

# CuMoO<sub>4</sub> un CuMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> lokālās struktūras un termohromo īpašību pētījumi, izmantojot rentgenabsorbcijas spektroskopiju

Inga Jonāne

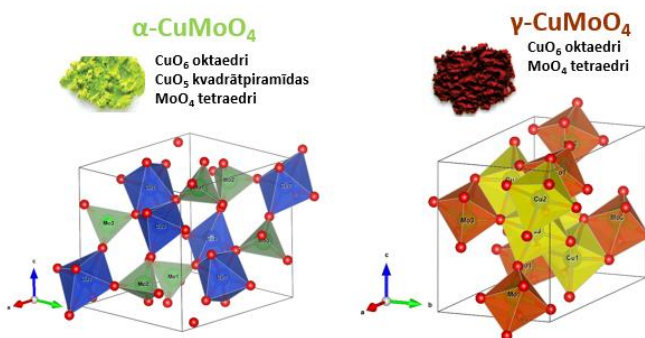
[inga.jonane@cfi.lu.lv](mailto:inga.jonane@cfi.lu.lv) <http://www.dragon.lv/mmost/>

Materiālu morfoloģijas un struktūras pētījumu laboratorija

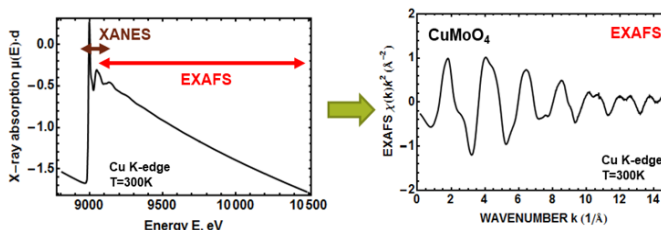
**CuMoO<sub>4</sub>** (vara molibdāts) ir funkcionāls materiāls ar **termohromām** un **pjezohromām** īpašībām. Materiālam novērojama krāsas maiņa no gaiši zaļas uz brūnu (skat. Att.1.) un vairākas fāžu pārejas temperatūras un/vai spiediena ietekmē. Pēdējos gados tas radījis interesi ar savām katalītiskajām īpašībām, tomēr tam ir liels potenciāls temperatūras un spiediena sensoru pielietojumam, kā arī tas varētu tikt izmantots kā viedais neorganiskais pigments. Tā funkcionālās īpašības ir cieši saistītas ar tā strukturālajām īpatnībām.

Šī projekta mērķis bija izpētīt saistību starp CuMoO<sub>4</sub> lokālo struktūru un tā termohromajām īpašībām temperatūru diapazonā no 10K līdz 923K, kā arī izpētīt volframa koncentrācijas ietekmi uz CuMo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>4</sub> struktūru un īpašībām.

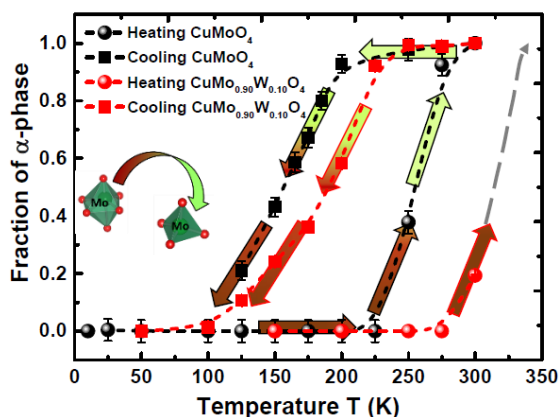
Informāciju par materiāla lokālo struktūru sniedz **rentgenabsorbcijas spektroskopija**, kas bija šī pētījuma pamata eksperimentālā metode. Rentgenabsorbcijas eksperimenti tika veikti sinhrotronā starojuma centros DESY (Vācijā) un ELETTRA (Itālijā). Eksperimentos tika uzņemti rentgenabsorbcijas spektri – absorbcijas koeficienta atkarība no rentgenstarojuma enerģijas. Šos spektrus nosacīti var iedalīt divos reģionos – **XANES** (X-ray Absorption Near Edge Structure) un **EXAFS** (Extended X-ray Absorption Fine Structure)(skat. Att.2.).



