

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОБАЛЬТИТОВ $\text{ScCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05$) И BiCoO_3 : РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Ю. А. Тетерин ^{a,b}, А. В. Соболев ^{a*}, А. А. Белик ^c, Я. С. Глазкова ^{a**}, К. И. Маслаков ^a,
 В. Г. Яржемский ^{b,d,e}, А. Ю. Тетерин ^b, К. Е. Иванов ^b, И. А. Пресняков ^a

^a Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
 199991, Москва, Россия

^b Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
 123182, Москва, Россия

^c Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science (NIMS)
 305-0044, Tsukuba, Ibaraki, Japan

^d Институт общей и неорганической химии Российской академии наук им. Н. С. Курнакова
 119991, Москва, Россия

^e Московский физико-технический институт
 141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 15 декабря 2018 г.,
 после переработки 31 декабря 2018 г.
 Принята к публикации 10 января 2019 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучена электронная структура катионов Co^{3+} в перовскитоподобных кобальтитах $\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-(3/2)y}$ ($x = 0, 0.05$; $y = 0.1$) и BiCoO_3 . Измерения проводились в диапазоне энергий 0–1250 эВ, что позволило определить энергии связей и детально охарактеризовать структуру спектров как валентных, так и внутренних электронов катионов кобальта. На основании полученных результатов проведен анализ валентного и спинового состояний катионов кобальта, а также структуры их локального кристаллического окружения в рассматриваемых оксидах. Изучено влияние «травления» поверхности образцов кобальтита на электронное состояние кобальта.

DOI: 10.1134/S0044451019060105

1. ВВЕДЕНИЕ

Ранее было установлено [1], что синтез под высоким давлением перовскитоподобных кобальтитов ACoO_3 ($\text{A} = \text{Sc}, \text{In}$), содержащих близкие по размеру катионы A^{3+} и Co^{3+} , приводит к стабилизации небольшой части катионов Co^{3+} в позициях A^{3+} с высокими координационными числами, равными 8–12 [1–3]. Недавние мессбауэровские исследования кобальтитов-ферритов $\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-(3/2)y}$ [4] показали, что наряду с ранее установленным частичным замещением катионами Co^{3+} более круп-

ных катионов Sc^{3+} , также происходит стабилизация части катионов Fe^{3+} в подрешетке скандия. Однако, в отличие от катионов Co^{3+} , все катионы железа стабилизируются исключительно в высокоспиновом состоянии. На основании магнитных измерений было сделано предположение, что катионы Co^{3+} в позициях с высоким координационным числом могут переходить в высокоспиновое состояние, в то время как октаэдрически координированные катионы (Co^{3+}O_6), как и в случае перовскитов RCoO_3 (R — редкоземельный элемент), остаются в низкоспиновом состоянии. Подобные изменения локальной структуры катионов переходных металлов в перовскитоподобных оксидах могут в значительной степени повлиять на магнитные и электрофизические характеристики этих соединений. Тем не менее гипотеза об «инверсии» положений катионов A^{3+} и

* E-mail: janglaz@bk.ru

** E-mail: alex@radio.chem.msu.ru

$\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ в $\text{A}(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$ требует дополнительного экспериментального подтверждения с привлечением физических методов, чувствительных к валентному и спиновому состояниям катионов кобальта и железа.

При исследовании методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) валентного состояния переходных металлов в соединениях, как правило, используют два основных подхода. В первом из них учитывается число электронов, принимающих участие в образовании химических связей [5, 6]. Изменения в заселенностях валентных орбиталей атомов сказываются на энергиях связей внутренних электронов и проявляются в спектрах в виде химических сдвигов соответствующих линий. Помимо величин энергий связи внутренних электронов в качестве экспериментально определяемых параметров используются интенсивности спектральных линий, показывающие относительное содержание атомов в данном валентном состоянии. Во втором подходе экспериментально определяется число локализованных d -электронов, непосредственно не участвующих в образовании химических связей [5, 7, 8]. В этом случае анализируются параметры, характеризующие структуру спектров валентных и внутренних электронов, которая в основном связана с мультиплетным расщеплением, многоэлектронным возбуждением и индуцированием заряда на диамагнитные центры.

В настоящее время в литературе имеется очень ограниченная информация об использовании РФЭС для исследования перовскитоподобных кобальтитов $\text{Co}(\text{III})$, что, по-видимому, связано с трудностями синтеза однофазных образцов. Наши предварительные исследования показали, что даже при соблюдении всех мер предосторожности при приготовлении образцов, содержащих высоковалентный кобальт, и при проведении измерений на их поверхности наблюдаются примесные кислородсодержащие соединения, что может усложнить интерпретацию получаемых спектров. Тем не менее в ряде случаев на основе известных литературных данных удается идентифицировать подобные «поверхностные» примесные фазы. Это позволяет провести расшифровку структуры экспериментальных спектров РФЭС основного соединения в широком диапазоне энергий связи. В представленной работе данная методика анализа спектров РФЭС применена для исследования валентного состояния и структуры локального окружения ионов кобальта в кобальтитах $\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-(3/2)y}$ ($x = 0, 0.05; y = 0.1$). Проведен также сравнительный анализ с

результатами аналогичных исследований кобальтита BiCoO_3 , в котором, согласно ранее полученным данным магнитных измерений [9], все ионы Co^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии. На основании проведенных нами исследований установлено, что большая часть катионов Co^{3+} в структуре $\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-(3/2)y}$ локализуется в низкоспиновом состоянии в позициях с октаэдрической кислородной координацией.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кобальтиты $\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-(3/2)y}$ ($x = 0, 0.05; y = 0.1$) были получены из стехиометрической смеси оксидов Sc_2O_3 (99.9%), Co_3O_4 (99.9%), Fe_2O_3 (99.999%), а также перхлората KClO_4 , использовавшегося в качестве «внутреннего» источника кислорода. Мольное соотношение исходных оксидов выбиралось с учетом того, что в процессе синтеза часть скандия не входит в структуру конечного образца, а выделяется в виде оксида. Для состава с низким содержанием железа ($x = 0.05$) использовали изотопно-обогащенный оксид железа $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (95.5%). Для синтеза образца BiCoO_3 использовали смесь оксидов Bi_2O_3 (99.99%), Co_3O_4 и KClO_4 .

Синтез проводили в аппарате высокого давления бельт-типа (belt) при 6 ГПа. Образцы в золотых капсулах последовательно нагревали до 1600 К за 10 мин, отжиг проводили в течение 1.5–2 ч, затем образцы закаливались до комнатной температуры, и медленно снижалось давление. Образовавшийся в результате разложения KClO_4 хлорид KCl удаляли дистиллированной водой. Рентгенофазовый анализ показал отсутствие примесей, в том числе Sc_2O_3 , что позволяет приписать исследуемым в настоящей работе образцам следующие формулы: $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.285}$, $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.85}$ и BiCoO_3 . Далее в тексте будем использовать условные формулы ScCoO_3 и $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (без учета кислородной нестехиометрии).

