



**LATVIJAS
UNIVERSITĀTE**

**Promocijas darba
kopsavilkums**

Inga Pudža

**LOKĀLĀS STRUKTŪRAS IETEKME
UZ VARA MOLIBDĀTA
UN TĀ CIETO ŠĶĪDUMU
TERMOHROMAJĀM ĪPAŠĪBĀM**

Rīga 2022



LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE

Inga Pudža

LOKĀLĀS STRUKTŪRAS IETEKME UZ VARA MOLIBDĀTA UN TĀ CIETO ŠĶĪDUMU TERMOHROMAJĀM ĪPAŠĪBĀM

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai fizikas un astronomijas nozarē
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga 2022

Promocijas darbs ir izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2017. līdz 2021. gadam.

Darbs sastāv no ievada, deviņām nodaļām, darba secinājumiem, tēzēm un literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija fizikas un astronomijas nozarē, cietvielu fizikas apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs:

Dr. phys. **Aleksejs Kuzmins**, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta vadošais pētnieks un EXAFS spektroskopijas laboratorijas vadītājs.

Darba recenzenti:

- 1) *Dr. phys.* **Anatolijs Šarakovskis**, Latvijas Universitāte;
- 2) *Dr. rer. nat.* **Wolfgang A. Caliebe**, Photon Science – Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) (Vācija);
- 3) Prof. *Ph.D.* **Anatoly I. Frenkel**, Stonibrukas Universitāte (ASV).

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2022. gada 11. maijā plkst. 15.00 Rīgā, Ķengaraga ielā 8, konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Kalpaka bulvārī 4, un Latvijas Universitātes Akadēmiskajā bibliotēkā Rīgā, Rūpniecības ielā 10.

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs *Dr. phys.* **Anatolijs Šarakovskis**

padomes sekretāre **Agnese Ozoliņa**

© Latvijas Universitāte, 2022

© Inga Pudža, 2022

ISBN 978-9934-18-819-0

ISBN 978-9934-18-820-6 (PDF)

Anotācija

Vara molibdāts (CuMoO_4) un tā cietie šķīdumi ir daudzfunkcionāli materiāli, kuriem piemīt vairākas ar krāsu saistītas īpašības, tai skaitā termohromisms un pjezohromisms. To krāsas maiņu izraisa režģa izplešanās/saraušanās, kas ietekmē aizliegto zonu, vai materiāla struktūras izmaiņas, notiekot fāžu pārejai. Zināšanas par struktūru un tās atkarību no temperatūras un sastāva ir svarīgas, lai izprastu un kontrolētu šo materiālu funkcionalitāti, kas galu galā nosaka to praktiskos pielietojumus.

Šajā darbā tiek pētīta korelācija starp struktūru un īpašībām CuMoO_4 un divām cieto šķīdumu sērijām ($\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ un $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$), izmantojot rentgenstaru absorbcijas un rezonanses rentgenstaru emisijas spektroskopijas (XAS un RXES). Eksperimentālie dati tiek interpretēti, balstoties uz apgrieztās Monte-Karlo metodes simulācijām kopā ar *ab initio* daudzkārtējās izkliedes aprēķiniem. RXES metode tiek izmantota, lai pēc kristāliskā lauka izraisītās 5d(W) stāvokļu sašķelšanās noteiktu volframa jonu lokālās koordinācijas izmaiņas $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ cietajos šķīdumos, notiekot fāžu pārejām.

Iegūtie rezultāti uzlabo mūsu izpratni par saikni starp CuMoO_4 un saistīto savienojumu strukturālajām un termohromajām īpašībām. Iespēja pielāgot materiāla termohromās īpašības vēlamākiem temperatūru diapazoniem, pievienojot volframa vai cinka jonus, padara to daudzsološāku pielietojumiem, piemēram, kā lētu indikatoru temperatūru jutīgu produktu (zāļu, vakcīnu, ķimikāliju, bioloģisko materiālu utt.) uzglabāšanas/apstrādes apstākļu kontrolēšanai.

Saturs

Saturs	4
Saīsinājumu saraksts	5
1 Ievads	6
2 Rentgenabsorbcijas spektroskopija (XAS)	9
2.1 Rentgenabsorbcijas spektroskopijas pamati	9
2.2 Rentgenabsorbcijas spektru analīze	10
3 Rezonanses rentgenstaru emisijas spektroskopija (RXES)	11
4 Molibdātu struktūra un termohromās īpašības	12
4.1 CuMoO_4 kristāliskā struktūra un ar krāsu saistītās īpašības	12
4.2 Dopēšanas efekti	14
4.2.1 Volframa jonu pievienošana	14
4.2.2 Cinka jonu pievienošana	14
5 Paraugi un to raksturošana	15
6 Rezultātu pārskats	16
6.1 CuMoO_4 rentgenabsorbcijas pētījumi	16
6.1.1 CuMoO_4 pie zemām temperatūrām	16
6.1.2 CuMoO_4 pie augstām temperatūrām	20
6.2 $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ rentgenabsorbcijas pētījumi	23
6.2.1 $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ atkarībā no sastāva	23
6.2.2 $\text{CuMo}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ atkarībā no temperatūras	24
6.3 W L_3 -malas RXES pētījumi $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$	26
6.4 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ rentgenabsorbcijas pētījumi	28
7 Kopsavilkums un secinājumi	29
8 Tēzes	32
Literatūra	33
Autores publikācijas	37
Dalība starptautiskās konferencēs un semināros	38
Dalība starptautiskās skolās	40
Dalība eksperimentos sinhrotronos	41

Saīsinājumu saraksts

EA	<i>Evolutionary algorithm</i> – evolucionārais algoritms
EXAFS	<i>Extended X-ray absorption fine structure</i> – paplašinātā rentgenabsorbcijas sīkstruktūra
FT	<i>Fourier transformation</i> – Furjē transformācija
HERFD	<i>High energy resolution fluorescence detected</i> – augstas enerģijas izšķirtspējas caur fluorescenci detektēts
MS	<i>Multiple-scattering</i> – daudzkārtējā izkliede
MSRD	<i>Mean-square relative displacement</i> – relatīvā svārstību amplitūda
RDF	<i>Radial distribution function</i> – radiālā sadalījuma funkcija
RMC	<i>Reverse Monte Carlo</i> – apgrieztā Monte-Karlo
RXES	<i>Resonant X-ray emission spectroscopy</i> – rezonanses rentgenstaru emisijas spektroskopija
WT	<i>Wavelet transform</i> – veivletu transformācija
XANES	<i>X-ray absorption near edge structure</i> – rentgenabsorbcijas pie-malas struktūra
XAS	<i>X-ray absorption spectroscopy</i> – rentgenabsorbcijas spektroskopija
XES	<i>X-ray emission spectroscopy</i> – rentgenstaru emisijas spektroskopija
XRD	<i>X-ray diffraction</i> – rentgenstaru difrakcija

Ievads

Vispārīgs ievads un motivācija

Viedajiem materiāliem piemīt īpašības, kuras var ietekmēt kontrolētā veidā, izmainot ārējos apstākļus. Piemēram, tie var reaģēt uz gaismu, temperatūras, spiediena, pH, elektriskā un magnētiskā lauka izmaiņām. Tos aizvien vairāk izmanto dažādās tehnoloģijās. Viens no šādiem daudzfunkcionāliem materiāliem ir vara molibdāts (CuMoO_4), kuram piemīt vairākas perspektīvas ar krāsu saistītas īpašības, piemēram, termohromisms, pjezohromisms, tribohromisms un halohromisms [1–5]. CuMoO_4 fizikālās īpašības ir atkarīgas no temperatūras un/vai spiediena, kā arī tās var tikt ietekmētas, izmainot materiāla ķīmisko sastāvu [1, 2, 6, 7]. Lai spētu kontrolēt un izmantot materiāla funkcionalitāti, svarīgi ir izprast saistību starp materiāla struktūru un tā īpašībām. Šajā darbā tiek pētīti uz CuMoO_4 balstīti termohromie savienojumi, lai noskaidrotu to optisko īpašību strukturālo izcelsmi.

Termohromie materiāli maina savu krāsu, reaģējot uz temperatūras izmaiņām. Cietos neorganiskos materiālos pakāpeniska krāsas maiņa var notikt režģa izplešanās/saraušanās dēļ, kas ietekmē aizliegtās zonas platumu, vai arī izteikta krāsas izmaiņa var notikt, kad materiāls maina savu struktūru, notiekot fāžu pārejai [8, p.42].

CuMoO_4 piemīt termohromās īpašības gan pie zemām (100–300 K), gan pie augstām (400–700 K) temperatūrām. Virs istabas temperatūras materiāls eksistē α -fāzē, savukārt pie zemām temperatūrām CuMoO_4 novērojama atgriezeniska strukturāla fāžu pāreja starp α un γ fāzēm, kuru var raksturot ar histerēzi [1]. Tās laikā notiek materiāla krāsas izmaiņas starp zaļganu un brūnganu. Jāņem vērā, ka termohromo fāžu pāreju stipri ietekmē parauga ķīmiskais sastāvs. Piemēram, aizstājot Mo^{6+} jonus CuMoO_4 ar W^{6+} , tiek iegūti $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ cietie šķīdumu ar atšķirīgu reakciju uz temperatūru. Līdzīgi ir iespējama Cu^{2+} jonu aizstāšana ar citiem divvērtīgiem joniem kā Zn^{2+} .

Zemo temperatūru diapazonā ievērojama optiskais kontrasts starp abām CuMoO_4 polimorfu fāzēm padara materiālu perspektīvu termohromiem pielietojumiem, piemēram, gadījumos, kad jāuzrauga uzglabāšanas/transportēšanas apstākļi temperatūru jutīgiem produktiem, piemēram, pārtikai, zālēm, vakcīnām, ķimikālijām, bioloģiskiem materiāliem utt. Tajā pašā laikā šādi neorganiskie materiāli ar termohromismu pie augstām temperatūrām (virs 400 K) piesaista lielu uzmanību, jo potenciāli tie varētu tikt izmantoti temperatūras noteikšanai diapazonos, kur lielākā daļa organisko savienojumu un šķidro kristālu ir nestabili [9]. CuMoO_4 un saistīto materiālu termohromās īpašības ir cieši saistītas ar metāla jonu lokālo atomāro struktūru,

ko iespējams pētīt ar sinhrotronā starojuma rentgenabsorbcijas spektroskopiju (XAS).

