соответствующих f -состояниям лантаноидов (рис.10). Наличие вкладов f -состояний Ln в соответствующих энергетических областях также подтверждается сопоставлением спектров VB для $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ и реперных соединений (обозначено штриховкой на рис. 11). Следует отметить, что ионное травление поверхности кристалла $\text{Tm}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{S}$ ионами аргона (обозначено « Ar^+ ») приводит к тому, что вклад f -состояний тулия более выраженным. Согласно полученным данным, характер f -состояний туллия и иттербия является более локализованным, чем в случае диспрозия (рис.10). Этот факт хорошо согласуется с тем, что f -уровни Yb и Tm являются практически полностью заполненными, в то время как f -оболочка Dy является частично заполненной: с уменьшением числа неспаренных электронов

Для исследования характера парциальных вкладов свободных состояний экспериментальные XANES-спектры металлов и серы («Эксперимент») на

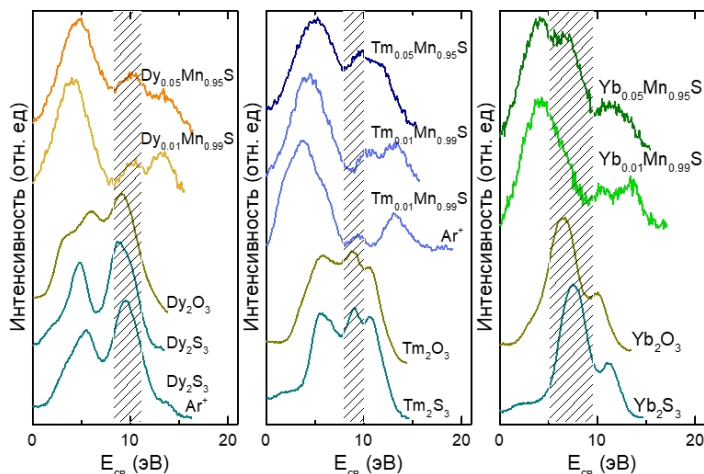


Рис. 11. Экспериментальные спектры валентных полос реперных соединений и $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.01; 0.05$; $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$).

рис.12-14) были сопоставлены с данными, полученными в результате моделирования тонкой структуры XANES-спектров («Расчёт» и «s-, p-, d-, f-сост.»). Показано, что основной вклад в структуру К-края марганца (особенности А-В и D, Рис. 12) вносят свободные p-состояния Mn (дипольные $1s \rightarrow np$ переходы). Наличие предкраевой особенности A_0 обусловлено гибридизацией p- и

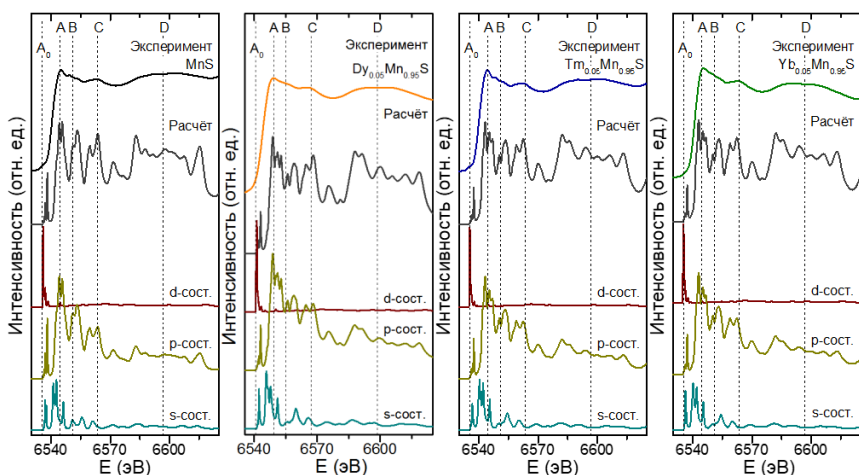


Рис. 12. Экспериментальные и рассчитанные К-края марганца для MnS -матрице и твёрдых растворов $\text{Ln}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$).

d-состояний Mn. Максимум *s*-состояний Mn 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 гибридации *s*- и *p*-состояний вследствие химического связывания.

Анализ парциальных вкладов свободных состояний лантаноидов (рис. 13) показал, что наибольший вклад в структуру главного максимума L_3 -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. В случае $Dy_xMn_{1-x}S$ основной вклад *f*-состояний, в отличие от Tm и Yb, локализован в низкоэнергетической области, у дна зоны проводимости, что вероятно обусловлено частичным заполнением *f*-оболочки Dy, меньшим, чем в случае Tm и Yb. Основной вклад в структуру К-края серы вносит плотность *p*-состояний (особенности А-Г). В предкраевой (особенность А) и высокоэнергетической областях (особенности Е и F) наблюдаются максимумы, которые соответствуют максимумам *s*- и *p*-состояний S. Этот факт свидетельствует о том, что, как и в случае К-края марганца, происходит гибридизация *s*- и *p*-состояний.