Спектры РФЭС были измерены на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd., Great Britain) с монохроматическим рентгеновским излучением AlK_α (1486.6 эВ). В процессе измерения все образцы находились в вакууме ($5 \cdot 10^{-7}$ Па) при комнатной температуре. Для компенсации зарядки образцов использовалась низкоэнергетическая электронная пушка. Измельченный порошок $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ наносили на поверхность двухсторонней адгезионной ленты и придавливали. В результате образовывался плотный, относительно тол-

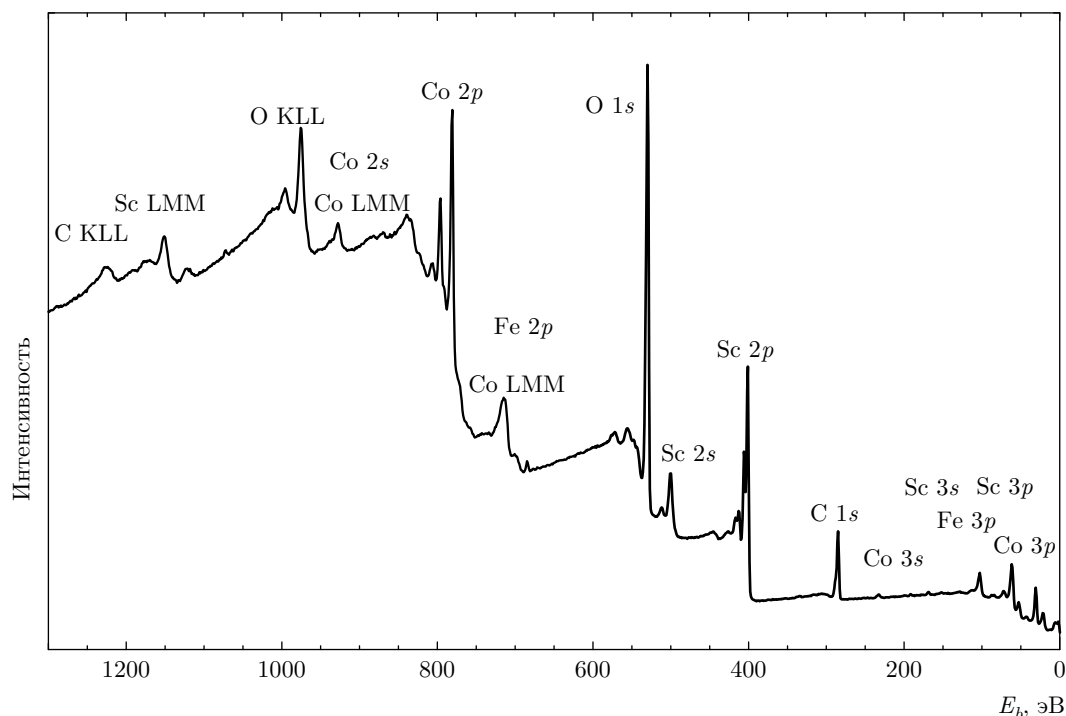


Рис. 1. Обзорный спектр РФЭС $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$

стый слой образца, что исключало появление в спектрах линий материала подложки. Образцы ScCoO_3 и BiCoO_3 были приготовлены в виде таблеток, спрессованных из мелкодисперсных порошков, которые также закреплялись на подложках. Исследуемый образец металлического кобальта представлял собой пластину размером $7 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$, поверхность которой перед измерениями очищалась механически. Площадь анализируемой поверхности составляла примерно $300 \times 700 \text{ мкм}^2$. Разрешение спектрометра, измеренное как ширина на полувысоте линии $\text{Au } 4f_{7/2}$, составляло около 0.7 эВ.

В работе дополнительно исследовалось возможное влияние травления поверхности образцов на электронное состояние катионов кобальта. Травление осуществлялось ионами Ag^+ (при $U = 2 \text{ кВ}$, $I = 50 \text{ мкА}$ с размером пучка ионов $2 \times 2 \text{ мм}^2$) в течение 15 мин для металлического кобальта и 20 с для кобальтитов ScCoO_3 и BiCoO_3 .

Величины энергий связи электронов E_b [эВ] приведены относительно энергии C 1s-электронов насыщенных углеводородов на поверхности образца, принятой равной 285.0 эВ. На поверхности пластины из золота $E_b(\text{Au } 4f_{7/2}) = 84.0 \text{ эВ}$ энергия связи C 1s-электронов насыщенных углеводородов $E_b(\text{C } 1s) = 284.1 \text{ эВ}$. Эти значения учитывались при сравнении полученных результатов с данными

ми других авторов. Ошибка при измерении величин энергий связи электронов и ширины линий равна $\pm 0.1 \text{ эВ}$, спутников — $\pm 0.2 \text{ эВ}$, а при измерении относительных интенсивностей составляет $\pm 10\%$. Величины ширины Γ [эВ] линий на их полувысоте приведены по отношению к величине $\Gamma(\text{C } 1s) = 1.3 \text{ эВ}$ [8]. Спектральный фон, обусловленный упруго рассеянными электронами, для спектров РФЭС вычитался по методу Ширли [10].

Элементный количественный анализ поверхности (глубина около 5 нм [7]) проводился с использованием соотношения

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{S_i}{S_j} \frac{k_j}{k_i},$$

где n_i/n_j — относительная концентрация изучаемых атомов, S_i/S_j [%] — относительная интенсивность (площадь) линий электронов внутренних оболочек этих атомов, k_j/k_i — экспериментальный относительный коэффициент чувствительности. Для коэффициентов чувствительности по отношению к углероду использовались следующие значения: 1.00 (C 1s); 2.81 (O 1s); 0.12 (O 2s); 6.74 (Sc 2p); 1.84 (Sc 2s); 0.37 (Sc 3s); 0.81 (Sc 3p); 12.91 (Co 2p); 2.27 (Co 2s); 0.71 (Co 3s); 1.61 (Co 3p); 10.64 (Fe 2p); 2.17 (Fe 2s); 0.80 (Fe 3s); 1.33 (Fe 3p); 32.88 (Bi 4f). Результаты количественного элементного анализа