Attēls 1.  $\alpha$ -CuMoO<sub>4</sub> un  $\gamma$ -CuMoO<sub>4</sub> paraugi un struktūras modeļi



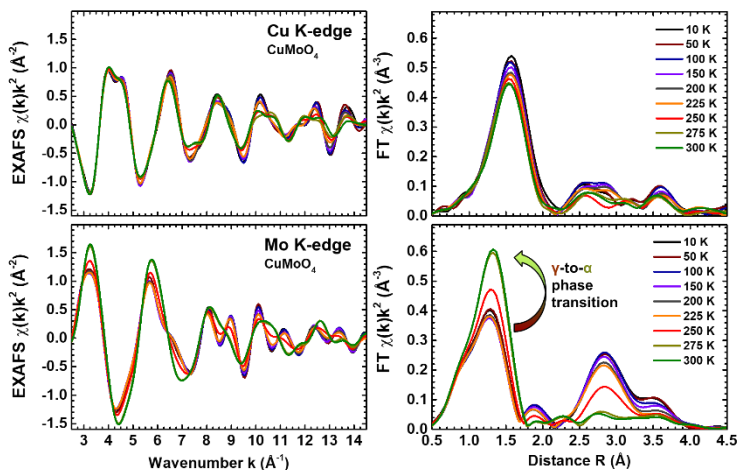
Attēls 2. CuMoO<sub>4</sub> Cu K-malas rentgenabsorbcijas spektrs ar norādītiem XANES un EXAFS reģioniem, kā arī izdalīts EXAFS



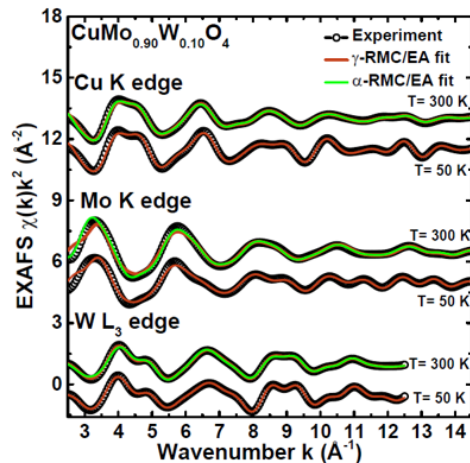
Attēls 3.  $\alpha$ -fāzes koncentrācijas atkarība no temperatūras CuMoO<sub>4</sub> un CuMo<sub>0.90</sub>W<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub>, sildot un dzesējot

Molibdēna K-malas XANES spektru analīze, izmantojot lineārās kombinācijas metodi, ļāva sekot molibdēna koordinācijas maiņai starp **oktaedrisku ( $\alpha$ -fāzē)** un **tetraedrisku ( $\gamma$ -fāzē)** un rekonstruēt fāžu pāreju raksturojošu **histerēzi** (skat. Att.3.). ( $\alpha$  un  $\gamma$  fāzēm atbilstošie struktūras modeļi ir parādīti Att.1.) Tika novērots, ka 10% volframa CuMo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>4</sub> cietajos šķīdumos nobīda fāžu pārejas temperatūru par ~50-100K.

Eksperimentālo EXAFS spektru (skat. Att.4.) analīze tika veikta, izmantojot apgriezto Monte-Karlo (RMC) metodi. Tā balstās uz gadījuma rakstura atomu koordināšu nobīdēm trīsdimensionālā struktūras modelī ar mērķi iegūt pēc iespējas labāku sakritību



Attēls 4. Eksperimentālie CuMoO<sub>4</sub> Cu un Mo K-malu EXAFS spektri un to Furjē transformāciju modulis atkarībā no temperatūras. Izmaiņas Mo spektros norāda uz  $\gamma \rightarrow \alpha$  fāžu pāreju