Mūsdienās sinhrotroni ir pieejami visā pasaulē, un XAS ir kļuvusi par ārkārtīgi vērtīgu materiālu raksturošanas metodi. XAS strukturālā informācija ir iekodēta nelielās rentgenabsorbcijas koeficienta svārstībās. Rentgenstaru absorbcijas spektru ir pieņemts sadalīt divās daļās: rentgenabsorbcijas pie-malas struktūrā (XANES), kas atrodas tuvu pie absorbcijas malas, un paplašinātajā rentgenabsorbcijas sīkstruktūrā (EXAFS), kas sniedzas tālu aiz malas.

Pēdējos gados intensīvi tiek strādāts pie avancētām datu analīzes pieejām, kuru pamatā ir atomistiskas simulācijas, lai uzlabotu strukturālās informācijas ticamību, precizitāti un apjomu, ko var iegūt no eksperimentālajiem EXAFS spektriem. EXAFS zondē materiāla lokālo struktūru, kas ir vidējota milzīgam skaitam “iesaldētu” atomāru konfigurāciju, katrā no kurām visi atomi ir nedaudz novirzīti no līdzsvara pozīcijām termisko svārstību dēļ. Attīstītas modelēšanas metodes, tādas kā apgriezta Monte-Karlo (RMC), nodrošina dabisku veidu, kā strukturālajā modelī iekļaut statisko un termisko nesakārtotību, un ļauj atšifrēt rentgenabsorbcijas spektros iekodēto informāciju, tādējādi paverot jaunas iespējas materiālu struktūras un īpašību korelācijas izpētei. XAS metodi papildina rezonanses rentgenstaru emisijas spektroskopija (RXES). Tā zondē otrās kārtas procesu, kas ietver gan rentgenstarojuma absorbciju, gan turpmāko emisiju. No RXES datiem iespējams iegūt augstas enerģijas izšķirtspējas caur fluorescenci detektēto XAS spektru (HERFD-XAS spektrs) ar būtiski uzlabotu jutību pret absorbējošo atomu koordināciju. Tādējādi XAS, RXES un teorētisko pētījumu kombinācija varētu palīdzēt izskaidrot korelāciju starp tādu materiālu strukturālajām un funkcionālajām īpašībām kā CuMoO_4 un tā cietajiem šķīdumiem.

Darba mērķis un uzdevumi

Pētījuma **mērķis** ir izpētīt un izskaidrot saistību starp struktūru un termohromajām īpašībām vara molibdātam (CuMoO_4) un tā cietajiem šķīdumiem ar volframu ($\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$) un cinku ($\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$), izmantojot rentgenabsorbcijas un rezonanses rentgenstaru emisijas spektroskopijas.

Darba **uzdevumi** ir:

- sintezēt un raksturot tīrus CuMoO_4 , CuWO_4 , ZnMoO_4 savienojumus un divas paraugu sērijas ar $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ un $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ cietajiem šķīdumiem;
- veikt rentgenabsorbcijas un rezonanses rentgenstaru emisijas spektroskopiju (XAS un RXES) eksperimentus atkarībā no temperatūras un sastāva $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ un $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ cietajiem šķīdumiem sinhrotronā starojuma centros;
- analizēt eksperimentālos rentgenabsorbcijas un RXES spektrus, izmantojot mūsdienīgas teorētiskās metodes, kas balstās uz *ab initio*

(pilnas) daudzkārtējās izkliedes teoriju un apgrieztās Monte-Karlo metodes simulācijām, lai iegūtu strukturālo informāciju par absorbējošo atomu lokālo apkārtni;

- izdarīt secinājumus par saistību starp pētīto materiālu struktūru un termohromajām īpašībām.

Darba zinātniskā novitāte

Pētījuma rezultātiem ir zinātniska novitāte un tie ir publicēti vairākos starptautiskos žurnālos.

Pirmo reizi tika pētīta W^{6+} jonu ietekme uz lokālo apkārtni termohromos $CuMo_{1-x}W_xO_4$ cietajos šķīdumos, izmantojot XAS un RXES. Tika atklāts, ka volframa koncentrācijas palielināšana veicina molibdēna atomu koordinācijas maiņu no tetraedriskās uz oktaedrisko, ko papildina materiāla krāsas maiņa no zaļganas uz brūnganu.

XAS datu analīze tika veikta, izmantojot mūsdienīgas teorētiskās pieejas, ieskaitot RMC metodi. Tika parādīts, ka RMC aprēķinos iegūto strukturālo modeli var izmantot, lai XANES simulācijās iekļautu termiskās nesakārtotības efektus un interpretētu eksperimentālo XANES spektru temperatūras atkarību.

$CuMoO_4$ gadījumā Cu K-malai tika atklāts īpašs dinamisks efekts. Tas ir saistīts ar metāla un skābekļa koordinācijas poliedru struktūrvienību atšķirīgo uzvedību un ietekmē $CuMoO_4$ termohromās īpašības virs istabas temperatūras.

Pirmo reizi $Cu_{1-x}Zn_xMoO_4$ tika pētīti ar XAS. Tika atklāts, ka $Cu_{0.90}Zn_{0.10}MoO_4$ piemīt termohromā fāžu pāreja ar histerēzes raksturu. Tā tika skaidrota ar molibdēna koordinācijas nestabilitāti, kas mainās no teraedriskas uz oktaedrisku, kristālrežģim saraujoties pie zemām temperatūrām.

Autores ieguldījums

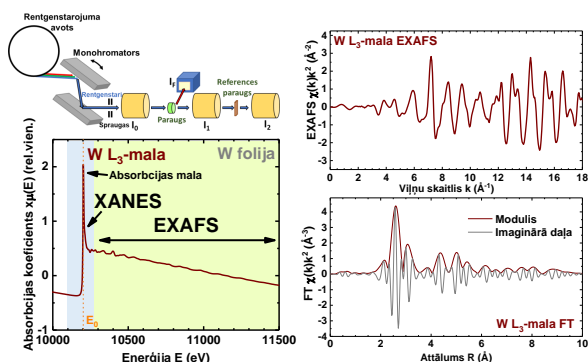
Šis pētījums sastāv no eksperimentālās un teorētiskās daļas. Galvenie eksperimenti tika veikti starptautiskos sinhrotronā starojuma centros. Laika posmā no 2015. līdz 2021. gadam Autore ir piedalījies 17 eksperimentos, kas veikti PETRA III (Hamburga, Vācija), ELETTRA (Trieste, Itālija) un SOLEIL (Parīze, Francija) sinhrotronos. Jāizceļ, ka trīs XAS un viens RXES eksperiments ir tieši saistīti ar šo darbu. Paraugu sintēzi, rentgenstaru difrakcijas (XRD) mērījumus un eksperimentālo XAS un RXES datu apstrādi, izmantojot dažādas programmas, Autore veica Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā (LU CFI). Visas RMC simulācijas ar EvAX kodu [10], kā arī teorētiskos XANES aprēķinus ar FDMNES kodu [11, 12] Autore ir veikusi, izmantojot *Latvijas SuperCluster* skaitļošanas klasteri [13]. Iegūto rezultātu interpretācija tika veikta sadarbībā ar darba vadītāju.

No 2014. līdz 2021. gadam Autore ir piedalījies 9 vasaras skolās. Pētījuma rezultāti ir prezentēti 20 starptautiskās konferencēs un semināros. Galvenie rezultāti ir publicēti 21 SCI rakstā; Autore ir pirmais autors 11 no tiem. 8 zinātniskās publikācijas ir tieši saistītas ar disertāciju. Autores h-indeks ir 7.

Rentgenabsorbcijas spektroskopija (XAS)

2.1. Rentgenabsorbcijas spektroskopijas pamati

Elektromagnētiskā starojuma absorbciju vielā apraksta Bēra-Lamberta likums: $I(E) = I_0(E)e^{-\mu(E)x}$, kur $I_0(E)$ ir ierosmes starojuma intensitāte, x – parauga biezums, $I(E)$ – paraugam cauri izgājušā starojuma intensitāte un $\mu(E)$ ir lineārais absorbcijas koeficients, kas apraksta rentgenstarojuma intensitātes samazināšanos paraugā absorbcijas dēļ. Tipiskas eksperimentālās iekārtas shēma rentgenabsorbcijas mērījumiem sinhrotronā ir parādīta 2.1.1. attēlā.



Att. 2.1.1: XAS eksperimentālās iekārtas sinhrotronā shematisks attēls; $W L_3$ -malas rentgenabsorbcijas spektrs volframa folijai; izdalītais EXAFS $\chi(k)k^2$ spektrs un atbilstošā Furjē transformācija.

Fotonu plūsma, izplatoties cauri materiālam, eksponenciāli samazinās retnngenstarojuma mijiedarbības ar atomiem dēļ. Tomēr absorbcijas koeficienta gludo enerģijas atkarību pie īpašām enerģijām pārtrauc straujš absorbcijas pieaugums – absorbcijas malas. Tās novēro, ja ierosmes starojuma enerģija ir vienāda ar saites enerģiju elektronam, kurš tiek ierosināts [14]. Atkarībā no iesaistītā elektroniskā līmeņa ($1s$, $2s$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, utt.), tiek lietoti apzīmējumi K , L_1 , L_2 , L_3 , utt. malas. Mērījumiem izvēloties rentgenstarojuma enerģijas diapazonu tuvu konkrētajai absorbcijas malai, iespējams selektīvi pētīt atsevišķus elementus. $W L_3$ -malas rentgenabsorbcijas spektra piemērs volframa folijai ir parādīts 2.1.1.attēlā.

Eksperimentālais EXAFS $\chi(k)$ spektrs satur informāciju par absorbējošā atoma lokālo atomāro struktūru, ieskaitot pāru un daudzatomu korelācijas funkcijas. Pāru korelācijas funkcijas, kas pazīstamas arī kā radiālā sadalījuma

funkcijas (RDFs) $g(R)$, dod ieguldījumu EXAFS signālā caur vienkārtējās izkliedes procesiem. Daudzatomu korelācijas funkcijas ir saistītas ar daudzkārtējās izkliedes (MS) notikumiem, kad fotoelektrons izkliedējas uz vairāk nekā viena atoma pirms tas atgriežas atpakaļ pie absorbējošā atoma. Tāpēc EXAFS kvantitatīvam aprakstam tiek izmantota reālās telpas MS teorija [15]. Dažādās svārstību frekvences $\chi(k)$ spektros atbilst atomu ieguldījumiem, kas atrodas dažādos attālumos (koordinācijas sfērās) vai rodas no augstākas kārtas izkliedes ceļiem. Tiešā Furjē transformācija (FT) ļauj pārveidot EXAFS spektru R -telpā un tādējādi vizualizēt ieguldījumus no dažādiem izkliedes ceļiem (Att. 2.1.1).