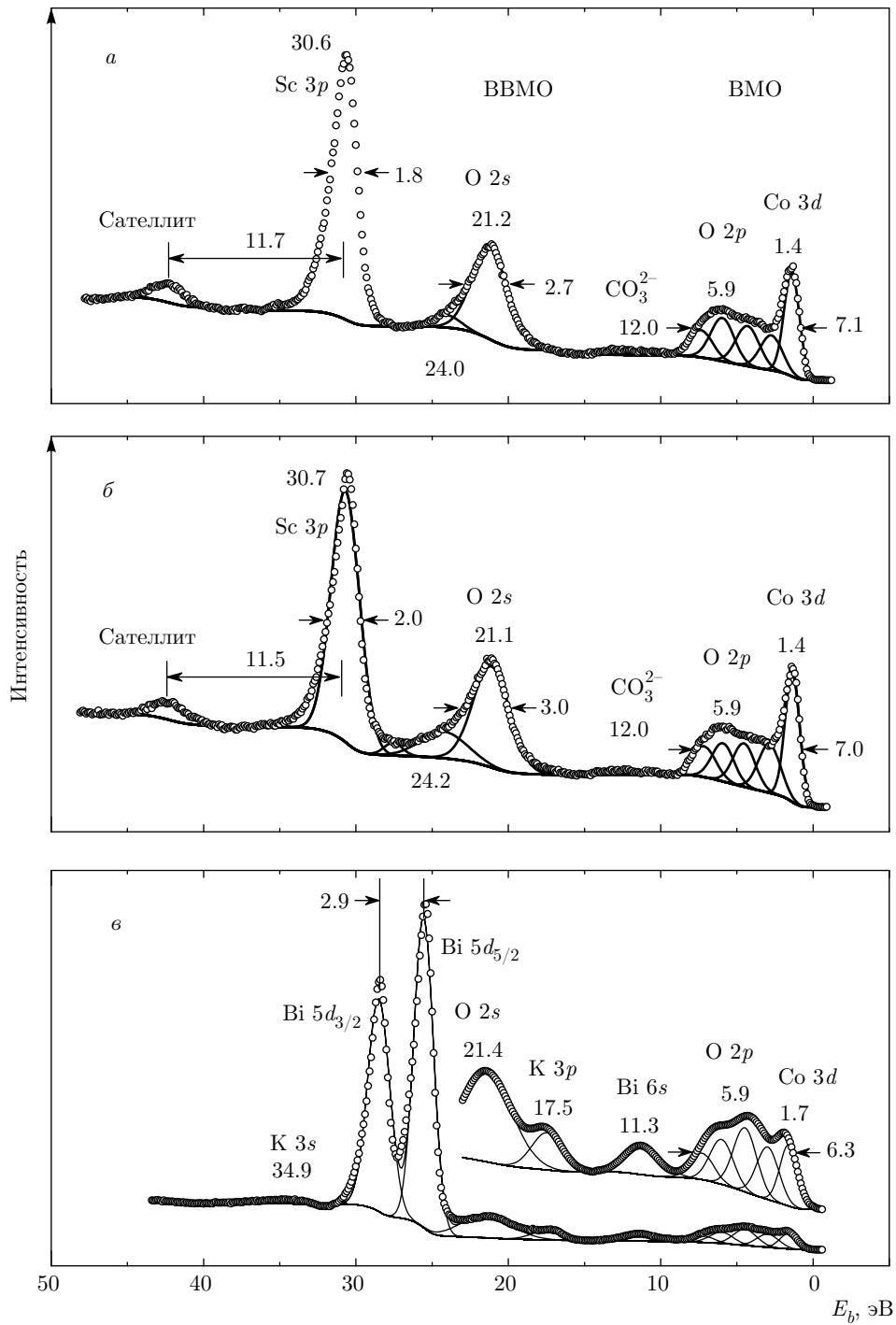


Рис. 2. Спектры РФЭС низкоэнергетических электронов: *а* — $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$; *б* — ScCoO_3 ; *в* — BiCoO_3

в пределах ошибки измерения согласуются со стехиометрическими катионными составами кобальтитов $\text{Sc}_{0.9}\text{CoO}_{2.85}$, $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.85}$ и BiCoO_3 . Из оценки результатов анализа, выполненного на основании интенсивностей линий $\text{Co } 3p$ - и $\text{Fe } 3p$ -электро-

нов, найдено, что допированный железом кобальтит $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ содержит 95% Co и 5% Fe. Элементный химический анализ всех исследуемых образцов показал отсутствие примесей других металлов (не более 0.01 ат. %).

