

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

Ю. А. Тетерин<sup>a,b</sup>, А. В. Соболев<sup>a\*</sup>, А. А. Белик<sup>c</sup>, Я. С. Глазкова<sup>a\*\*</sup>, К. И. Маслаков<sup>a</sup>,  
 В. Г. Яржемский<sup>b,d,e</sup>, А. Ю. Тетерин<sup>b</sup>, К. Е. Иванов<sup>b</sup>, И. А. Пресняков<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова  
 199991, Москва, Россия

<sup>b</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
 123182, Москва, Россия

<sup>c</sup> Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science (NIMS)  
 305-0044, Tsukuba, Ibaraki, Japan

<sup>d</sup> Институт общей и неорганической химии Российской академии наук им. Н. С. Курнакова  
 119991, Москва, Россия

<sup>e</sup> 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  $\text{Co}^{3+}$  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  $\text{BiCoO}_3$ . 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  $\text{ACoO}_3$  ( $A = \text{Sc}, \text{In}$ ), содержащих близкие по размеру катионы  $\text{A}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ , приводит к стабилизации небольшой части катионов  $\text{Co}^{3+}$  в позициях  $\text{A}^{3+}$  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  $\text{Co}^{3+}$  более круп-

ных катионов  $\text{Sc}^{3+}$ , также происходит стабилизация части катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в подрешетке скандия. Однако, в отличие от катионов  $\text{Co}^{3+}$ , все катионы железа стабилизируются исключительно в высокоспиновом состоянии. На основании магнитных измерений было сделано предположение, что катионы  $\text{Co}^{3+}$  в позициях с высоким координационным числом могут переходить в высокоспиновое состояние, в то время как октаэдрически координированные катионы ( $\text{Co}^{3+}\text{O}_6$ ), как и в случае перовскитов  $\text{RCO}_3$  ( $R$  — 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  $\text{A}^{3+}$  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  $\text{BiCoO}_3$ , в котором, согласно ранее полученным данным магнитных измерений [9], все ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в высокоспиновом состоянии. На основании проведенных нами исследований установлено, что большая часть катионов  $\text{Co}^{3+}$  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  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (99.9%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (99.9%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.999%), а также перхлората  $\text{KClO}_4$ , 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  $\text{BiCoO}_3$  использовали смесь оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{KClO}_4$ .

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  $\text{KClO}_4$  хлорид  $\text{KCl}$  удаляли дистиллированной водой. Рентгенофазовый анализ показал отсутствие примесей, в том числе  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , что позволяет приписать исследуемым в настоящей работе образцам следующие формулы:  $\text{Sc}_{0.9}\text{CoO}_{2.85}$ ,  $\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.85}$  и  $\text{BiCoO}_3$ . Далее в тексте будем использовать условные формулы  $\text{ScCoO}_3$  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  $\text{AlK}_\alpha$  (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-