2.2. Rentgenabsorbcijas spektru analīze

Lai gan rentgenabsorbcijas spektru XANES un EXAFS daļām ir vienāda fizikālā izcelsme, to izšķiršana ir ērta datu interpretēšanai. XANES satur informāciju par ķīmisko stāvokli un simetriju ap absorbējošo atomu. Visbiežāk XANES reģions tiek izmantots kā “pirkstu nospiedums”, lai identificētu ķīmisko elementu dažādos stāvokļus sarežģītos materiālos. Tomēr aktīvi tiek strādāts, lai izstrādātu teoriju XANES interpretēšanai [12].

EXAFS analīze sniedz informāciju par lokālo atomāro apkārtni. Tradicionālo EXAFS datu analīzi ar mazāko kvadrātu metodi [15] bez būtiskiem tālākiem tuvinājumiem lielākoties var pielietot tikai pirmajai koordinācijas sfērai, jo pie lielākiem attālumiem būtisks ir MS ieguldījums. Datu analīze ir apgrūtināta arī gadījumos, ja paraugā pastāv liela nesakārtotība (statiskā un termiskā) un saišu garumus nevar aprakstīt ar Gausa sadalījumu. Šo problēmu var mēģināt atrisināt, matemātiskajā modelī izmantojot $g(R)$ funkcijas ar sarežģītāku formu vai izvēršot $g(R)$ kumulantu virknē [16]. Alternatīva ir regularizācijas pieeja [17] vai uz skaitliskām simulācijām balstīta EXAFS analīze, piemēram, izmantojot molekulāro dinamiku [18, 19], Monte-Karlo [20] un apgriezto Monte-Karlo (RMC) [21] metodes. RMC metodi ar evolucionārā algoritma (EA) pieeju, kas iestrādātā EvAX kodā un izmantota šajā darbā, ir izstrādājis J. Timošenko EXAFS spektroskopijas laboratorijā (LU CFI) [10, 22].

RMC/EA metode balstās uz gadījuma rakstura procesu (Metropolisa algoritmu [20]), kurā katrā iterācijā materiāla strukturālajā modelī notiek izmaiņas ar mērķi samazināt starpību starp eksperimentālā EXAFS spektra un konfigurācijas vidējotā spektra veivletu transformācijām (WT) [10, 23]. Eksperimentālo un aprēķināto spektru salīdzinājums k - un R -telpās vienlaicīgi izmantojot WT, ļauj labāk kontrolēt sakritību starp abiem spektriem. EA padara šos aprēķinus skaitļošanas ziņā efektīvākus. Tādējādi analīzē ir iespējams iekļaut lielāku skaitu fotoelektrona izkliedes ceļu un veikt tālāko koordinācijas sfēru analīzi, ņemot vērā visus būtiskos MS ieguldījumus. Turklāt EvAX kods ļauj izveidot vienu struktūras modeli, kas atbilst eksperimentālajiem EXAFS datiem vairākām absorbcijas malām vienlaikus.

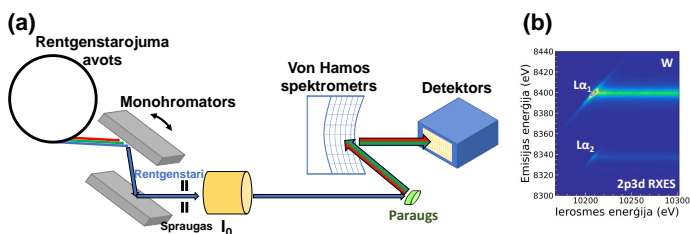
Rezonanses rentgenstaru emisijas spektroskopija (RXES)

Rentgenstaru emisijas spektroskopija (XES) ir otrās kārtas optiskais process, kas ietver rentgenstaru absorbciju un sekojošo emisiju. Parasti XES iedala divās kategorijās. Pirmajā ietilpst parastā XES vai nerezonanses XES, kad iekšējās čaulas elektrons tiek ierosināts līdz augstas enerģijas kontinuumam. Pie otrā kategorijas pieder rezonanses XES (RXES), kad ierosmes rentgenstarojuma enerģija “rezonē” ar elektrona saites enerģiju [24, p.335].

Tā kā rentgenstaru emisijas efektivitāte ir zema, signāla un fona attiecībai ir liela nozīme. Eksperimentālai iekārtai nepieciešams augstas intensitātes rentgena fotonu avots ar maināmu enerģiju, piemēram, sinhrotrons un rentgena spektrometrs, kura pamatā ir perfekta kristāla Brega optika [25]. Šādiem spektrometriem enerģijas joslas platums ir salīdzināms ar kodolam tuvāko elektronisko līmeņu (dzīves laika radīto) paplašinājumu, un tas ļauj iegūt augstāku izšķirtspēju salīdzinājumā ar tradicionāli iegūtiem XANES spektriem. Eksperimentālās iekārtas piemērs RXES mērījumiem ir parādīts 3.0.1(a).attēlā.

Eksperimenta laikā tiek reģistrēta gan krītošo, gan izstaroto rentgenstaru intensitāte un pēc signāla apstrādes tiek iegūta, tā sauktā, RXES plakne (Att. 3.0.1(b)) [26].

Selektīvi izdalot izstaroto fotonu intensitāti šaurā enerģijas diapazonā tuvu emisijas līnijai (kas atbilst pārejai starp enerģijas līmeņiem ar ilgu dzīves laiku), iespējams iegūt augstas izšķirtspējas caur fluorescenci detektētu rentgenabsorbcijas (HERFD-XAS) spektru ar būtiski uzlabotu jutību pret absorbējošā atoma koordināciju. XES spektri, kas iegūti skenējot izstaroto starojumu pie ierosmes enerģijas mazliet pirms [27] vai pēc absorbcijas malas, šajā darbā tiek saukti par ārpus rezonanses rentgenstaru emisijas spektriem [28].

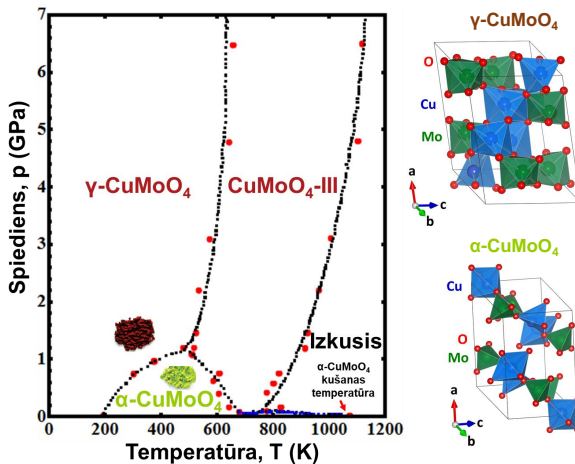


Att. 3.0.1: *RXES mērījumu eksperimentālās iekārtas shēma (a) un volframa 2p3d RXES plakne (b). Divi fokusēšanas spoguļi, kas atrodas aiz monohromatora, nav parādīti.*

Molibdātu struktūra un termohromās īpašības

4.1. CuMoO_4 kristāliskā struktūra un ar krāsu saistītās īpašības

Pētījumi par CuMoO_4 struktūru, optiskajām, elektriskajām un magnētiskajām īpašībām jau ir veikti iepriekš [1, 6, 9, 29–31]. CuMoO_4 spiediena-temperatūras fāžu diagramma (Att. 4.1.1) tika iegūta, balstoties uz monokristāla difrakcijas datiem, pateicoties Wiesmann *et al.* [1]. Atdzesējot materiālu zem ~ 200 K (vai palielinot spiedienu virs ~ 0.2 GPa), notiek pirmā veida fāžu pāreja no α uz γ fāzi. Papildus krāsas maiņai no zaļas uz brūnu fāžu pārejas laikā samazinās elementāršūnas tilpums par 12–13% [1]. Fāžu pāreja tika pētīta arī iepriekš, izmantojot optisko spektroskopiju, diferenciālo skenējošo kalorimetriju, magnētiskos un dielektriskos mērījumus [6, 9, 32]. Tika novērots, ka fāžu pāreju var raksturot ar histerēzi, proti, lai veicinātu pāreju no γ -uz- α fāzi ir nepieciešama augstāka temperatūra nekā lai notiktu pāreja no α -uz- γ fāzi. Abas fāzes atdala reģions, kurā tās līdzpastāv.



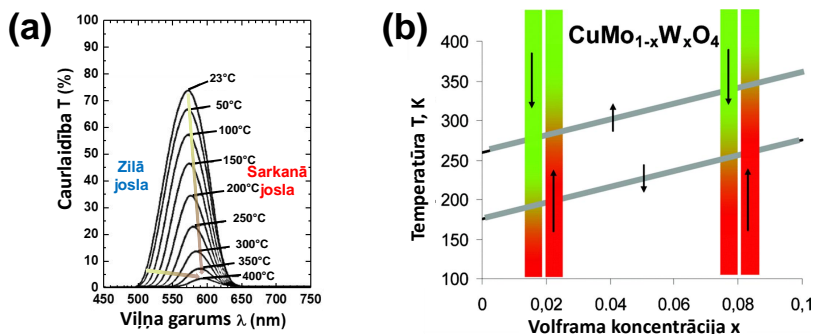
Att. 4.1.1: CuMoO_4 spiediena-temperatūras fāžu diagramma (pielāgots no [1]) un $\gamma\text{-CuMoO}_4$ un $\alpha\text{-CuMoO}_4$ elementāršūnas.

Pie atmosfēras spiediena CuMoO_4 ir triklīna struktūra ar $P\bar{1}$ simetriju visā temperatūras diapazonā līdz tā kušanas temperatūrai (~ 1070 K) [1]. Tomēr α un γ fāžu kristalogrāfiskajā struktūrā ir būtiskas atšķirības (Att. 4.1.1). CuMoO_4 γ -fāzi veido izkropļoti CuO_6 un MoO_6 oktaedri [1, 30], bet $\alpha\text{-CuMoO}_4$ sastāv no izkropļotiem CuO_6 , CuO_5 kvadrātpiramīdām un

izkropļotiem MoO_4 tetraedriem [1, 33]. Par CuO_6 un MoO_6 oktaedru izkropļojumu ir atbildīgi pirmās kārtas ($\text{Cu}^{2+}[\text{3d}^9]$) un otrās kārtas ($\text{Mo}^{6+}[\text{4d}^0]$) *Jahn-Teller* efekti. Abās fāzēs CuMoO_4 struktūras elementāršūna satur sešas formulas vienības ($Z=6$) un var izšķirt trīs neekivalentus vara (Cu1 , Cu2 , Cu3) un molibdēna (Mo1 , Mo2 , Mo3) atomus ar atšķirīgu lokālo apkārtni [1, 30]. Tādējādi CuMoO_4 elementāršūna satur 36 atomus un strukturālā analīze ir izaicinoša.