Attēls 5. RMC aprēķinu rezultāti CuMo<sub>0.90</sub>W<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub> Cu, Mo K-malām un W L<sub>3</sub> malai. Aprēķini tika veikti, izmantojot gan  $\alpha$ , gan  $\gamma$  struktūras modeļus

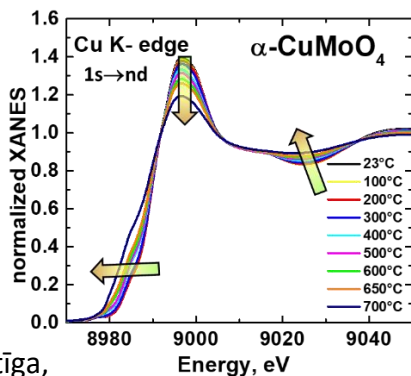
starp eksperimentālo un teorētiski aprēķināto EXAFS spektru. Aprēķini tika veikti vairākām absorbcijas malām vienlaicīgi. RMC aprēķinu rezultāti CuMo<sub>0.90</sub>W<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub> pie 50K un 300K ir parādīti Att.5. Iegūtie struktūras modeļi tika izmantoti, lai aprēķinātu interesējošos strukturālos parametrus (starpatomu attālumus, vidējās relatīvās svārstību amplitūdas un tml.).

Augsto temperatūru diapazonā (virs istabas T) CuMoO<sub>4</sub> arī maina savu krāsu no gaiši zaļas uz brūnganu. Šajā gadījumā krāsas maiņa nav saistīta ar jaunu fāzi, bet rodas temperatūras ietekmē. No lokālās struktūras viedokļa temperatūra būtiskāk ietekmē Cu lokālo apkārtni (skat. Att.7), nekā Mo, jo  $\alpha$ -fāzē molibdēns ir ar tetraedrisku konfigurāciju – stiprām Mo-O saitēm (skat. Att.8).

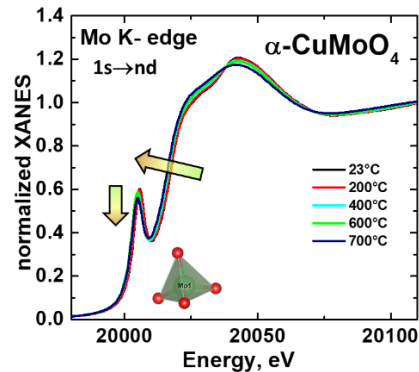


Attēls 6. CuMoO<sub>4</sub> krāsas maiņa paaugstinātās temperatūras ietekmē

Projektā tika iegūta informācija par to, kas notiek ar CuMoO<sub>4</sub> lokālo struktūru, materiālu dzesējot, sildot un dopējot ar volframu. Iegūtā informācija ir vērtīga, lai izskaidrotu un iemācītos kontrolēt materiāla termohromās īpašības.



Attēls 7.  $\alpha$ -CuMoO<sub>4</sub> Cu K-malas XANES spektra atkarība no temperatūras. Izteikts termiskais efekts ir novērojams



Attēls 8.  $\alpha$ -CuMoO<sub>4</sub> Mo K-malas XANES spektra atkarība no temperatūras. Temperatūras paaugstināšana nerada būtiskas izmaiņas Mo lokālajā apkārtnē

No iegūtajiem rezultātiem projekta izpildes laikā tika sagatavotas 2 publikācijas:

1. I. Jonane, A. Cintins, A. Kalinko, R. Chernikov, A. Kuzmin, X-ray absorption spectroscopy of thermochromic phase transition in CuMoO<sub>4</sub>, Low Temp. Phys. 44 (2018) 568-572; (IF: 1.044, SNIP: 0.855)

2. I. Jonane, A. Cintins, A. Kalinko, R. Chernikov, A. Kuzmin, Low temperature X-ray absorption spectroscopy study of CuMoO<sub>4</sub> and CuMo<sub>0.90</sub>W<sub>0.10</sub>O<sub>4</sub> using reverse Monte-Carlo method, (Iesniegts žurnālā Radiation Physics and Chemistry (IF: 1.435, SNIP: 1.02))