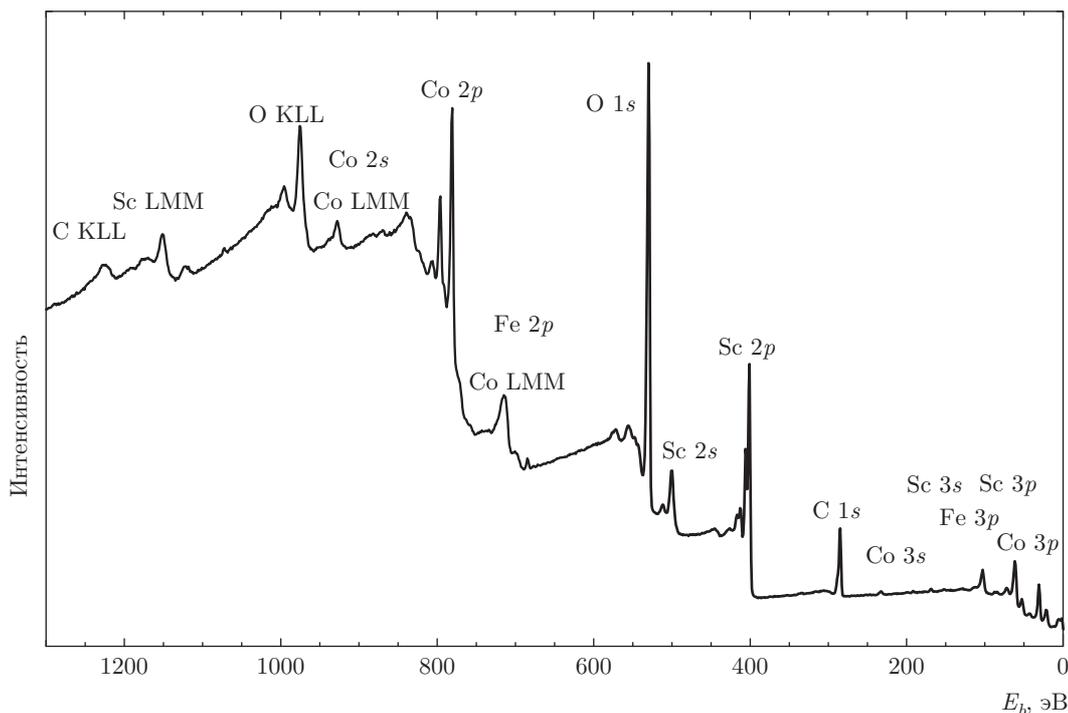


Рис. 1. Обзорный спектр РФЭС  $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$

стый слой образца, что исключало появление в спектрах линий материала подложки. Образцы  $\text{ScCoO}_3$  и  $\text{BiCoO}_3$  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  $\text{Ar}^+$  (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  $\text{ScCoO}_3$  и  $\text{BiCoO}_3$ .

Величины энергий связи электронов  $E_b$  [эВ] приведены относительно энергии  $\text{C } 1s$ -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  $\text{C } 1s$ -электронов насыщенных углеводородов  $E_b(\text{C } 1s) = 284.1 \text{ эВ}$ . Эти значения учитывались при сравнении полученных результатов с данны-

ми других авторов. Ошибка при измерении величин энергий связи электронов и ширины линий равна  $\pm 0.1 \text{ эВ}$ , сателлитов —  $\pm 0.2 \text{ эВ}$ , а при измерении относительных интенсивностей составляет  $\pm 10\%$ . Величины ширины  $\Gamma$  [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

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

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 ( $\text{C } 1s$ ); 2.81 ( $\text{O } 1s$ ); 0.12 ( $\text{O } 2s$ ); 6.74 ( $\text{Sc } 2p$ ); 1.84 ( $\text{Sc } 2s$ ); 0.37 ( $\text{Sc } 3s$ ); 0.81 ( $\text{Sc } 3p$ ); 12.91 ( $\text{Co } 2p$ ); 2.27 ( $\text{Co } 2s$ ); 0.71 ( $\text{Co } 3s$ ); 1.61 ( $\text{Co } 3p$ ); 10.64 ( $\text{Fe } 2p$ ); 2.17 ( $\text{Fe } 2s$ ); 0.80 ( $\text{Fe } 3s$ ); 1.33 ( $\text{Fe } 3p$ ); 32.88 ( $\text{Bi } 4f$ ). Результаты количественного элементного анализа