Ir vērts pieminēt, ka līdzīga krāsas maiņa no zaļas uz brūnu, bet ar atšķirīgu izcelsmi, notiek tīrā CuMoO_4 , to karsējot līdz ~ 673 K [9].

Materiāla zaļā krāsa ir saistīta ar optisko caurlaidības logu enerģijas diapazonā $\sim 1.9\text{--}2.5$ eV (500–650 nm) (Att. 4.1.2(a)) [9]. CuMoO_4 hromatiskās īpašības tiek skaidrotas ar divu optisko absorbcijas joslu mijiedarbību. Pirmā josla, kas atrodas sarkanajā spektra diapazonā virs ~ 650 nm, ir saistīta ar vara $3d^9 \rightarrow 4p$ [9] vai d-d pārejām [6, 29, 34]. Otrai joslai zilajā spektra apgabalā zem ~ 500 nm nav viennozīmīga skaidrojuma. To attiecina uz skābekļa-metāla ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ vai $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$) [6, 9, 29, 34] vai $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ [35] lādiņa pārnesei procesiem. Neatkarīgi no skaidrojuma, kad temperatūru paaugstina no 296 K līdz 673 K, caurlaidības logs samazinās, jo zilā josla pabīdās uz garāko viļņa garumu pusi (Att. 4.1.2(a)), un kristāls maina gan caurlaidību, gan krāsu [9].



Att. 4.1.2: *No temperatūras atkarīgi CuMoO_4 optiskās caurlaidības spektri (pielāgots no [9])*(a); *Korelācija starp fāžu pārejas temperatūrām (pelēkās līnijas) un volframa koncentrāciju x $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ cietajos šķīdumos (pielāgots no [6])* (b).

4.2. Dopēšanas efekts

4.2.1. Volframa jonu pievienošana

Vairāki pētījumi atklāja, ka CuMoO_4 termohromās īpašības var tikt spēcīgi ietekmētas, materiālam pievienojot volframu, tādējādi veidojot $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ cietos šķīdumus [2, 3, 6, 7, 36]. Atkarībā no volframa koncentrācijas var tikt iegūtas fāzes, kas ir izostrukturālas CuMoO_4 augstspiediena fāzēm (α - CuMoO_4 , γ - CuMoO_4 un CuMoO_4 -III) ar dažādu Cu, Mo un W atomu koordināciju [1, 36, 37]. Turklāt $\alpha \leftrightarrow \gamma$ fāžu pārejas temperatūra ir lielā mērā atkarīga no volframa koncentrācijas un tā pieaug, ja volframa jonu skaits paraugā palielinās (Att. 4.1.2(b)) [2, 6, 7, 37]. Volframa koncentrācija virs $\sim 15\%$ $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ cietajos šķīdumos rezultējas volframīta tipa (CuMoO_4 -III) fāzē ar oktaedrisku metālu jonu koordināciju un neizrāda izteiktas termohromās īpašības, bet šādi materiāli var būt interesanti citiem pielietojumiem.

4.2.2. Cinka jonu pievienošana

Ir tikai daži zinātniskie raksti par to, kādu efektu rada Cu^{2+} jonu aizvietošana CuMoO_4 . Līdzīgākais jona rādius Cu^{2+} (0.73 Å) ir Zn^{2+} joniem (0.74 Å). Vara un cinka molibdāti veido pilnīgu cieto šķīdumu sēriju $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) [38, 39]. Jāpiebilst, ka α - ZnMoO_4 fāze ir izostrukturāla α - CuMoO_4 [40] un tā ir stabila visā temperatūru diapazonā līdz sadalās pie 1280 K [39]. α - ZnMoO_4 struktūra sastāv no izkropļotiem ZnO_6 oktaedriem, ZnO_5 kvadrātpiramīdām un MoO_4 tetraedriem [38]. $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.1$) paraugu magnētiskās uzņēmības mērījumi, kas publicēti [41], liecina par fāžu pārejas punkta nobīdi uz zemākām temperatūrām, palielinoties cinka koncentrācijai. Yanase *et al.* [42] pētīja termohromo fāžu pāreju $\text{CuMo}_{0.94}\text{W}_{0.06}\text{O}_4$ materiālam dopētam ar nelielu daudzumu Zn ($0 \leq x \leq 0.05$). Rezultāti parādīja, ka Cu^{2+} aizvietošana ar Zn^{2+} samazina $\text{CuMo}_{0.94}\text{W}_{0.06}\text{O}_4$ fāžu pārejas temperatūru un stabilizē α -fāzi. Tādējādi fāžu maiņa notiek temperatūru intervālā no 303 līdz 343 K. Nesen tika pētīta struktūra, morfoloģija un optiskās īpašības cietajiem šķīdumiem ar lielu Zn koncentrāciju ($0.92 \leq x \leq 1.00$) [43]. Rakstā [44] tika ziņots arī par $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{MoO}_4$ luminiscences un pigmenta īpašībām.

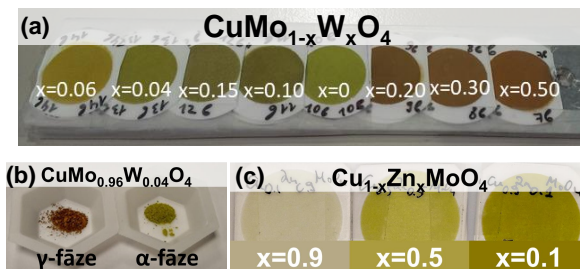
Lai izprastu saistību starp struktūru un termohromajām īpašībām molibdātos, nepieciešama detalizēta informācija par lokālās struktūras atkarību no temperatūras, ko var iegūt, izmantojot rentgenabsorbcijas spektroskopiju. Šis jautājums ir viens no disertācijas mērķiem, un tas ir aplūkots turpmākajās sadaļās.

Paraugi un to raksturošana

$\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ cieto šķīdumu polikristāliskie pulverveida paraugi ($x = 0, 0.04, 0.06, 0.10, 0.12, 0.15, 0.20, 0.50, 0.75, 1.00$) tika sintezēti, izmantojot vienkāršu cietvielu savienošanās reakcijas metodi, karsējot atbilstošu CuO un MoO_3 pulveru maisījumu, kuram pievienots WO_3 stehiometriskā daudzumā, gaisā 650°C 8h un tad dabiski atdzesējot līdz istabas temperatūrai. Viena daļa no sagatavotajiem paraugiem, kad $x \leq 0.15$, ir ar zaļganu krāsu, un otra daļa ar $x \geq 0.20$ ir brūngani (Att. 5.0.1(a)). Sagatavoto pulveru fāze tika pārbaudīta ar rentgenstaru difrakciju un mikro-Ramana spektroskopiju.

Piemērs $\gamma\text{-CuMo}_{0.96}\text{W}_{0.04}\text{O}_4$ paraugam, kas stabilizēts pie istabas temperatūras pēc $\alpha\text{-CuMo}_{0.96}\text{W}_{0.04}\text{O}_4$ pulvera parauga ievietošanas šķidrājlā spēklī pie 77 K ir parādīts 5.0.1(b). attēlā.

Polikristāliskie $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ pulveri ($x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 0.90, 1.00$) tika sintezēti līdzīgi, izmantojot cietvielu reakcijas metodi. Atlasīto paraugu fotoattēli ir parādīti 5.0.1(c). attēlā.



Att. 5.0.1: Atlasīto paraugu fotoattēli (paskaidrojumu skatīt tekstā).

Rentgenabsorbcijas eksperimenti tika veikti četru eksperimentālo projektu ietvaros PETRA III (Germany) un ELETTRA (Italy) sinhrotronā starojuma avotos. Zemo temperatūru (no 10 K līdz 300 K) eksperimenti $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ un $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ paraugiem tika veikti HASYLAB PETRA III P65 eksperimentālajā līnijā [45]. Augsto temperatūru mērījumi tika veikti ELETTRA XAFS eksperimentālajā līnijā [46] temperatūru intervālā no 296 K līdz 973 K. Ceturtais sinhrotrona eksperiments (RXES mērījumi) tika veikts HASYLAB PETRA III P64 darba stacijā [47]. Sīkāka informācija par eksperimentiem ir atrodama rakstos [28, 48–50].

Rezultātu pārskats

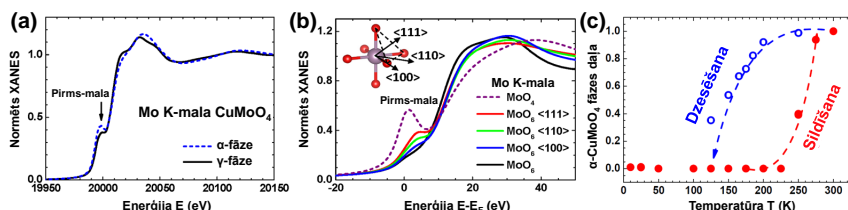
6.1. CuMoO_4 rentgenabsorbcijas pētījumi

6.1.1. CuMoO_4 pie zemām temperatūrām¹

Šajā sadaļā īsumā tiek aprakstīti termohromās fāžu pārejas starp $\gamma\text{-CuMoO}_4$ un $\alpha\text{-CuMoO}_4$ *in situ* Cu un Mo K-malas rentgenabsorbcijas mērījumi atkarībā no temperatūras. Iegūto rentgenabsorbcijas spektru XANES un EXAFS daļas tika atdalītas un analizētas atsevišķi.

XANES analīze

Ekspierimentālie Mo K-malas XANES spektri, kas atbilst $\gamma\text{-CuMoO}_4$ pie 10 K un $\alpha\text{-CuMoO}_4$ pie 300 K, ir parādīti 6.1.1(a). attēlā. Mo K-malas pirmsmalas pīķis ir redzams pie ~ 20 keV. Tas atbilst $1s(\text{Mo}) \rightarrow 4d(\text{Mo}) + 2p(\text{O})$ pārejai. Pirms-malas pīķa amplitūda ir atkarīga no MoO_6 oktaedru izkropļojuma pakāpes un $4d(\text{Mo})/2p(\text{O})$ orbitāļu sajaukšanās. Tā ir vislielākā MoO_4 tetraedra gadījumā (Att. 6.1.1(b)). Tāpēc šo pīķi var izmantot, lai sekotu CuMoO_4 $\alpha \leftrightarrow \gamma$ fāžu pārejām.