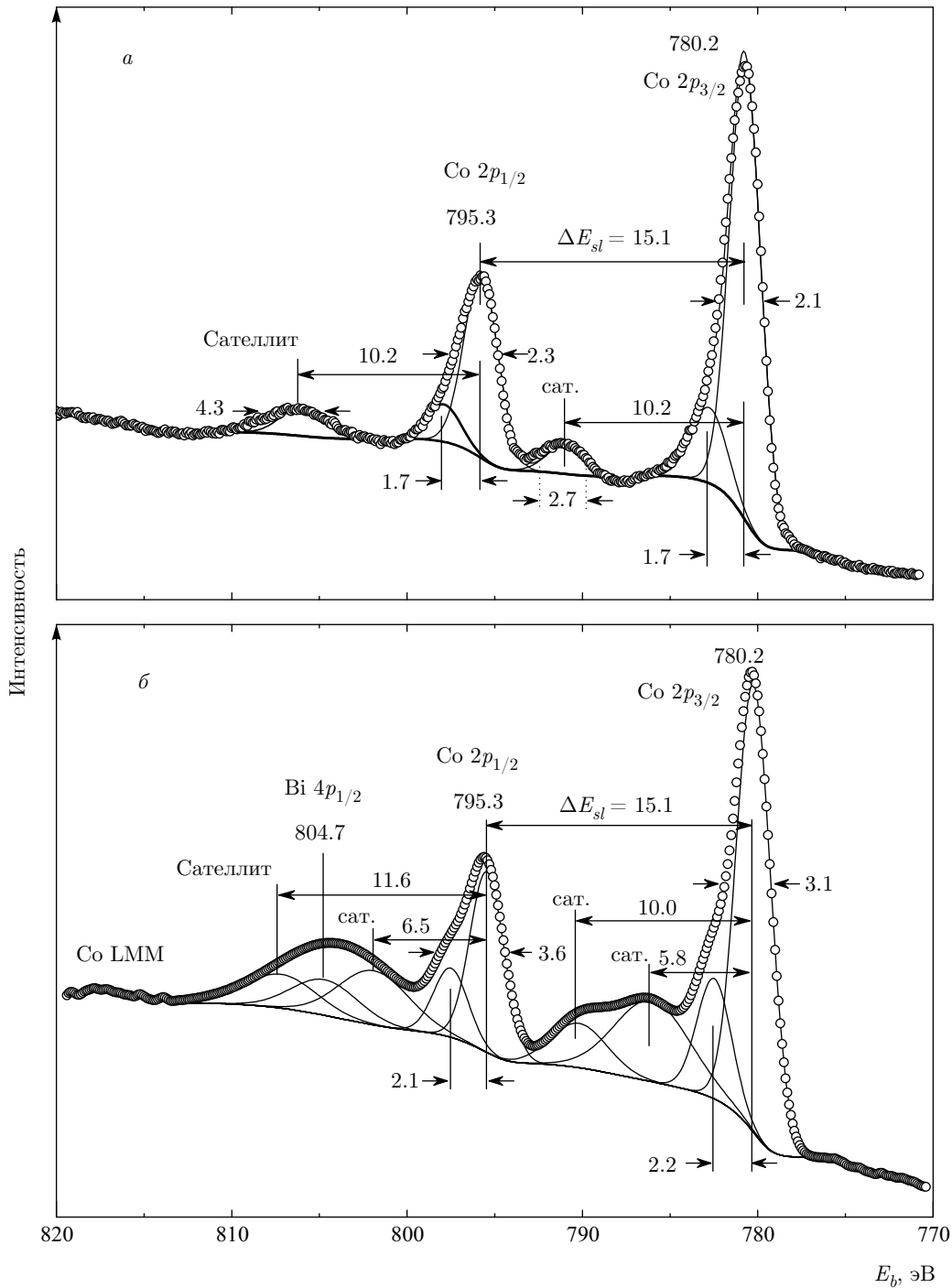


Рис. 3. Спектры РФЭС Co 2p-электронов: а – ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O₃; б – BiCoO₃

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O₃ и ScCoO₃

В обзорном спектре ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O₃ (рис. 1) наблюдаются линии спектра РФЭС образца кобальти-

та, а также оже-спектры кислорода (O KLL), металлического кобальта (Co LMM) и адсорбированного на его поверхности углерода (C KLL). К сожалению, оже-спектр Co LMM не позволяет наблюдать наиболее интенсивный спектр Fe 2p-электронов, что затрудняет определение степени окисления примес-

ных катионов железа в исследуемом образце. Другими возможными причинами очень слабого вклада Fe $2p$ -электронов в спектр РФЭС являются очень маленькая концентрация железа (около 5 ат.%) в образце и «размытость» сложной структуры спектра высокоспиновых катионов Fe³⁺ ($S = 5/2$).

В низкоэнергетической области спектра РФЭС образца ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O₃ при $E_b(\text{Co } 3d) = 1.4$ эВ наблюдается линия с шириной $\Gamma(\text{Co } 3d) = 1.1$ эВ (рис. 2а), соответствующая локализованным Co $3d$ -электронам катионов Co³⁺ (таблица). Аналогичная линия наблюдалась ранее в рентгеновских эмиссионных спектрах Co L_α (Co $2p_{3/2} \leftarrow \text{Co } 3d$) и O K_α (O $1s \leftarrow \text{O } 2p$) кобальтита LiCoO₂ [14]. Было показано, что подобная одиночная линия вблизи уровня Ферми соответствует электронному состоянию, основной вклад в которое дают Co $3d$ -электроны и лишь небольшое участие в его образовании принимают O $2p$ -электроны [14].

В диапазоне 0–15 эВ наблюдаются максимумы, отвечающие электронам на валентных молекулярных орбиталях (МО) ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O₃ (рис. 2а). Слабоинтенсивная структура при $E_b \approx 12.0$ эВ может быть связана как с сателлитом, возникающим от «встряски» Co $3d$ -электронов (shake up-сателлит), так и с электронами на МО анионных групп CO₃²⁻, адсорбированных на поверхности образца.

Линия при $E_b \approx 21.2$ эВ относится к O $2s$ -электронам, участвующим в образовании внутренних МО в диапазоне энергий $\Delta E \approx 15\text{--}35$ эВ. Данный диапазон включает в себя также $3p$ -электроны катионов Sc³⁺ при $E_b(\text{Sc } 3p) = 30.6$ эВ. Кроме того, со стороны больших энергий связи от линии Sc $3p$ -электронов при $\Delta E_{sat} = 11.7$ эВ наблюдается shake up-сателлит с интенсивностью $I_{sat} \approx 8\%$.

Спектр валентных Co $3d$ -электронов ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O₃ практически не отличается от соответствующего спектра недопированного железом кобальтита ScCoO₃ (рис. 2б), в котором октаэдрически координированные катионы Co³⁺ ($1A_{1g}; t_{2g}^6 e_g^0$) находятся в низкоспиновом состоянии [1, 4]. Воспользовавшись экспериментальным значением отношения интенсивностей линий для Co $3d$ - и Co $3p$ -электронов металлического кобальта, а также учитывая сечения фотоэффекта $\sigma(3p^6) = 26.14$ кбн, $\sigma(4s^2) = 0.72$ кбн и $\sigma(3d^1)n_{3d} = 0.51$ кбн (см. таблицу), где n_{3d} — число $3d$ -электронов, мы оценили заселенности $3d$ -орбиталей кобальта в соединениях ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O₃ и ScCoO₃. Полученное в результате этих расчетов значение $n_{3d} \approx 6$ подтверждает правильность соотношения линий при 1.4 и 2.7 эВ валентным $3d$ -электронам катионов Co³⁺ (d^6). Как

будет показано ниже, спектры РФЭС внутренних ns/np -электронов обеих форм кобальтита также практически не отличаются друг от друга (см. таблицу). Это является экспериментальным подтверждением того, что примесные катионы железа не оказывают существенного влияния на валентное состояние кобальта в ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O₃.