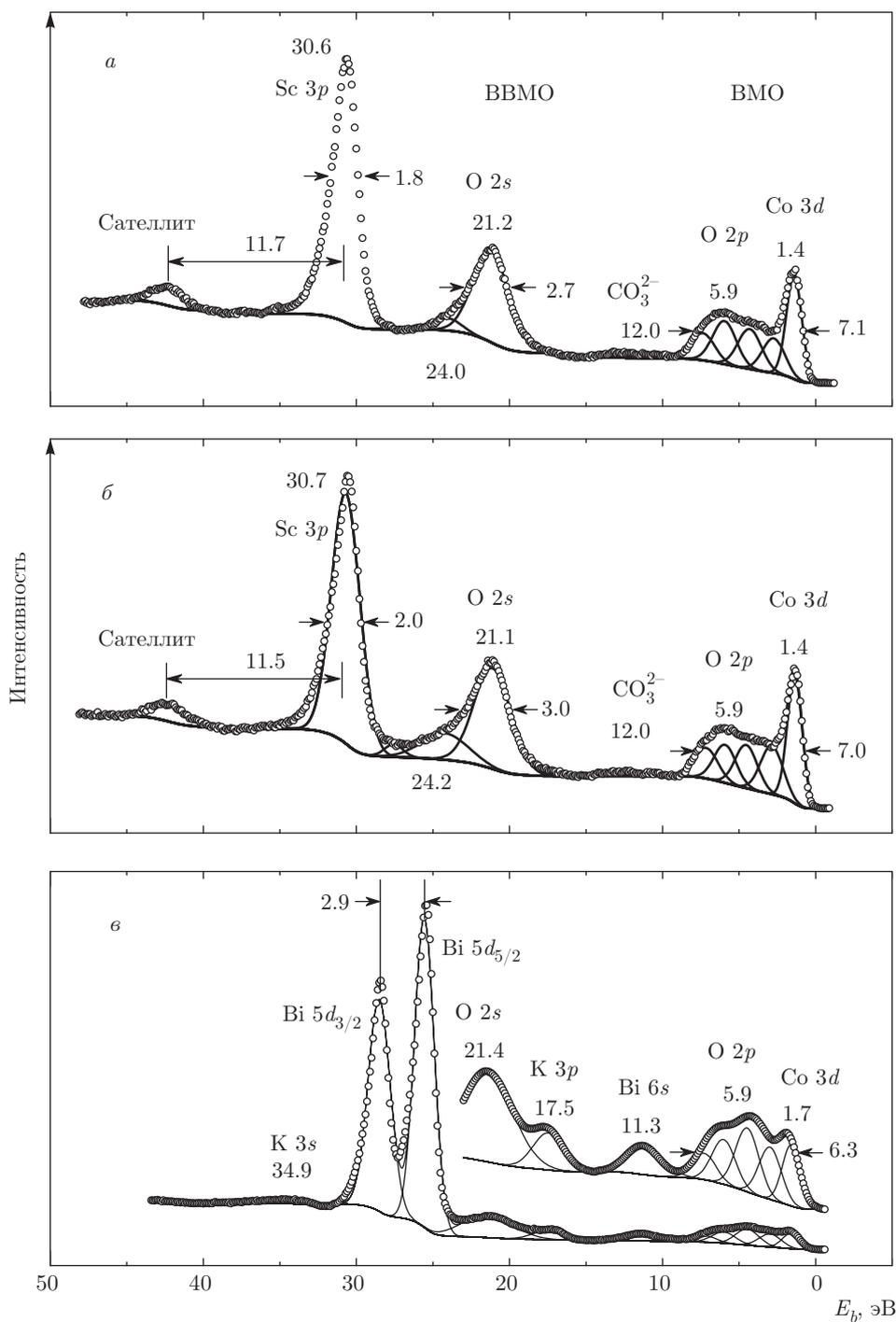


Рис. 2. Спектры РФЭС низкоэнергетических электронов: а — ScCo<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>; б — ScCoO<sub>3</sub>; в — BiCoO<sub>3</sub>

в пределах ошибки измерения согласуются со стехиометрическими катионными составами кобальтитов Sc<sub>0.9</sub>CoO<sub>2.85</sub>, Sc<sub>0.9</sub>Co<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>2.85</sub> и BiCoO<sub>3</sub>. Из оценки результатов анализа, выполненного на основании интенсивностей линий Co 3p- и Fe 3p-электро-

нов, найдено, что допированный железом кобальтит ScCo<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> содержит 95% Co и 5% Fe. Элементный химический анализ всех исследуемых образцов показал отсутствие примесей других металлов (не более 0.01 ат. %).