Att. 6.1.1: *Mo K-malas XANES $\alpha\text{-CuMoO}_4$ un $\gamma\text{-CuMoO}_4$: Ekspierimentālie Mo K-malas XANES spektri $\alpha\text{-CuMoO}_4$ (pie 300 K) un $\gamma\text{-CuMoO}_4$ (pie 10 K) paraugiem (a). Teorētiski sarēķinātais Mo K-malas XANES spektrs regulāram MoO_4 tetraedram un izkropļotiem un regulāram MoO_6 oktaedriem. Skaitļi iekavās norāda virzienu, kurā molibdēna jons ir novirzīts no centrālās pozīcijas (b). Temperatūras atkarība $\alpha\text{-CuMoO}_4$ fāzes daļai paraugā (c).*

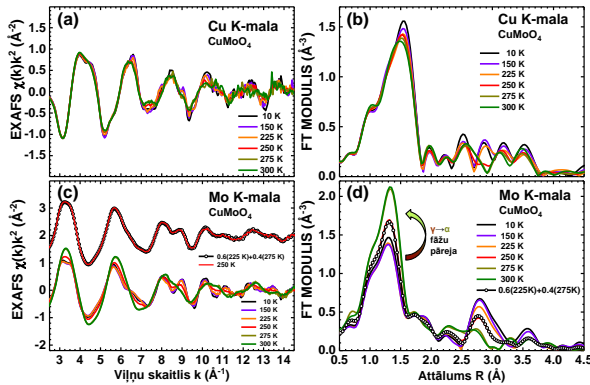
$\alpha\text{-CuMoO}_4$ fāzes daļa paraugā pie atsevišķām temperatūrām, kas parādīta 6.1.1(c). attēlā, tika novērtēta izmantojot lineāro kombināciju no zemākās (10 K)

¹Šajā apakšnodaļā prezentētais pētījums ir publicēts: I. Jonane, A. Cintins, A. Kalinko, R. Chernikov, A. Kuzmin, **X-ray absorption near edge spectroscopy of thermochromic phase transition in CuMoO_4** , *Low Temp. Phys.* 44 (2018) 568-572 un I. Jonane, A. Cintins, A. Kalinko, R. Chernikov, A. Kuzmin, **Probing the thermochromic phase transition in CuMoO_4 by EXAFS spectroscopy**, *Phys. Status Solidi B* 255 (2018) 1800074:1-5.

un augstākās (300 K) temperatūras Mo K-malas XANES spektriem. Rezultāti rāda, ka $\gamma \rightarrow \alpha$ fāžu pāreja CuMoO₄ notiek to sildot temperatūru intervālā no ~ 230 līdz 280 K, savukārt $\alpha \rightarrow \gamma$ fāžu pāreja notiek pie zemākām temperatūrām – starp ~ 120 un 200 K. Ir skaidri redzama fāžu pārejas histerēzes cilpa. Divas temperatūras $T_{1/2H}$ un $T_{1/2C}$, kas atbilst situācijai, kad paraugā ir 50% no α un γ fāzēm to sildot vai dzesējot, atbilstoši ir $T_{1/2H} \approx 255$ K un $T_{1/2C} \approx 143$ K. Histerēzes platumu definējam kā $\Delta T_{1/2} = T_{1/2H} - T_{1/2C} = 112$ K.

EXAFS eksperimentālie dati

Eksperimentālie CuMoO₄ Cu un Mo K-malas EXAFS $\chi(k)k^2$ spektri tika izdalīti, izmantojot tradicionālo pieeju [51] ar Athena [52] programmu. Iegūtie EXAFS spektri un to Furjē transformācijas k -telpas apgabalam 2.5-14.5 Å⁻¹ pie atlasītām temperatūrām ir parādīti 6.1.2. attēlā.



Att. 6.1.2: Eksperimentālo Cu (a) un Mo (c) K-malas EXAFS datu temperatūras atkarība kristāliskam CuMoO₄ un to Furjē transformācijas (b,d) (tikai modulis ir parādīts). Mo K-malas EXAFS spektru, kas iegūti pie 225 un 275 K, svērtā summa ir attēlota ar tukšiem apliem un tiek salīdzināta ar eksperimentālo spektru, kas iegūts pie 250 K (c,d).

Ir redzams, ka, palielinot temperatūru, Cu K-malas spektri būtiski nemainās, tomēr pie 250 K nelielas izmaiņas rodas, un tās varētu attiecināt uz pāreju no CuO₆ oktaedriem uz CuO₅ kvadrātpiramīdām. Tajā pašā laikā Mo K-malas spektros novērojamas krāsas izmaiņas, kas saistītas ar fāžu pāreju un molibdēna koordinācijas izmaiņām no oktaedriskas uz tetraedrisku. Izmaiņas materiāla atomārajā struktūrā notiek visās koordinācijas sfērās ap Mo, tāpēc arī novērojamas izmaiņas Furjē transformācijas pīķos.

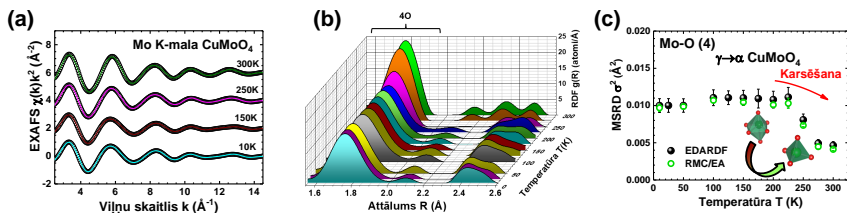
Strukturālās informācijas iegūšana no EXAFS datiem tādiem zemas simetrijas materiāliem kā CuMoO₄ ir izaicinoša. Šajā darbā mēs izmantojam divas pieejas šīs informācijas iegūšanai: uz regularizāciju balstītu paņēmieni un RMC/EA metodi.

EXAFS analīze, izmantojot regularizācijas metodi

Molibdēna pirmās koordinācijas sfēras analīze izmantojot regularizācijai līdzīgu metodi, kas iestrādāta EDARDF programmā [17], Furjē filtrētām Mo K-malas EXAFS spektrām deva labu sakrītību ar eksperimentālajiem datiem un ļāva iegūt molibdēna atomu radiālo sadalījuma funkciju (RDF) $g_{\text{Mo-O}}(R)$ atkarību no temperatūras (Att. 6.1.3(a,b)).

Molibdēnam tuvāko četru skābekļa atomu grupa ir jutīga pret struktūras izkropļojumiem. To apstiprina RDF $g_{\text{Mo-O}}(R)$ pīķa platums pie dažādām temperatūrām, no kura var iegūt relatīvo svārstību amplitūdu (MSRD faktoru) $\sigma_{\text{Mo-O}}^2$ vērtības (Att. 6.1.3(c)). Materiālu sildot virs 225 K, novērotā MSRD faktora ievērojamā samazināšanās no ~ 0.010 uz $\sim 0.005 \text{ \AA}^2$ liecina par fāžu pāreju un izmaiņām Mo atomu lokālajā apkārtnē, proti, pāreju no stipri izkropļotas oktaedriskas lokālās apkārtnes γ -CuMoO₄ fāzē uz mazāk izkropļotu tetraedrisku apkārtni α -CuMoO₄ fāzē.

Turklāt MSRD faktora izmaiņas γ -fāzē zem 225 K ir niecīgas, kas skaidrojams ar to, ka materiālā dominē statistiskā nesakārtotība. Balstoties uz temperatūras atkarību RDF $g_{\text{Mo-O}}(R)$ sadalījumiem un iegūtajām MSRD faktora $\sigma_{\text{Mo-O}}^2$ vērtībām, fāžu pāreja no γ uz α fāzi notiek pakāpeniski temperatūru intervālā no 225 līdz 275 K, kas saskan ar iepriekšējiem pētījumiem [2, 6, 32] un lineārās kombinācijas analīzi Mo K-malas XANES spektriem.

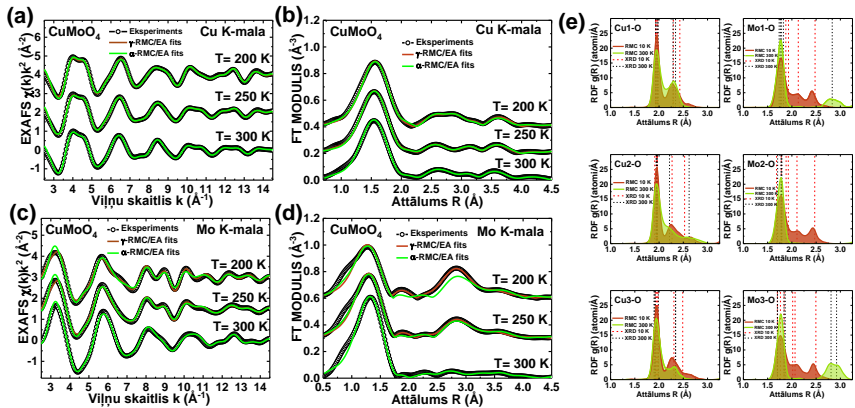


Att. 6.1.3: EXAFS datu analīzes rezultāti, izmantojot regularizācijai līdzīgu metodi: Eksperimentālie (tukšie apli) un ar EDARDF kodu [17] sarēķinātie (nepārtrauktās līnijas) Mo K-malas EXAFS $\chi(k)k^2$ spektri molibdēna atomu pirmajai koordinācijas sfērai CuMoO₄ pie izvēlētām temperatūrām (a). Iegūtās CuMoO₄ radiālā sadalījuma funkcijas $g_{\text{Mo-O}}(R)$ atkarībā no temperatūras. Pirmais pīķis, kas atbilst tuvākajiem četriem skābekļa atomiem, ir izcelts (b). Temperatūras atkarība MSRD faktoram σ^2 tuvākajiem četriem Mo–O atomu pāriem CuMoO₄, iegūta, izmantojot regularizācijas (EDARDF kods [17]) un RMC/EA metodes (c).

EXAFS analīze, izmantojot RMC/EA metodi

Tālāka EXAFS datu analīze ar RMC/EA metodi ļāva rekonstruēt no temperatūras atkarīgus trīsdimensionālus CuMoO₄ struktūras modeļus, kas atbilst eksperimentālajiem datiem vienlaicīgi Cu un Mo K-malām.

Ar RMC/EA iegūtie CuMoO₄ EXAFS spektri pie izvēlētām temperatūrām ir parādīti 6.1.4(a-d). attēlos. Ir redzams, ka eksperimentālos EXAFS spektrus pie 200 K un 300 K var viegli aprakstīt ar atbilstoši γ un α fāžu struktūras modeļiem. Savukārt eksperimentālos datus pie $T=250$ K var vienlīdz labi aprakstīt gan ar α , gan ar γ fāzēm, kas norāda uz to, ka pie šīs temperatūras abas fāzes pastāv līdzās tuvā attiecībā. Šis secinājums saskan ar lineārās kombinācijas analīzes rezultātiem (Att. 6.1.1(c)), kas paraugā paredz 60% γ -CuMoO₄ un 40% α -CuMoO₄ fāzes klātbūtni [53].