Спектр внутренних Co $2p$ -электронов в ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O₃ содержит дублет, связанный со спин-орбитальным расщеплением. Его энергия $\Delta E_{sl}(\text{Co } 2p) = 15.1$ эВ. Энергия связи Co $2p_{3/2}$ -электронов равна $E_b(\text{Co } 2p_{3/2}) = 780.2$ эВ, а ширина линии составляет $\Gamma(\text{Co } 2p_{3/2}) = 2.1$ эВ (рис. 3а). Со стороны больших энергий от линии Co $2p_{3/2}$ -электронов находится малоинтенсивный ($I_{sat} = 8\%$) сателлит при $\Delta E_{sat1}(\text{Co } 2p_{3/2}) = 10.2$ эВ. Подобный сателлит наблюдается и со стороны больших энергий от линии Co $2p_{1/2}$ -электронов с $\Delta E_{sat2}(\text{Co } 2p_{1/2}) = 10.2$ эВ с интенсивностью $I_{sat} = 25\%$. Схожую структуру имеет спектр Co $2p$ -электронов для ScCoO₃ (см. таблицу). Важно также отметить, что наблюдаемые в наших экспериментах спектры кобальтитов аналогичны ранее изученным спектрам сложных оксидов LaCoO₃ [15, 16] и LiCoO₂ [14, 17], также содержащих низкоспиновые катионы Co³⁺ в искаженном октаэдрическом кислородном окружении. Кроме того, полученный в работе [17] профиль спектра для Co $2p$ -электронов с учетом многоэлектронного возбуждения в октаэдрическом кластере Co³⁺O₆ хорошо согласуется со спектрами ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O₃ и ScCoO₃, включая асимметрию линий и shake up-сателлит (рис. 3а). Данный результат свидетельствует о том, что, несмотря на разный состав и структуру рассматриваемых кобальтитов, валентное состояние содержащихся в них низкоспиновых катионов Co³⁺ определяется главным образом спецификой локальной структуры кластеров CoO₆, имеющей в этих оксидах схожий характер.

Линии Co $2p$ -электронов для образцов ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O₃ и ScCoO₃ явно асимметричны (рис. 3а). После выделения симметричной части этих линий со стороны больших энергий связи со сдвигом около 1.7 эВ можно выделить дополнительные линии с интенсивностью $I \approx 16\%$ (рис. 3а). Подобная асимметрия также наблюдается в спектре Sc $2p$ -электронов со сдвигом примерно 1.7 эВ и интенсивностью около 14% (рис. 4а). Важно подчеркнуть, что возможность неравномерной зарядки образца, способной вызывать подобную асимметрию линий, учитывалась нами при обработке спектров. Поэтому можно предположить,

Таблица. Энергии связи электронов $E_b^{(1)}$ [эВ] и сечения фотоионизации σ [кбн/атом]

| Co, Sc nl_j O nl_j | ScCo _{0.95} Fe _{0.05} O ₃ | ScCoO ₃ | BiCoO ₃ ¹⁾ | CoO ²⁾ Sc ₂ O ₃ ²⁾ | Co _{met} ³⁾ Sc _{met} ³⁾ | Co _{theor} ⁴⁾ Sc _{theor} ⁴⁾ | $\sigma^{5)}$ |
|---|--|-----------------------------------|---|---|--|--|--|
| Co 4s Co 3d _{5/2} Co 3d _{3/2} | 1.4 (1.1) ⁶⁾ | 1.4 (1.1) ⁶⁾ | 1.7 (1.3) ⁶⁾ | 1.7 (2.2) | 0.4 (3.7) | -7.59 -2.62 -1.96 | 0.72 0.51 ⁷⁾ 0.52 ⁷⁾ |
| Co 3p | 61.0 (3.2) 63.5 10.3; 23 %s | 61.0 (3.4) 63.5 10.5; 15 %s | 60.8 (3.6) 63.5 10.5; 5 %s | 61.0 (3.8) 10.5; 17 %s | 58.9 (3.3) 10.4; 6 % | 58.80 64.28 | 17.2 8.94 |
| Co 3s | 102.7 (3.2) 10.4; 13 %s | 102.6 (3.4) 10.1; 13 %s | 102.3 (3.5) 107.0 (4.3) 10.0; 30 %s | 102.6 (4.5) 107.8 (4.5) 10.0; 11 %s | 100.7 (3.1) 105.2 (5.0) 10.2; 13 %s | 103.74 | 11.10 |
| Co 2p _{3/2} | 780.2 (2.1) 10.2; 8 %s | 780.0 (2.4) 10.2; 7 %s | 780.2 (3.1) 5.8; 31 %s 10.0; 13 %s | 780.4 (3.8) 6.5; 35 %s 10.0; 8 %s | 777.9 (1.6) 10.0; 8 %s | 777.90 | 171 |
| Co 2p _{1/2} | 795.3 (2.3) 10.2; 25 %s | 795.0 (2.9) 10.2; 26 %s | 795.3 (3.6) | 795.6 (4.0) | 792.9 (3.1) | 794.03 | 88.4 |
| Co 2s | 927.3 (7.0) | 927.4 (6.9) | — | 928.1 | 924.9 (10.6) | 927.05 | 66.8 |
| Sc 4s Sc 3d _{3/2} | — | — | — | — | — | -5.61 -3.92 | 0.43 0.06 ⁷⁾ |
| Sc 3p _{3/2} Sc 3p _{1/2} | 30.6 (1.8) 11.7; 8 %s | 30.7 (2.2) 11.5; 9 %s | | 31.5 (1.9) 11.8; 17 %s | 28.6 | 27.68 29.44 | 5.81 2.99 |
| Sc 3s | 52.5 (2.7) | 52.4 (2.7) | | 53.4 (2.7) 11.7; 20 %s | 51.4 | 55.69 | 5.58 |
| Sc 2p _{3/2} | 400.9 (1.4) 11.4; 12 %s | 400.8 (1.4) 11.2; 17 %s | | 401.9 (1.5) 11.5; 27 %s | 399.0 | 399.0 | 57.0 |
| Sc 2p _{1/2} | 405.4 (1.5) 11.4; 22 %s | 405.2 (1.7) 11.4; 20 %s | | 406.5 (1.7) 11.5; 30 %s | 403.9 | 403.91 | 29.4 |
| Sc 2s | 500.2 (4.0) 11.5; 28 %s | 500.3 (4.0) 11.4; 26 %s | | 501.0 (3.7) 11.8; 30 %s | 498.3 | 499.2 | 39.9 |
| O 2p ⁸⁾ | 3.5 (6.4) | 3.5 (5.9) | 3.3 (6.3) | 6.0 6.0 (3.5) | | | 0.07 ⁷⁾ |
| O 2s ⁸⁾ | 21.2 (2.7) | 21.1 (3.3) | 21.4 (3.5) | 22.1 21.9 (4.2) | | | 1.91 |
| O 1s ⁸⁾ | 529.4 (1.1) | 529.3 (1.1) | 529.4 (1.1) | 530.0 (1.4) 530.1 (1.5) | | | 40.0 |

Примечания к таблице.