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

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

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 у дна зоны проводимости и потолка валентной зоны соответственно. В случае полупроводников *p*-типа термоэлектрические свойства определяются распределением плотности состояний в валентной зоне, для полупроводников *n*-типа определяющим является распределение в зоне проводимости.

Полученные данные о характере распределения плотности состояний коррелируют с характером полученных температурных зависимостей коэффициента Зеебека *S*(*T*) (рис.3). Как упоминалось выше, в случае твёрдых растворов с Tm и Yb, характер распределения свободных *f*-состояний лантаноидов является подобным (рис. 13), и отличается от случая $Dy_xMn_{1-x}S$ для которого *f*-состояний локализованы в области дна зоны проводимости. Вместе с тем, температурные зависимости *S*(*T*) для $Ln_{0,01}Mn_{0,99}S$ (*Ln* = Tm, Yb) имеют схожий характер: в области температур ~360К наблюдается увеличение значений *S* относительно MnS-матрицы. Однако, в случае $Dy_xMn_{1-x}S$, величина *S* уменьшается и происходит смена типа проводимости на электронный. Таким образом, этот факт может быть проинтерпретирован с точки зрения особенностей

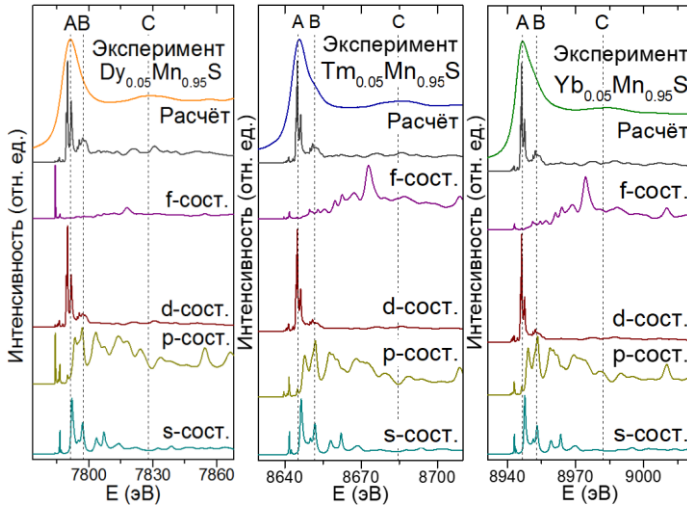


Рис. 13. Экспериментальные и рассчитанные L_3 -края лантаноидов для твёрдых растворов $Ln_{0.05}Mn_{0.95}S$ ($Ln = Dy, Tm, Yb$).

строения зоны проводимости и обусловлен вкладом f -состояний Dy в область дна зоны проводимости. Увеличение коэффициента Зеебека в случае $Ln_{0.01}Mn_{0.99}S$ ($Ln = Tm, Yb$) вероятно обусловлено наличием вклада плотности f -состояний Tm и Yb в структуру валентной зоны (рис.10). То есть наблюдается обратная ситуация: основной вклад f -состояний Dy локализован в глубине валентной зоны, в то время как вклад состояний Tm и Yb смещается к потолку

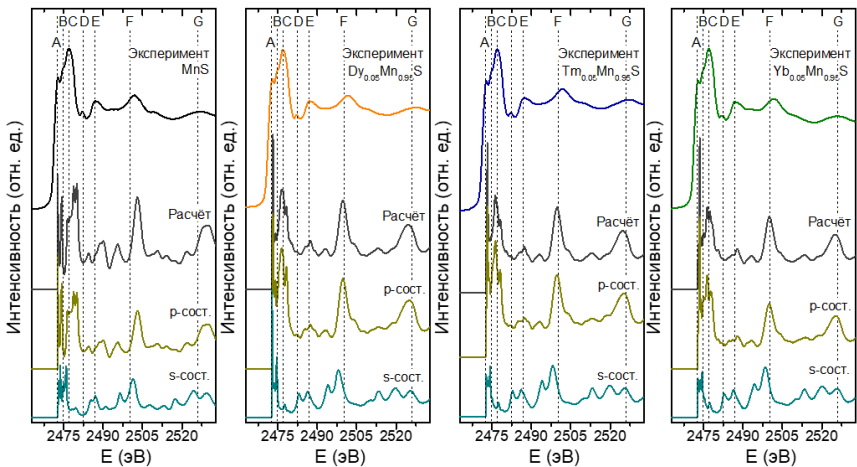


Рис. 14. Экспериментальные и рассчитанные K -края серы для MnS -матрицы и $Ln_{0.05}Mn_{0.95}S$ ($Ln = Dy, Tm, Yb$).

валентной зоны, тем самым увеличивая плотность состояний (N_v) и обуславливая дырочный тип проводимости. При больших концентрациях атомов лантаноидов, очевидно, происходит ПМД, что приводит к уменьшению коэффициента Зеебека. Таким образом, можно заключить, что термоэлектрические свойства $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln = Dy, Tm, Yb$) коррелируют с особенностями электронного строения.