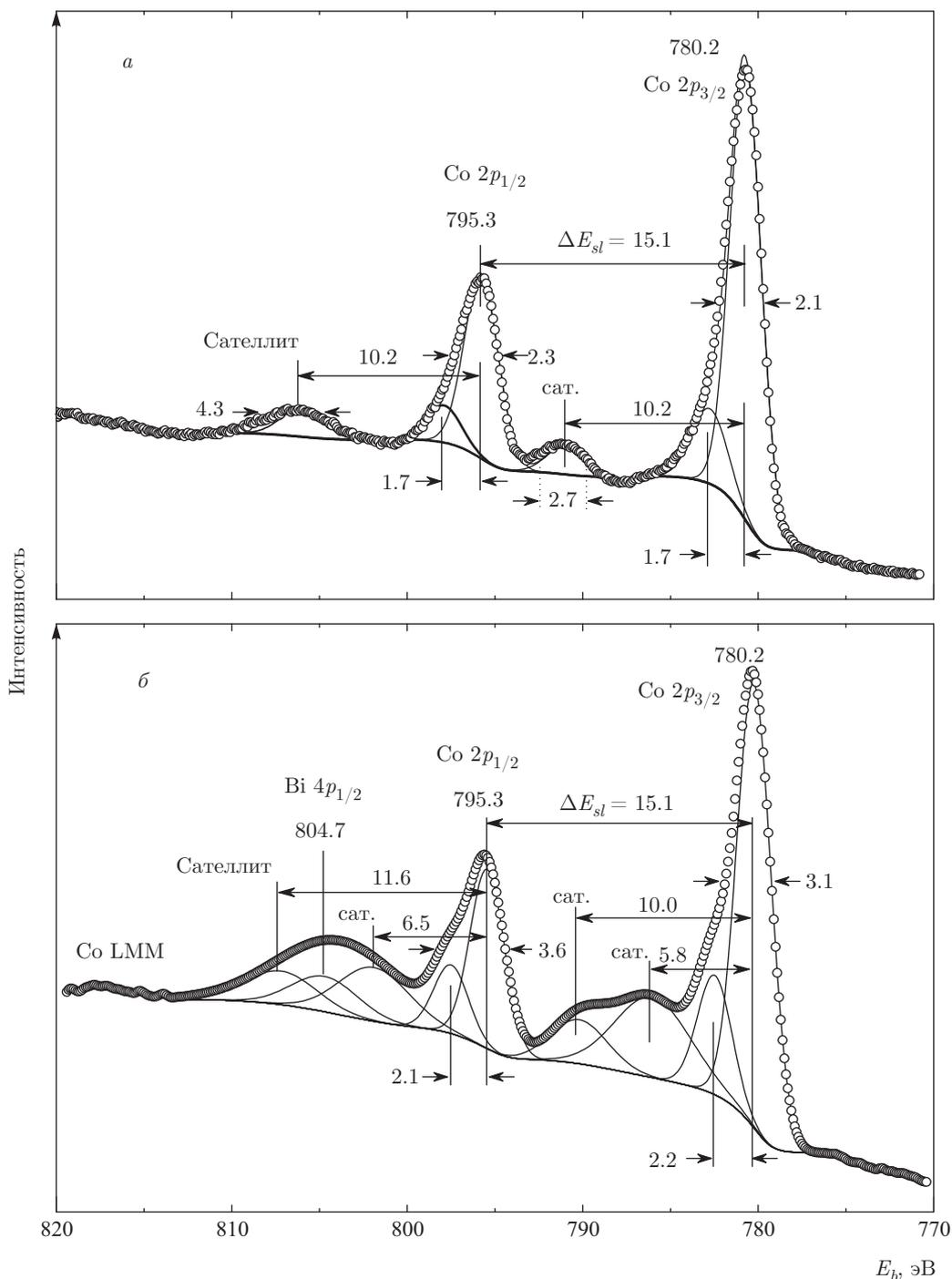


Рис. 3. Спектры РФЭС Co 2p-электронов: а — ScCo<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>; б — BiCoO<sub>3</sub>

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. ScCo<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> и ScCoO<sub>3</sub>

В обзорном спектре ScCo<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> (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  $Fe^{3+}$  ( $S = 5/2$ ).