Att. 6.1.4: RMC/EA aprēķinu rezultāti CuMoO₄ Cu un Mo K-malām pie izvēlētām temperatūrām: eksperimentālie un aprēķinātie EXAFS spektri $\chi(k)k^2$ iegūti, izmantojot α - un γ -CuMoO₄ sākotnējos struktūras modeļus (a,c) un atbilstošās Furjē transformācijas (b,d). No RMC/EA CuMoO₄ struktūras modeļu koordinātēm iegūtās radiālā sadalījuma funkcijas $g(R)$ trim neekivalentiem Cu–O un Mo–O atomu pāriem (e). Raustītās līnijas atbilst starpatomu attālumiem atbilstoši difrakcijas datiem [1].

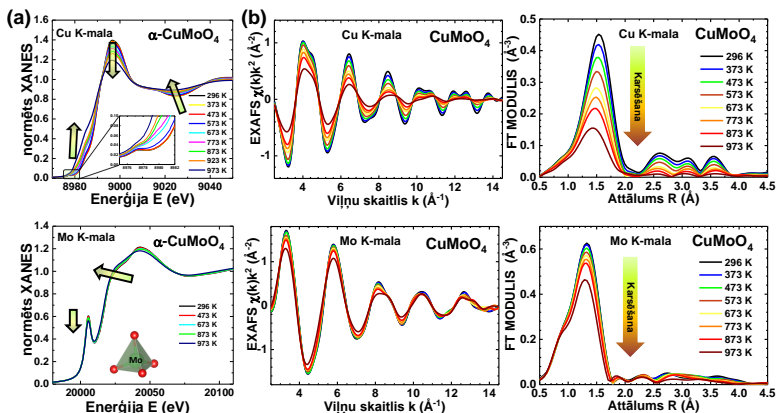
Radiālā sadalījuma funkcijas $g(R)$ ap vara un molibdēna atomiem atkarībā no temperatūras tika aprēķinātas no iegūto RMC/EA struktūras modeļu koordinātēm. Pirmās koordinācijas sfēras sadalījumi pie 10 K un 300 K ir salīdzināti 6.1.4(e). attēlā. Jāņem vērā, ka CuMoO₄ struktūrā var izšķirt trīs neekivalentus Cu un Mo atomus ar dažādu lokālo apkārtni. RMC/EA aprēķinos iegūtās MSRDF faktoru vērtības Mo–O atomu pārim sakrīt ar tām, kas iegūtas ar uz regularizāciju balstīto metodi (Att. 6.1.3(c)).

6.1.2. CuMoO_4 pie augstām temperatūrām²

Šajā sadaļā ir apkopots pētījums par saistību starp CuMoO_4 struktūru un termohromajām īpašībām, kas novērotas augsto temperatūru diapazonā. Jāņem vērā, ka pie augstām temperatūrām (> 300 K) CuMoO_4 nenotiek strukturālas fāžu pārejas un materiāls saglabā α -fāzi. Pētījumā tika izmantota Cu un Mo K-malas rentgenabsorbcijas spektroskopija, lai izprastu sildīšanas ietekmi (no 296 uz 973 K) uz lokālo atomāro struktūru un režģa dinamiku α - CuMoO_4 materiālā.

Rentgenabsorbcijas eksperimentālie dati

Eksperimentālos datus (Att. 6.1.5) redzams, ka materiālu sildot būtiskāk tiek ietekmēta vara atomu lokālā apkārtnē nekā molibdēna. Pie tam, termiskās nesakārtotības efekti stipri ietekmē ne tikai Cu K-malas EXAFS spektrus, bet arī XANES reģionu.



Att. 6.1.5: No temperatūras atkarīgi eksperimentālie α - CuMoO_4 Cu un Mo K-malas XANES (a) un EXAFS spektri ar Furjē transformācijām (b).

Cu K-malas pirms malas pīķis pie ~ 8978 eV ir ar mazu intensitāti. Tā izcelsme ir $1s(\text{Cu}) \rightarrow 3d(\text{Cu}) + 2p(\text{O})$ pāreja [54], kas seškārtīgā vai pieckārtīgā koordinācijā ir mazāk varbūtīga nekā tetraedriskajā. Tomēr pirms malas pīķa mazā intensitāte, galvenokārt, ir neaizņemto stāvokļu ($\text{Cu}^{2+}(3d^9)$) ierobežotā skaita dēļ. Šis pīķis kļūst vēl neizteiktāks pie lielākām temperatūrām (Att. 6.1.5). Palielinoties temperatūrai, Cu K malas XANES spektri parāda diezgan spēcīgu reakciju – parādās plecs pie ~ 8985 eV, galvenais pīķis pie ~ 8997 eV samazinās un pieaug absorbcija pie ~ 9025 eV. Tik stipras izmaiņas Cu K-malas XANES spektros nevar būt saistītas tikai ar kristālrežģa izplešanos.

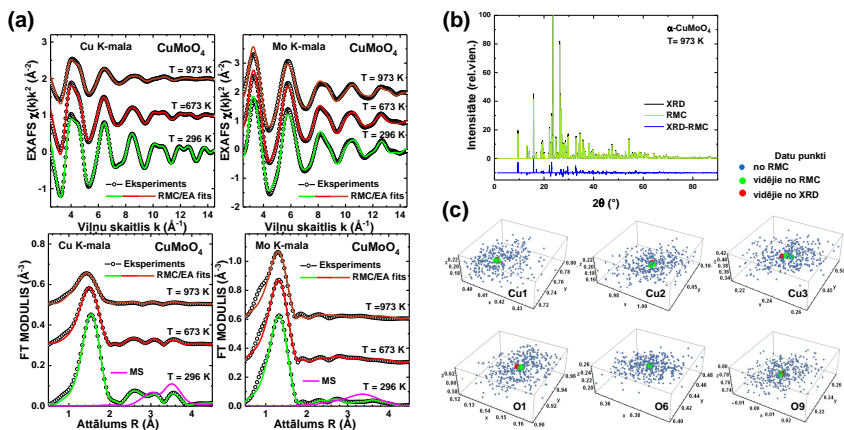
²Šajā apakšnodaļā prezentētais pētījums ir publicēts: I. Jonane, A. Anspoks, G. Aquilanti, A. Kuzmin, **High-temperature X-ray absorption spectroscopy study of thermochromic copper molybdate**, Acta Mater. 179 (2019) 26-35.

Teorētiskie XANES aprēķini statiskām līdzsvara struktūrām pie dažādām temperatūrām [1], ņemot vērā režģa termisko izplešanos, dod līdzīgus XANES spektrus (Att. 6.1.7(e)). Vienīgā atšķirība ir svārstību frekvencē virs absorbcijas malas, kas sagaidāms starpatomu attāluma palielināšanās dēļ. No tā izriet, ka statiski līdzsvara struktūras modeļi nespēj reproducēt temperatūras izraisītās izmaiņas eksperimentā novērotajos XANES datos, un strukturālajā modeli jāiekļauj termiskā nesakārtotība.

Svarīgs ir fakts, ka atomi strukturālajos modeļos, kas iegūti no EXAFS spektriem, izmantojot RMC aprēķinus, ir novirzīti no to līdzsvara pozīcijām, lai reproducētu termisko nesakārtotību, un iekļauj korelācijas efektus atomu kustībā. Tāpēc šīs atomu koordinātes tika izmantotas, lai interpretētu XANES temperatūras atkarību.

RMC/EA aprēķinu rezultāti

RMC/EA metode ļāva veikt rūpīgu polikristāliskā α -CuMoO₄ EXAFS spektru analīzi vienlaicīgi Cu un Mo K-malām. Iegūtie 3D struktūras modeļi ietver termiskās nesakārtotības efektus. Tajā pašā laikā atbilstošās atomu Vaikofa pozīcijas sakrīt ar zināmajiem difrakcijas datiem [1] (Att. 6.1.6).

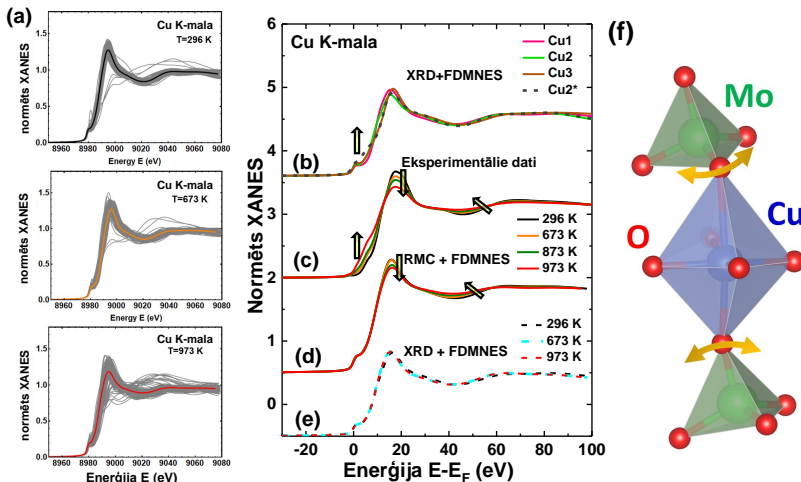


Att. 6.1.6: α -CuMoO₄ RMC/EA-EXAFS aprēķinu rezultāti pie izvēlētām temperatūrām: Cu un Mo K-malas EXAFS spektri $\chi(k)k^2$ un to Furjē transformācijas (a). RMC/EA aprēķinos iegūtā α -CuMoO₄ struktūras modeļa pie 973 K atbilstošās difraktogrammas salīdzinājums ar difrakcijas datiem (b). Ilustratīvs attēls atomu pozīcijām vienībās šūnā iegūtām RMC/EA-EXAFS simulācijās pie 973 K (zils). No difrakcijas [1] iegūto Vaikofa pozīciju (sarkans) salīdzinājums ar vidējajām pozīcijām no RMC/EA simulācijām (zaļš).