- 1) Данные для соединений приведены относительно энергии связи $C\ 1s$ -электронов $E_b(C\ 1s) = 285.0$ эВ. Для $BiCoO_3$ величины $E_b(Bi)$ [эВ] равны 25.6 (1.2) $Bi\ 5d_{5/2}$ и 28.5 (1.5) $Bi\ 5d_{3/2}$; 94.4 (6.4) $Bi\ 5p_{3/2}$ и 121.0 (5.7) $Bi\ 5p_{1/2}$; 158.4 (1.2) $Bi\ 4f_{7/2}$ и 163.8 (1.2) $Bi\ 4f_{5/2}$.
- 2) Данные получены на спектрометре HP 5950A.
- 3) Данные для Co приведены из работы [11], а для Sc — с учетом данных работы [6].
- 4) Результаты расчета для Co [12] уменьшены на 15.27 эВ так, чтобы $E_b(Co\ 2p_{3/2}) = 777.9$ эВ, а для Sc уменьшены на 11.08 эВ так, чтобы $E_b(Sc\ 2p_{3/2}) = 399.0$ эВ.
- 5) Сечения фотоионизации σ (кбн/атом) приведены для энергии возбуждения 1486.6 эВ из работы [13].
- 6) В скобках приведены величины полуширин линий по отношению к $\Gamma(C\ 1s) = 1.3$ эВ.
- 7) Величины σ (кбн/атом) приведены для одного из $Co\ 3d$ -, $Sc\ 3d$ - или $O\ 2p$ -электронов [13].
- 8) Величины приведены сначала для CoO и затем для Sc_2O_3 .

что наблюдаемая асимметрия связана с присутствием дополнительной структуры, относящейся к небольшой части катионов Co^{3+} и Sc^{3+} , которые занимают «внеструктурные» (дефектные) позиции. Образование таких позиций было зафиксировано с помощью магнитных [1] и мессбауэровских [1, 4] измерений кобальтитов $ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ и $ScCoO_3$, что свидетельствует о частичной «инверсии» положений близких по размеру катионов Sc^{3+} и M^{3+} ($M = Co, Fe$). На основании обнаруженной в наших спектрах дополнительной структуры, способной вызывать асимметрию линии $Co\ 2p$ -электронов, не представляется возможным оценить процентное содержание подобных примесных катионов кобальта и скандия в исследуемых оксидах.

Спектр $Co\ 3s$ -электронов кобальтита $ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ состоит из одиночной линии при $E_b = 102.7$ эВ шириной $\Gamma = 3.2$ эВ. Эта линия соответствует низкоспиновому состоянию Co^{3+} , а также shake up-спутнику с $\Delta E_{sat} = 10.4$ эВ и интенсивностью $I_{sat} = 13\%$ (рис. 5а). Максимум ($I \approx 27\%$) со стороны больших энергий на расстоянии 3.5 эВ ($E_b = 106.2$ эВ) от основной линии может быть соотнесен с парамагнитными катионами Co^{3+} (${}^6D: t_{2g}^4 e_g^2, S = 2$), замещающими скандий в позициях с высоким координационным числом [1–4]. Другой максимум на расстоянии 6.4 эВ ($E_b = 109.1$ эВ) от основного пика обусловлен или динамическим эффектом, или присутствием катионов кобальта в высокоспиновом состоянии. Кроме того, со стороны больших энергий связи от основной линии с $\Delta E_{sat} = 10.4$ эВ ($E_b = 113.1$ эВ) присутствует shake up-спутник. Аналогичная структура наблюдается в спектре $Co\ 3s$ -электронов не замещенного железом образца $ScCoO_3$ (рис. 5б).

Спектр $Co\ 3p$ -электронов $ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ состоит из асимметричной уширенной ($\Gamma = 3.2$ эВ)

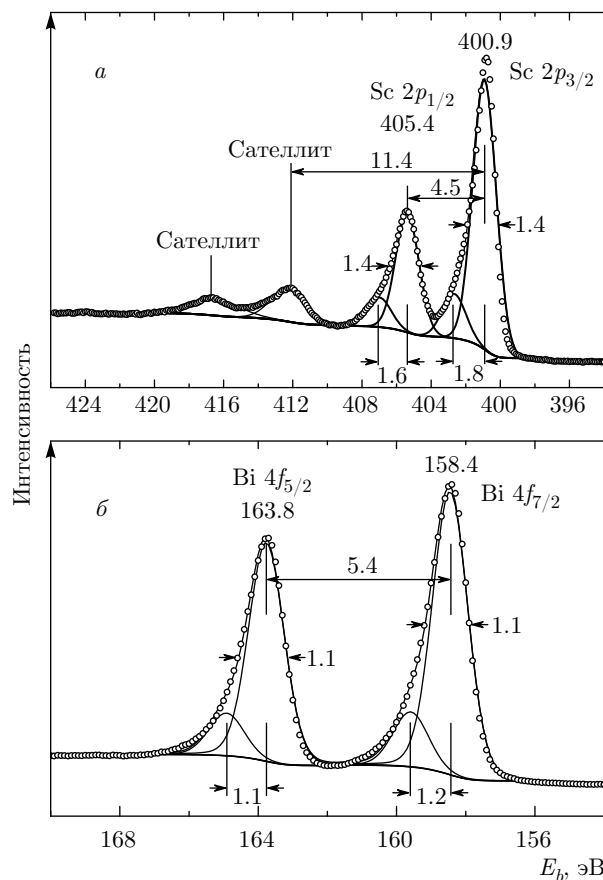


Рис. 4. Спектры РФЭС: а — $Sc\ 2p$ -электронов $ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O_3$; б — $Bi\ 4f$ -электронов $BiCoO_3$

линии, со стороны большей энергии связи от которой при $\Delta E_{sat} = 10.3$ эВ наблюдается shake up-спутник с интенсивностью $I_{sat} \approx 23\%$. Несмотря на то что теоретическое значение спин-орбитального расщепления для $Co\ 3p$ -электронов равно $\Delta E_{st}^{theor}(Co\ 3p) = 5.46$ эВ [12], в спектрах РФЭС со-

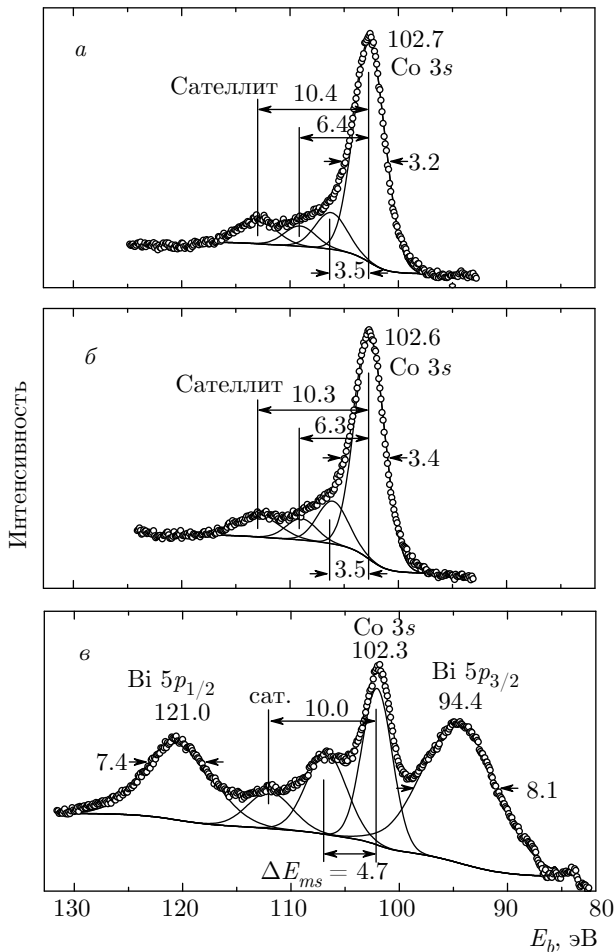


Рис. 5. Спектры РФЭС Co 3s-электронов: а — ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O₃; б — ScCoO₃; в — BiCoO₃