В низкоэнергетической области спектра РФЭС образца  $ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  при  $E_b(Sc\ 3d) = 1.4$  эВ наблюдается линия с шириной  $\Gamma(Sc\ 3d) = 1.1$  эВ (рис. 2а), соответствующая локализованным Co  $3d$ -электронам катионов  $Co^{3+}$  (таблица). Аналогичная линия наблюдалась ранее в рентгеновских эмиссионных спектрах Co  $L_\alpha$  (Co  $2p_{3/2} \leftarrow Co\ 3d$ ) и O  $K_\alpha$  (O  $1s \leftarrow O\ 2p$ ) кобальтита  $LiCoO_2$  [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)  $ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  (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  $CO_3^{2-}$ , 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  $\Delta E \approx 15$ –35 эВ. Данный диапазон включает в себя также  $3p$ -электроны катионов  $Sc^{3+}$  при  $E_b(Sc\ 3p) = 30.6$  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  $ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  практически не отличается от соответствующего спектра недопированного железом кобальтита  $ScCoO_3$  (рис. 2б), в котором октаэдрически координированные катионы  $Co^{3+}$  ( $^1A_{1g}; t_{2g}^6 e_g^0$ ) 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  $ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  и  $ScCoO_3$ . 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  $Co^{3+}$  ( $d^6$ ). 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  $ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ .

Спектр внутренних Co  $2p$ -электронов в  $ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  содержит дублет, связанный со спин-орбитальным расщеплением. Его энергия  $\Delta E_{sl}(Co\ 2p) = 15.1$  эВ. Энергия связи Co  $2p_{3/2}$ -электронов равна  $E_b(Co\ 2p_{3/2}) = 780.2$  эВ, а ширина линии составляет  $\Gamma(Co\ 2p_{3/2}) = 2.1$  эВ (рис. 3а). Со стороны больших энергий от линии Co  $2p_{3/2}$ -электронов находится малоинтенсивный ( $I_{sat} = 8\%$ ) сателлит при  $\Delta E_{sat1}(Co\ 2p_{3/2}) = 10.2$  эВ. Подобный сателлит наблюдается и со стороны больших энергий от линии Co  $2p_{1/2}$ -электронов с  $\Delta E_{sat2}(Co\ 2p_{1/2}) = 10.2$  эВ с интенсивностью  $I_{sat} = 25\%$ . Схожую структуру имеет спектр Co  $2p$ -электронов для  $ScCoO_3$  (см. таблицу). Важно также отметить, что наблюдаемые в наших экспериментах спектры кобальтитов аналогичны ранее изученным спектрам сложных оксидов  $LaCoO_3$  [15, 16] и  $LiCoO_2$  [14, 17], также содержащих низкоспиновые катионы  $Co^{3+}$  в искаженном октаэдрическом кислородном окружении. Кроме того, полученный в работе [17] профиль спектра для Co  $2p$ -электронов с учетом многоэлектронного возбуждения в октаэдрическом кластере  $Co^{3+}O_6$  хорошо согласуется со спектрами  $ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  и  $ScCoO_3$ , 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  $Co^{3+}$  определяется главным образом спецификой локальной структуры кластеров  $CoO_6$ , имеющей в этих оксидах схожий характер.

Линии Co  $2p$ -электронов для образцов  $ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O_3$  и  $ScCoO_3$  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  $\sigma$  [кбн/атом]