RMC/EA simulācijās iegūtie struktūras modeļi tika izmantoti, lai aprēķinātu konfigurācijām vidējos Cu K-malas XANES spektrus ar *ab initio*

NODAĻA 6. REZULTĀTU PĀRSKATS

pilnas daudzkārtējās izkliedes teoriju (FDMNES kodu) [11, 12]. Iegūtie spektri ir parādīti 6.1.7 (a).attēlā. Var redzēt, ka dažas konfigurācijas dod diezgan atšķirīgus XANES, bet vidējais XANES spektrs ir tuvs eksperimentālajiem datiem (Att. 6.1.7(c,d)). Izmantojot šos struktūras modeļus, ir iespējams reproducēt eksperimentāli novēroto temperatūras atkarību, ieskaitot galvenā pīķa uzvedību pie ~ 8997 eV un sīkstruktūru pie ~ 9025 eV. Detalizētāka analīze ļāva arī interpretēt izmaiņas Cu K-malas plecā pie ~ 8985 eV, kas ir saistītas ar aksiālajiem skābekļa atomiem. Proti, kamēr MoO_4 tetraedri var tikt uzskatīti par cietām struktūrvienībām, sildot novērojama korelācijas samazināšanās atomu kustībā starp varu un atbilstošajiem aksiālajiem skābekļa atomiem (Att. 6.1.7(f)). Šis dinamiskais efekts ir galvenais cēlonis temperatūras izraisītajām izmaiņām $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ lādiņa pārnesei procesos, un tādējādi ir $\alpha\text{-CuMoO}_4$ termohromo īpašību izcelsmes avots pie augstām temperatūrām [48].



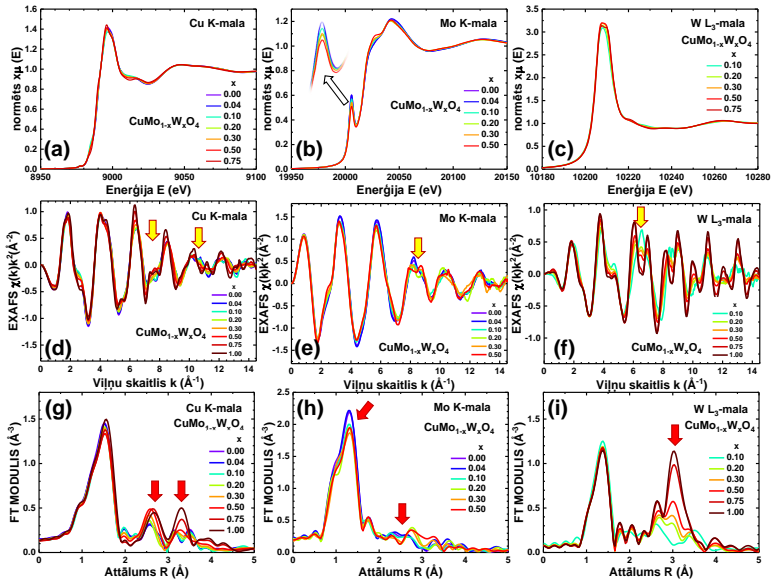
Att. 6.1.7: $\alpha\text{-CuMoO}_4$ Cu K-malas XANES spektri: Aprēķinātie Cu K-malas XANES spektri atsevišķiem atomiem *superšūnā* (pelēkās līnijas) un vidējie XANES spektri (krāsainās līnijas) (a). XANES spektri, kas aprēķināti neekvivalentiem atomiem līdzsvara struktūrā, atbilstoši difrakcijas datiem pie 296 K. $\text{Cu}2^*$ spektrs atbilst $\text{Cu}2$ atomam bez diviem aksiālajiem skābekļa atomiem (b). Eksperimentālie XANES spektri pie izvēlētām temperatūrām (c). Vidējie XANES spektri aprēķināti no RMC/EA struktūras modeļiem pie izvēlētām temperatūrām (d). Vidējie XANES spektri, kas aprēķināti no difrakcijas datiem noteiktās temperatūrās, ņemot vērā režģa izplešanos (e). Ilustrācija par korelācijas samazināšanos atomu kustībā starp varu un aksiālajiem skābekļa atomiem (f).

6.2. $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ rentgenabsorbcijas pētījumi

Šī sadaļa ir veltīta volframa koncentrācijas ietekmei uz $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ struktūru un īpašībām. Īpaša uzmanība tiek pievērsta $\text{CuMo}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ savienojumam, jo tas varētu būt vispievilcīgākais cietais šķīdums no visas sērijas praktiskiem pielietojumiem sakarā ar fāžu pāreju no γ uz α fāzi temperatūru intervālā starp 0 un 100°C [4, 6]. Daudz-malu rentgenabsorbcijas spektroskopija tika izmantota, lai pētītu izmaiņas $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) cieto šķīdumu lokālajā apkārtnē pie istabas temperatūras un $\text{CuMo}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ temperatūru intervālā no 10 līdz 100 K.

6.2.1. $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ atkarībā no sastāva

Ekspimentālie $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ EXAFS spektri (Att. 6.2.1) parāda izteiktu atkarību no x , kas ir saistīta ar lielo atšķirību Mo un W atomu masās un elektronu konfigurācijās.



Att. 6.2.1: $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ cieto šķīdumu eksperimentālie Cu, Mo K-malu un W L_3 -malas XANES (a-c) un EXAFS spektri $\chi(k)k^2$ (d-f) un to Furjē transformācijas aprēķinātās k -telpas intervālā $2.5\text{--}14.5 \text{ \AA}^{-1}$, izmantojot Athena programmu (g-i).

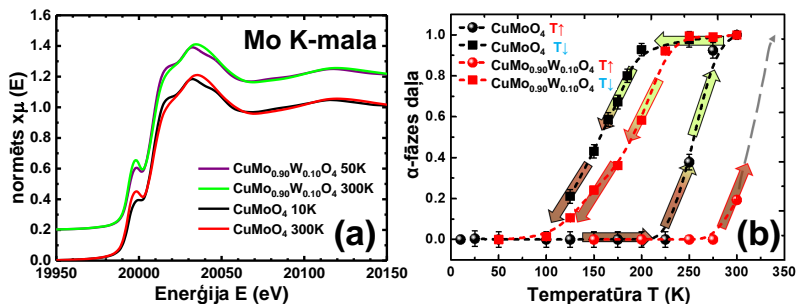
Ar RMC/EA metodi vienlaicīgi analizējot vairāku absorbcijas malu (Cu, Mo K-malu un W L_3 -malas) EXAFS spektrus, tika iegūti struktūras modeļi $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ cietajiem šķīdumiem, kur $x = 0.20, 0.30, 0.50, 0.75$. Tika parādīts, ka daudzkārtējās izkliedes efektiem ir svarīga loma cieto šķīdumu

spektru analizē, lai precīzi aprakstītu tālāko koordinācijas sfēru ieguldījumu. Detalizēta absorbējošo metālu atomu radiālo un leņķu sadalījuma funkciju analīze deva informāciju par koordinācijas sfēru izkropļojuma pakāpi un tās atkarību no sastāva.

CuO_6 oktaedru aksiālā izkropļojuma rezultātā rodas monomodāls O–Cu–O leņķa sadalījums ar vidējo vērtību $\varphi \approx 88^\circ$. Tajā pašā laikā Mo vai W atomu nobīde no oktaedru centra noved pie bimodāliem O–Mo–O un O–W–O leņķu sadalījumiem ar maksimumiem attiecīgi pie $\varphi \approx 80^\circ$ un 96° . Cietajos šķīdumos, kur $x \geq 0.20$, molibdēna un volframa atomi ir oktaedriski koordinēti ar skābekļa atomiem, bet MoO_6 oktaedri ir nedaudz vairāk izkropļoti nekā WO_6 . Abiem metāliem izkropļotos oktaedrus veido trīs īsas un trīs garas metāla–skābekļa saites, un tuvāko trīs skābekļa atomu grupai ir šaurs sadalījums. Molibdēna atomu spēja pieņemt lokāli izkropļotu lokālo apkārtni ļauj tiem pielāgoties cietā šķīduma struktūrai, kuru nosaka ar volframu saistītais apakšrežģis.

6.2.2. $\text{CuMo}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ atkarībā no temperatūras³

$\text{CuMo}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ cietajam šķīdumam piemīt termohromās īpašības līdzīgas tīram CuMoO_4 . Tomēr tika novērots, ka 10 mol% volframa pievienošana CuMoO_4 rada lokālu nesakārtotību un stabilizē γ -fāzi, kas noved pie fāžu pārejas temperatūras paaugstināšanās par ~ 50 – 100 K (Att. 6.2.2).

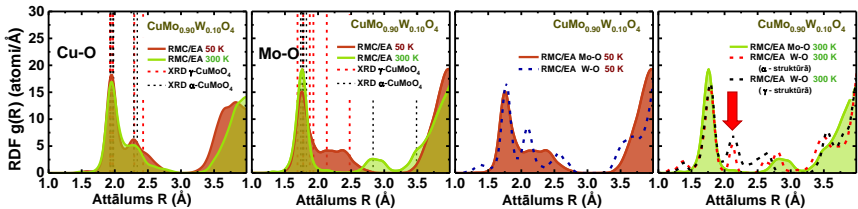


Att. 6.2.2: CuMoO_4 un $\text{CuMo}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ eksperimentālie Mo K-malas XANES spektri pie 300 K (α -fāze) un 10 K/50 K (γ -fāze) (a). Temperatūras atkarība α -fāzes daļai CuMoO_4 un $\text{CuMo}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ paraugos sildot un dzesējot, kas iegūta no Mo K-malas XANES spektra lineārās kombinācijas analīzes (b). Pelēkā rautūtā bulta ir ekstrapolācija virs istabas temperatūras.

Radiālā sadalījuma funkcijas $g(R)$ Cu–O, Mo–O un W–O atomu pāriem, aprēķinātas no $\text{CuMo}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ RMC/EA struktūras modeļu atomu

³Rezultāti, kas ir saistīti ar $\text{CuMo}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$, ir publicēti: I. Jonane, A. Cintins, A. Kalinko, R. Chernikov, A. Kuzmin, *Low temperature X-ray absorption spectroscopy study of CuMoO_4 and $\text{CuMo}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ using reverse Monte-Carlo method*, Rad. Phys. Chem. 175 (2020) 108411.

koordinātēm, ir parādītas 6.2.3. attēlā. Pie zemām temperatūrām (50 K) γ -fāzē volframa atomiem ir izkropļota oktaedriskā koordinācija līdzīga molibdēnam. Pie 300 K (α -fāzē), kad Mo atomu koordinācija kļūst tetraedriskā, W atomi sliecas ieņemt vairāk izkropļotu vidi. Salīdzinot $g_{\text{Mo-O}}(R)$ un $g_{\text{W-O}}(R)$ (Att. 6.2.3), ir redzams, ka W-O sadalījumā parādās papildus grupa ar skābekļa atomiem pie aptuveni 2.1 Å un nākamā atomu grupa pie 2.8 Å ir mazliet nobīdīta un sadalījusies. Turklāt RMC/EA aprēķini W L_3 -malai α - $\text{CuMo}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ gadījumā, izmantojot sākotnējo struktūras modeli, kas atbilst γ -fāzei (volframs ar izkropļotu oktaedrisku apkārtni) dod mazliet labāku sakrītību ar eksperimentālajiem datiem, un tajā pašā laikā $g_{\text{W-O}}(R)$ sadalījuma forma ir diezgan tuvu tai, ko deva aprēķins, izmantojot α -fāzes struktūras modeli.