единений кобальта не удается наблюдать характерного дублета для Co 3p_{3/2}- и Co 3p_{1/2}-электронов (см. таблицу и рис. 6). Со стороны меньших энергий от линии Co 3p-электронов при E_b ≈ 52.5 эВ наблюдается синглетная линия Sc 3s-электронов. Ширина этой линии равна Γ(Sc 3s) = 2.7 эВ, что согласуется с соответствующей величиной для оксида Sc₂O₃ (см. таблицу), содержащего диамагнитные катионы Sc³⁺, линия от которых не уширена за счет мультиплетного расщепления. Сателлит от Sc 3s-электронов накладывается на линию при 63.5 эВ спектра Co 3p-электронов. Слабоинтенсивная линия в спектре ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O₃ при E_b ≈ 55.9 эВ может быть отнесена к Fe 3p-электронам высокоспиновых катионов Fe³⁺ (⁶A_{1g}, S = 5/2).

3.2. BiCoO₃

Спектры Co 2p-электронов в кобальтите BiCoO₃ (см. рис. 3б), содержащем катионы Co³⁺ исключительно в высокоспиновом состоянии t_{2g}⁴e_g²

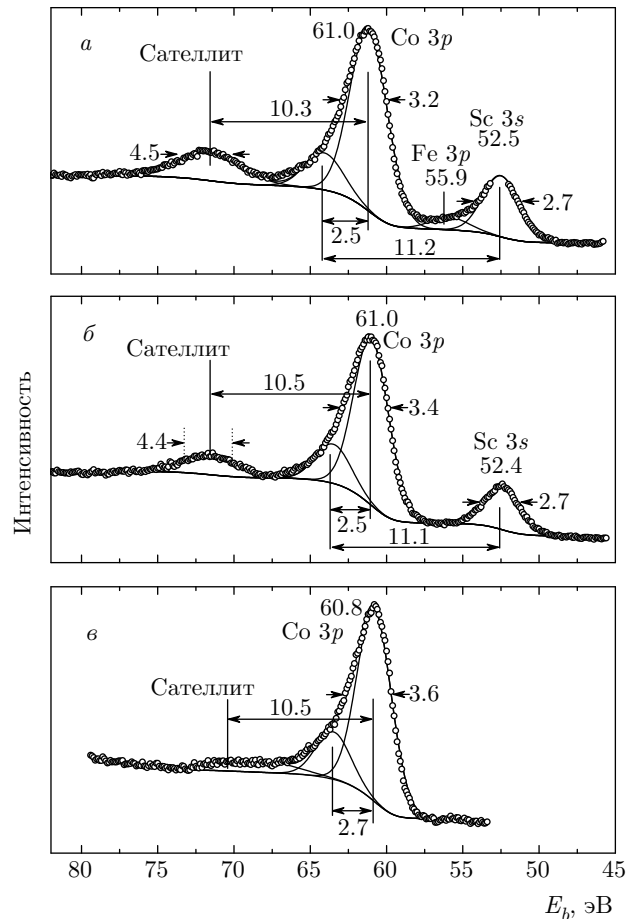


Рис. 6. Спектры РФЭС Co 3p-электронов: а — ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O₃; б — ScCoO₃; в — BiCoO₃

(⁵T_{1g}), существенно отличаются от соответствующих спектров диамагнитных соединений ScCoO₃ и ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O₃. Основные линии дублета Co 2p-электронов BiCoO₃ существенно уширяются, а со стороны больших энергий от основных линий возникают интенсивные сателлиты. Уширение линий связано с мультиплетным расщеплением, обусловленным неспаренными электронами катионов высокоспиновых Co³⁺ [6–8]. Общая интенсивность таких сателлитов для линии Co 2p_{3/2}-электронов равна I_{sat} ≈ 44% (см. таблицу). Сателлит при ΔE_{sat} ≈ 10 эВ можно отнести к внутриатомным shake up-сателлитам, а при ΔE_{sat} ≈ 5.8 эВ — к shake up-сателлитам, связанным с зарядовым переносом Co³⁺ ← O²⁻ в процессе фотоэмиссии внутреннего электрона [6–8].

Энергии связи электронов катионов Bi³⁺ равны 25.6 (1.2) Bi 5d_{5/2} и 28.5 (1.5) Bi 5d_{3/2} (см. рис. 2е); 94.4 (8.1) Bi 5p_{3/2} и 121.0 (7.4) Bi 5p_{1/2} (см. рис. 5е); 158.4 (1.2) Bi 4f_{7/2} и 163.8 (1.2) Bi 4f_{5/2} эВ (см. рис. 4б); в скобках приведены полуширины линий.

Отметим, что наблюдаемый спектр валентных Co $3d$ -электронов существенно усложняется из-за мультиплетного расщепления (см. рис. 2б).

Спектр Co $3p$ -электронов для BiCoO_3 в малой степени отличается от соответствующих спектров $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ и ScCoO_3 (см. рис. 6а,б). В то же время сателлиты спектров для Co $3p$ -электронов имеют другую структуру (см. рис. 6в).

В спектре Co $3s$ -электронов наблюдается значительное расщепление основной линии с энергией $\Delta E_{ms} = 4.7$ эВ, а на расстоянии $\Delta E_{sat} \approx 10.0$ эВ от нее присутствует сателлит (см. рис. 5в), обусловленный мультиплетным расщеплением [14, 18, 19].

3.3. Травление поверхности образца ScCoO_3

После травления поверхности образца ScCoO_3 катионами Ag^+ в течение 20 с линии в спектре валентных электронов уширяются, а интенсивность линии Co $3d$ -электронов при $E_b \approx 1.4$ эВ становится сравнимой с интенсивностью соответствующей линии в спектре BiCoO_3 (см. рис. 2б). Подобные изменения могут быть связаны с переходом части катионов кобальта в высокоспиновое состояние.