Co, Sc $nl_j$ O $nl_j$	ScCo <sub>0.95</sub> Fe <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	ScCoO <sub>3</sub>	BiCoO <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	CoO <sup>2)</sup> Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	Co <sub>met</sub> <sup>3)</sup> Sc <sub>met</sub> <sup>3)</sup>	Co <sub>theor</sub> <sup>4)</sup> Sc <sub>theor</sub> <sup>4)</sup>	$\sigma^{5)}$
Co 4s Co 3d <sub>5/2</sub> Co 3d <sub>3/2</sub>	1.4 (1.1) <sup>6)</sup>	1.4 (1.1) <sup>6)</sup>	1.7 (1.3) <sup>6)</sup>	1.7 (2.2)	0.4 (3.7)	-7.59 -2.62 -1.96	0.72 0.51 <sup>7)</sup> 0.52 <sup>7)</sup>
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 <sub>3/2</sub>	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 <sub>1/2</sub>	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 <sub>3/2</sub>	—	—	—	—	—	-5.61 -3.92	0.43 0.06 <sup>7)</sup>
Sc 3p <sub>3/2</sub> Sc 3p <sub>1/2</sub>	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 <sub>3/2</sub>	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 <sub>1/2</sub>	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 <sup>8)</sup>	3.5 (6.4)	3.5 (5.9)	3.3 (6.3)	6.0 6.0 (3.5)			0.07 <sup>7)</sup>
O 2s <sup>8)</sup>	21.2 (2.7)	21.1 (3.3)	21.4 (3.5)	22.1 21.9 (4.2)			1.91
O 1s <sup>8)</sup>	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  $\sigma$  (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  $\sigma$  (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)

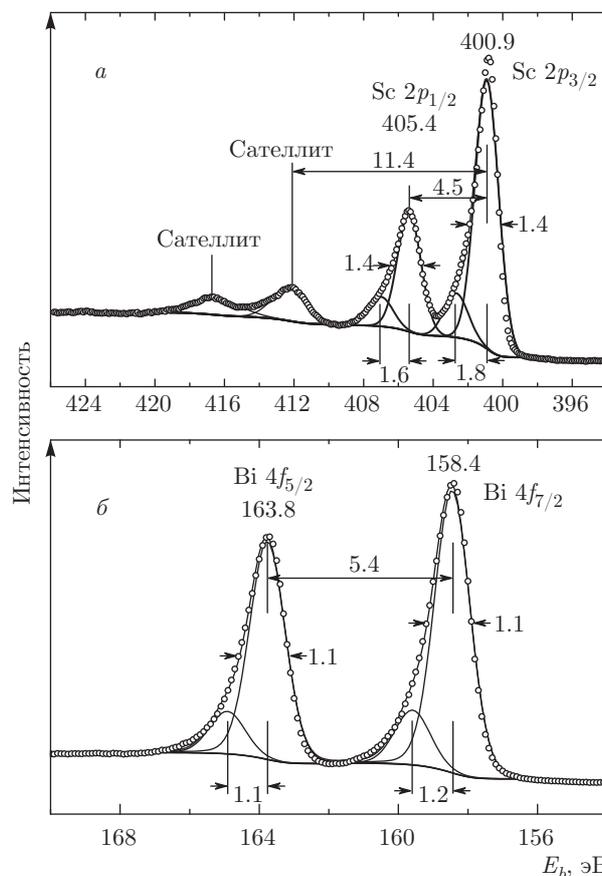


Рис. 4. Спектры РФЭС: а — Sc  $2p$ -электронов  $ScCo_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ ; б — Bi  $4f$ -электронов  $BiCoO_3$

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  $\Delta E_{sl}^{theor}(Co\ 3p) = 5.46$  эВ [12], в спектрах РФЭС со-