В **заключении** диссертационной работы кратко подводятся итоги проведенного исследования зарядового состояния атомов и особенностей электронного строения исследуемых твёрдых растворов. Данные о взаимосвязи тонкой структуры XANES-спектров и характера локального окружения атомов в $Ln_xMn_{1-x}S$ могут быть использованы в технологии синтеза для аттестации получаемых образцов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. По данным РФЭС-, РЭС- и XANES-спектроскопии установлено, что атомы Ln в составе изучаемых соединений находятся в зарядовом состоянии $+3$, катионное замещение в $Ln_xMn_{1-x}S$ 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 $Ln_xMn_{1-x}S$. 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 $Ln_xMn_{1-x}S$. Основные вклады свободных f -состояний в $Dy_xMn_{1-x}S$ 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 $Ln_xMn_{1-x}S$ 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. 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.
2. 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.
3. 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 $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}'_x\text{S}_2$ и MCr_2X_2 // *Журн. структур. химии.* – 2016. – Т. 57. – № 7. – С.1423-1430.
4. Korotaev E., Syrokvashin M., Fedorenko A., Nikolenko A., Mashkovtsev M., Zavertkin P., Ivlyushkin D. Obtaining Soft X-ray Emission and Absorption Spectra Using SR from the VEPP-4 Storage Ring on the Metrology Station “Cosmos” // *Phys. Procedia.* – 2016. – V. 84. – P. 233-237.
5. Syrokvashin M., Korotaev E., Filatova I., Kalinkin A., Kruchkova N. Manganese sulfides crystals doped with rare-earth elements prepared using induction heating: thermoelectric properties and XPS study, Russia-Japan Joint Seminar “Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling”, Novosibirsk, 2018, P.82.
6. Сыроквашин М. М., Коротаев Е. В. Электронное строение и термоэлектрические свойства сульфида марганца допированного редкоземельными элементами, СПФКС-18, Екатеринбург, 2017, С.225.
7. Syrokvashin M., Korotaev E., Pichugin A. Study of Electronic Structure and Magnetic Properties of Manganese Sulfide Solid Solutions Doped with Rare Earth Elements, Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application (SFR-2016), Novosibirsk, 2016, P.14.
8. Сыроквашин М.М., Коротаев Е.В., Пичугин А.Ю. Изучение электронного строения сульфидов марганца, допированных редкоземельными элементами, XXII Всероссийская конференция «Рентгеновские спектры и химическая связь», Владивосток, 2016, С.100.
9. Коротаев Е.В., Сыроквашин М.М., Филатова И.Ю. Электронное строение сульфида марганца, допированного редкоземельными элементами, по данным РЭС и XANES-спектроскопии, СПФКС-17, Екатеринбург, 2016, С.218.
10. Syrokvashin M.M., Korotaev E.V., Pichugin A.Yu. X-Ray Studies Of Thermoelectric Materials Based On Transition Metal Solid Solutions, International Conference on Functional Materials for Frontier Energy Issues (ICFMFEI-2015), Novosibirsk, 2015, P.54.

Список цитируемой литературы:

1. 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 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2006. – V. 18. – N. 46. – P. 10405-10412.

2. Романова О.Б., Харьков А.М., Ситников М.Н., Кретинин 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.
3. 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.
4. 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.
5. Vorotyнов A.M., Abramova G.M., Sokolov V. V., Vorotyнова 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.
6. Abramova G., Schefer J., Aliouane N., Boehm M., Petrakovskiy G., Vorotyнов 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.
7. 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.
8. 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.
9. Aplesnin S.S., Sitimikov M.N. Magnetocapacitance effect in $Gd_xMn_{1-x}S$ // Phys. Solid State. – 2016. – V. 58. – N. 6. – P. 1148-1153.
10. 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.
11. 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.
12. Zhang X., Li H., Hou F., Yang Y., Dong H., Liu N., Wang Y., Cui L. Synthesis of highly efficient Mn_2O_3 catalysts for CO oxidation derived from Mn-MIL-100 // Appl. Surf. Sci. – 2017. – V. 411. – P. 27-33.
13. Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonasenkov T.N., Tsyurul'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.
14. Kowalik M., Zalecki R., Kolodziejczyk A. Electronic States of Colossal Magnetoresistive Manganites $La_{0.67}Pb_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ from Photoemission Spectroscopy // Acta Phys. Pol. A. – 2010. – V. 117. – N. 2. – P. 277-280.
15. Rekha G., Tholkappian 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.
16. 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.
17. Изюмов Ю.А., Анисимов В.И., Электронная структура соединений с сильными корреляциями. М. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». – 2009. – 367 с.

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. Калинкина 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, за помощь в обработке экспериментальных данных и характеристизации исследованных в настоящей работе образцов.

Сыроковашин Михаил Михайлович

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ МОНОСУЛЬФИДА МАРГАНЦА $L_nMn_{1-x}S$ ($L_n = Dy, Tm, Yb$)

Автореферат диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 10.06.2022

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура «Times New Roman»

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 100. Заказ № 83

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090