Аналогичное уширение после травления поверхности образца претерпевают линии спектра Co $2p$ -электронов. Помимо этого, в спектре Co $2p$ -электронов появляются интенсивные shake up-сателлиты при $\Delta E_{sat} = 6.0$ эВ, а сама структура спектра становится похожей на соответствующую структуру для BiCoO_3 (см. рис. 3б).

Травление поверхности образца ScCoO_3 также приводит к существенному изменению структуры спектров, относящихся к Co $3p$ - и Co $3s$ -электронам. Линия Co $3p$ -электронов уширяется до 3.6 эВ, появляется также небольшой максимум при 65.3 эВ, а интенсивность сателлита уменьшается до 3%. Возникающая при этом структура спектра Co $3p$ -электронов становится очень похожей на соответствующую структуру спектра BiCoO_3 (см. рис. 6в), что также подтверждает образование катионов кобальта с неспаренными Co $3d$ -электронами. Возможно, при травлении поверхности происходит десорбция кислорода и как следствие восстановление части катионов кобальта с образованием высокоспиновых катионов Co^{2+} ($3d^7$).

В спектре Co $3s$ -электронов вместо двух максимумов на расстоянии 3.5 и 6.4 эВ со стороны больших энергий связи от основной линии наблюдается одна интенсивная линия на расстоянии примерно 4.4 эВ, в результате чего спектр приобретает очень схожую структуру со спектром Co $3s$ -электронов BiCoO_3 (см. рис. 5в). Важно отметить, что линии

Sc $3s$ -электронов диамагнитных катионов Sc^{3+} не претерпевают после травления видимых изменений. Это еще раз подтверждает тот факт, что линии на расстояниях примерно 3.5 и 6.3 эВ в спектрах Co $3s$ -электронов ScCoO_3 и $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ связаны с парамагнитными примесями, а не только с динамическим эффектом. Травление ионами Ag^+ поверхности образца BiCoO_3 приводит лишь к некоторому сужению линий Co $3s$ -электронов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом РФЭС впервые изучены изоструктурные кобальтиты $\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-(3/2)y}$ ($x = 0, 0.05; y = 0.05$) и BiCoO_3 . Определены энергии связи Co $2p$ -, $3s$ -, $3p$ -, Fe $3p$ -электронов и Bi $5p$ -, $4f$ -, $5d$ -электронов, а также проведен детальный анализ структуры спектров. Установлено, что кобальтиты ScCoO_3 и $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ имеют очень схожие структуры спектров, в которых интенсивности линий вблизи уровня Ферми (1.4–2.7 эВ) соответствуют электронной заселенности $n_{3d} \approx 6$ для формально трехвалентных ионов Co^{3+} (d^6). Это согласуется с предположением о том, что введение небольшого количества атомов Fe в матрицу ScCoO_3 не оказывает значительного влияния на ее электронное строение.

Ранее [20] при изучении кобальтитов GdCoO_3 и $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.85}$ методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES) для K -края поглощения Co не наблюдали его смещения при добавлении стронция. На основании этого авторы заключили, что степень окисления Co^{3+} не изменяется при добавлении стронция. С этим согласуются результаты настоящей работы, из которых следует, что энергии связи внутренних электронов кобальта слабо изменяются при переходе от ScCoO_3 к $\text{Sc}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{CoO}_3$. Отсутствие в РФЭС-спектрах обоих кобальтитов высокоинтенсивных shake up-сателлитов, а также отсутствие расщепления линии для Co $3s$ -электронов подтверждают, что подавляющая часть катионов Co^{3+} в этих соединениях находится в низкоспиновом состоянии $t_{2g}^6 e_g^0$ ($^1A_{1g}$). В то же время сравнительный анализ структуры РФЭС-спектров кобальтитов скандия со спектрами кобальтита BiCoO_3 , в котором все катионы Co^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии $t_{2g}^4 e_g^2$ ($^5T_{1g}$), показал, что примерно 27% катионов кобальта в ScCoO_3 и $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ также находится в высокоспиновом состоянии. Данный результат может быть связан с частичной инверсией Co^{3+} в позиции катионов Sc^{3+} с высоким координационным числом.

Установлено, что травление поверхности образца ScCoO_3 приводит к существенному изменению структуры спектров, относящихся к Co $3p$ - и Co $3s$ -электронам. Возникающая при этом структура спектра Co $3p$ -электронов становится очень похожей на соответствующую структуру спектра BiCoO_3 , что может быть связано с образованием катионов кобальта с неспаренными Co $3d$ -электронами.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-01065), а также с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета им. М. В. Ломоносова.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Yi, I. A. Presniakov, A. V. Sobolev et al., *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16**, 024801 (2015).
2. K. Fujita, T. Kawamoto, I. Yamada et al., *Chem. Mater.* **28**, 6644 (2016).
3. K. Fujita, T. Kawamoto, I. Yamada et al., *Inorg Chem.* **56**, 11113 (2017).
4. Я. С. Глазкова, А. В. Соболев, В. И и др., *ЖЭТФ* **153**, 625 (2018).
5. К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальма и др., *Электронная спектроскопия*, Мир, Москва (1971).
6. В. И. Нефедов, *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*, Химия, Москва (1984).
7. В. В. Немошкаленко, В. Г. Алешин, *Электронная спектроскопия кристаллов*, Наукова думка, Киев (1976).
8. Ю. А. Тетерин, А. Ю. Тетерин, *Успехи химии* **71**, 403 (2002).
9. A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama et al., *Chem. Mater.* **18**, 798 (2006).
10. D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
11. J. C. Fuggle and N. Martensson, *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **21**, 275 (1980).
12. K. N. Huang, M. Aojogi, M. N. Chen et al., *Atom. Data Nucl. Data Tables* **18**, 243 (1976).
13. M. Band, Y. I. Kharitonov, and M. B. Trzhaskovskaya, *Atom. Data Nucl. Data Tables* **23**, 443 (1979).
14. В. Р. Галахов, В. В. Карелина, Д. Г. Келлерман и др., *ФТТ* **44**, 257 (2002).
15. T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori et al., *Phys. Rev. B* **55**, 4257 (1997).
16. T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori et al., *Phys. Rev. B* **56**, 1290 (1997).
17. В. В. Месилов, В. Р. Галахов, Б. А. Гижевский и др., *ФТТ* **55**, 866 (2013).
18. M. Hassel and H.-J. Freund, *Surf. Sci. Spectra* **4**, 273 (1998).
19. J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **45**, 405 (1934).
20. М. С. Платунов, В. А. Дудников, Ю. С. Орлов и др., *Письма в ЖЭТФ* **103**, 214 (2016).