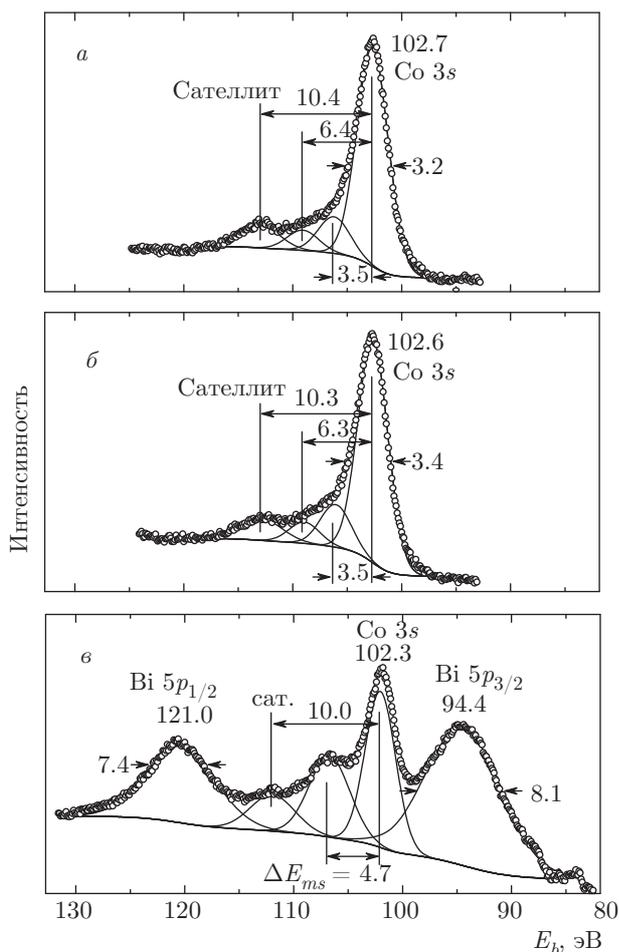


Рис. 5. Спектры РФЭС Co 3s-электронов: а —  $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ ; б —  $\text{ScCoO}_3$ ; в —  $\text{BiCoO}_3$

единений кобальта не удается наблюдать характерного дублета для Co 3 $p_{3/2}$ - и Co 3 $p_{1/2}$ -электронов (см. таблицу и рис. 6). Со стороны меньших энергий от линии Co 3 $p$ -электронов при  $E_b \approx 52.5$  эВ наблюдается синглетная линия Sc 3s-электронов. Ширина этой линии равна  $\Gamma(\text{Sc } 3s) = 2.7$  эВ, что согласуется с соответствующей величиной для оксида  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (см. таблицу), содержащего диамагнитные катионы  $\text{Sc}^{3+}$ , линия от которых не уширена за счет мультиплетного расщепления. Сателлит от Sc 3s-электронов накладывается на линию при 63.5 эВ спектра Co 3 $p$ -электронов. Слабоинтенсивная линия в спектре  $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  при  $E_b \approx 55.9$  эВ может быть отнесена к Fe 3 $p$ -электронам высокоспиновых катионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( ${}^6A_{1g}, S = 5/2$ ).

### 3.2. $\text{BiCoO}_3$

Спектры Co 2 $p$ -электронов в кобальтите  $\text{BiCoO}_3$  (см. рис. 3б), содержащем катионы  $\text{Co}^{3+}$  исключительно в высокоспиновом состоянии  $t_{2g}^4 e_g^2$

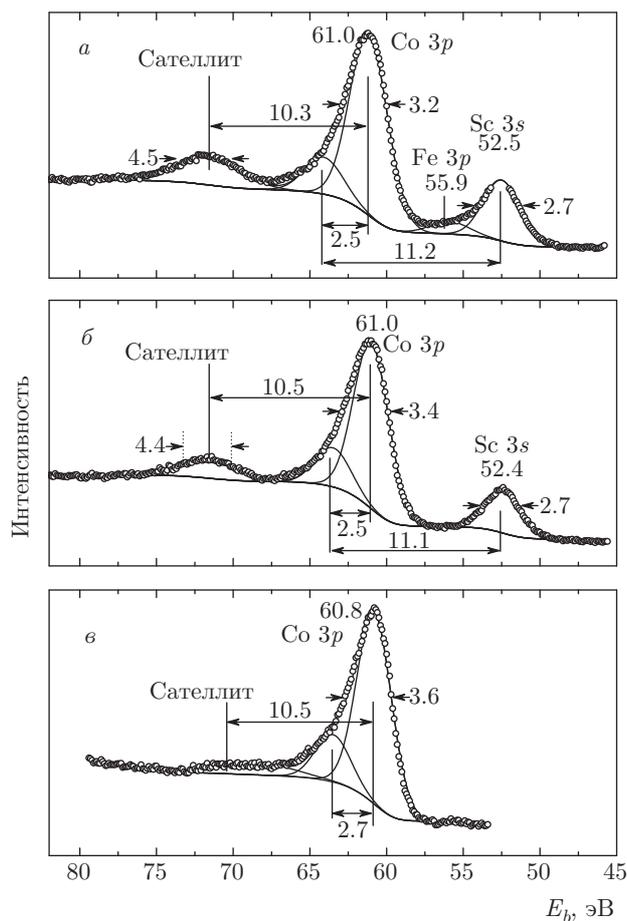


Рис. 6. Спектры РФЭС Co 3p-электронов: а —  $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ ; б —  $\text{ScCoO}_3$ ; в —  $\text{BiCoO}_3$

( ${}^5T_{1g}$ ), существенно отличаются от соответствующих спектров диамагнитных соединений  $\text{ScCoO}_3$  и  $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ . Основные линии дублета Co 2 $p$ -электронов  $\text{BiCoO}_3$  существенно уширяются, а со стороны больших энергий от основных линий возникают интенсивные сателлиты. Уширение линий связано с мультиплетным расщеплением, обусловленным неспаренными электронами катионов высокоспиновых  $\text{Co}^{3+}$  [6–8]. Общая интенсивность таких сателлитов для линии Co 2 $p_{3/2}$ -электронов равна  $I_{sat} \approx 44\%$  (см. таблицу). Сателлит при  $\Delta E_{sat} \approx 10$  эВ можно отнести к внутриатомным shake up-сателлитам, а при  $\Delta E_{sat} \approx 5.8$  эВ — к shake up-сателлитам, связанным с зарядовым переносом  $\text{Co}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$  в процессе фотоэмиссии внутреннего электрона [6–8].

Энергии связи электронов катионов  $\text{Bi}^{3+}$  равны 25.6 (1.2) Bi 5 $d_{5/2}$  и 28.5 (1.5) Bi 5 $d_{3/2}$  (см. рис. 2б); 94.4 (8.1) Bi 5 $p_{3/2}$  и 121.0 (7.4) Bi 5 $p_{1/2}$  (см. рис. 5б); 158.4 (1.2) Bi 4 $f_{7/2}$  и 163.8 (1.2) Bi 4 $f_{5/2}$  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  $\text{BiCoO}_3$  в малой степени отличается от соответствующих спектров  $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{ScCoO}_3$  (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 $\text{ScCoO}_3$

После травления поверхности образца  $\text{ScCoO}_3$  катионами  $\text{Ag}^+$  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  $\text{BiCoO}_3$  (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  $\text{BiCoO}_3$  (см. рис. 3б).

Травление поверхности образца  $\text{ScCoO}_3$  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  $\text{BiCoO}_3$  (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  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ).

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  $\text{BiCoO}_3$  (см. рис. 5в). Важно отметить, что линии

Sc  $3s$ -электронов диамагнитных катионов  $\text{Sc}^{3+}$  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  $\text{ScCoO}_3$  и  $\text{ScCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  связаны с парамагнитными примесями, а не только с динамическим эффектом. Травление ионами  $\text{Ag}^+$  поверхности образца  $\text{BiCoO}_3$  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  $\text{BiCoO}_3$ . 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  $\text{ScCoO}_3$  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  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$ ). Это согласуется с предположением о том, что введение небольшого количества атомов Fe в матрицу  $\text{ScCoO}_3$  не оказывает значительного влияния на ее электронное строение.

Ранее [20] при изучении кобальтитов  $\text{GdCoO}_3$  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  $\text{Co}^{3+}$  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  $\text{ScCoO}_3$  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  $\text{Co}^{3+}$  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  $\text{BiCoO}_3$ , в котором все катионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в высокоспиновом состоянии  $t_{2g}^4 e_g^2$  ( $^5T_{1g}$ ), показал, что примерно 27% катионов кобальта в  $\text{ScCoO}_3$  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  $\text{Co}^{3+}$  в позиции катионов  $\text{Sc}^{3+}$  с высоким координационным числом.

Установлено, что травление поверхности образца  $\text{ScCoO}_3$  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  $\text{BiCoO}_3$ , 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).