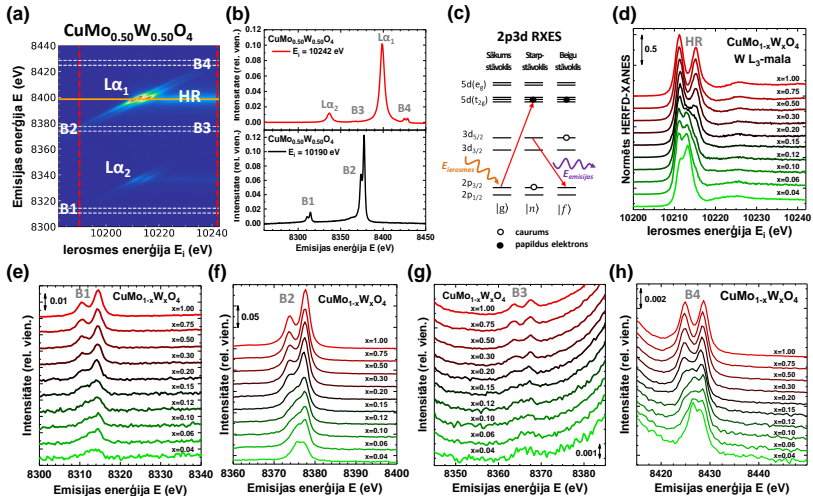


Att. 6.2.3: Radiālā sadalījuma funkcijas $g(R)$ Cu–O, Mo–O un W–O atomu pāriem aprēķinātas no $\text{CuMo}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ RMC/EA struktūras modeļu atomu koordinātēm. Raustītās vertikālās līnijas atbilst starpatomu attālumiem atbilstoši difrakcijas datiem [1]. Sarkanā bulta norāda uz skābekļa atomu grupu, kas nepastāv tetraedriskajā koordinācijā.

Šie rezultāti apstiprina volframa atomu tendenci α - $\text{CuMo}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ cietajos šķīdumos pielāgoties vairāk izkropļotai lokālai apkārtni, kas ir tuvāka oktaedriskais, nekā tetraedriskai atomu konfigurācijai ar skābekļa atomiem, tādējādi ietekmējot $\alpha \leftrightarrow \gamma$ fāžu pārejas temperatūru/spiedienu un palīdzot stabilizēt γ -fāzi istabas temperatūrā.

6.3. W L₃-malas RXES pētījumi CuMo_{1-x}W_xO₄⁴

CuMo_{1-x}W_xO₄ cietajiem šķīdumiem tika veikti W L₃-malas rezonanses rentgena emisijas spektroskopijas (2p3d RXES) mērījumi, lai sekotu volframa lokālās atomārās un elektroniskās struktūras izmaiņām, notiekot termohromajai fāžu pārejai, atkarībā no parauga sastāva un temperatūras. Eksperimenta rezultāti tika papildināti ar *ab initio* aprēķiniem [28].



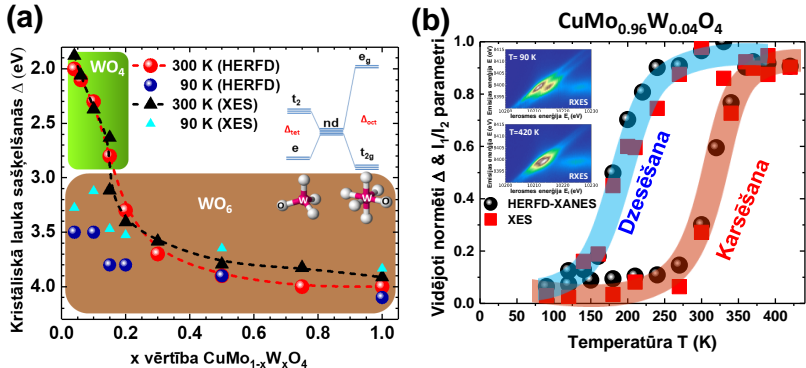
Att. 6.3.1: RXES eksperimentālie dati CuMo_{1-x}W_xO₄ cietajiem šķīdumiem atkarībā no sastāva: CuMo_{0.50}W_{0.50}O₄ RXES intensitāte atkarībā no ierosmes un emitētās rentgenstarojuma enerģijas (RXES plakne), iegūta pie 300 K (a). RXES plaknes vertikālie šķērsgriezumi pie ierosmes enerģijām $E_i=10190$ eV un 10242 eV, kas (a) panelī atbilst sarkanām raustītām līnijām. Novērotās joslas ($L\alpha_1$, α_2 un B1-B4) ir atzīmētas (b). Schematiska diagramma 2p3d RXES procesam, kad atoms ir oktaedriskā koordinācijā (c). W L₃-malas HERFD-XANES spektri dažādiem CuMo_{1-x}W_xO₄ cietajiem šķīdumiem, iegūti pie emisijas enerģijas $E_e=8398.5\pm 0.2$ eV (horizontālā oranžā līnija (a) panelī) (d). Augstas izšķirtspējas ārpus rezonanses reģiona emisijas spektri dažādiem CuMo_{1-x}W_xO₄ paraugiem, iegūti ierosinot ar $E_i=10190$ eV – pirms W L₃-malas (e,g) un ar $E_i=10242$ eV – virs W L₃-malas (f,h).

RXES plaknes (Att. 6.3.1) analīze sniedz vērtīgu informāciju par volframa atomu koordināciju parauga tilpumā un ļauj noteikt kristāliskā lauka sašķelšanās parametru Δ volframa 5d stāvokļiem (Att. 6.3.2). Turklāt šo informāciju var iegūt no RXES plaknes analīzes, izmantojot dažādas

⁴Šajā apakšnodaļā prezentētais pētījums ir publicēts: I. Pudza, A. Kalinko, A. Cintins, A. Kuzmin, Study of the thermochromic phase transition in CuMo_{1-x}W_xO₄ solid solutions at the W L₃-edge by resonant X-ray emission spectroscopy, Acta Mater. 205 (2021) 116581.

perspektīvas: no augstas enerģijas izšķirtspējas caur fluorescenci detektētas rentgenabsorbcijas pie-malas struktūras (HERFD-XANES) un augstas enerģijas izšķirtspējas ārpus rezonanses rentgenstaru emisijas spektriem, ierosinātiem pirms un pēc rezonanses nosacījumiem (Att.6.3.1). RXES plakņu analīze parāda nepārprotamas priekšrocības salīdzinājumā ar tradicionālo XANES, jo tiek atklātas spektrālās iezīmes ar daudz augstāku izšķirtspēju.

Tika novērots, ka volframa joniem ir oktaedriskā koordinācija CuMo_{1-x}W_xO₄ paraugiem ar $x > 0.15$ gan pie augstām, gan zemām temperatūrām. Turpretī atdzesējot paraugus ar mazāku volframa koncentrāciju līdz 90 K, to koordinācija mainās no tetraedriskas uz oktaedrisku (Att. 6.3.2(a)). Neskatoties uz to, pie 300 K cietajiem šķīdumiem, kur $x < 0.15$, eksistē zināms volframa jonu daudzums, kas pastāv līdzās arī oktaedriskā apkārtne. Iegūtie rezultāti labi korelē ar šo materiālu optiskajām īpašībām, proti, krāsas maiņu no zaļganas uz brūnu, atdzesējot vai palielinot W koncentrāciju.



Att. 6.3.2: Kristāliskā lauka sašķelšanās parametrs Δ atkarībā no x CuMo_{1-x}W_xO₄ cietajos šķīdumos pie 90 K un 300 K: iegūts no ārpus rezonanses rentgenstaru emisijas (Att. 6.3.1(f)) un HERFD-XANES (Att. 6.3.1(d)) spektriem. Parādīta arī shematiska enerģijas līmeņu diagramma, kas parāda volframa 5d stāvokļu kristāliskā lauka sašķelšanos tetraedriskā un oktaedriskā apkārtne (a). CuMo_{0.96}W_{0.04}O₄ RXES dati atkarībā no temperatūras: RXES plaknes daļas pie 90 K un 420 K, paraugu sildot. Vidējā vērtība no normēta pīķa sašķelšanās lieluma (Δ) un pīķu intensitātes attiecības (I_1/I_2) atkarībā no temperatūras (b).

RXES metode ir ļoti piemērota *in situ* mērījumiem, un šajā darbā tika izmantota, lai sekotu pirmās kārtas strukturālās fāžu pārejas starp α un γ fāzēm histerēzes cilpai CuMo_{1-x}W_xO₄ cietajos šķīdumos, dzesējot un sildot pat pie zemas ($x < 0.10$) volframa koncentrācijas (Att. 6.3.2(b)). Izmaiņas spektros atspoguļo pārejas starp tetraedrisku (α -fāze) un oktaedriski (γ -fāze) volframa koordināciju.

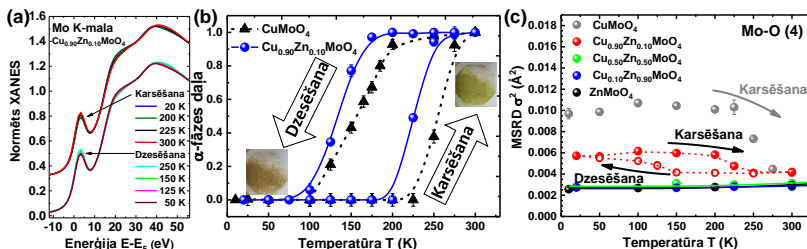
6.4. $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ rentģenabsorbcijas pētījumi ⁵

Šeit īsumā tiek aprakstīta Zn^{2+} jonu ietekme uz polikristālisku $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ ($x=0.10, 0.50, 0.90$) cieto šķīdumu termohromajām īpašībām.

XANES un EXAFS spektru analīze atklāja, ka Cu^{2+} jonu aizstāšana ar Zn^{2+} joniem stabilizē α -fāzi, kas ir dabiska α - ZnMoO_4 savienojumam. Aizstāšana maina cieto šķīdumu elektronisko struktūru, jo Cu^{2+} joniem ar $3d^9$ elektronisko konfigurāciju ir *Jahn-Teller* efekts, savukārt tā nav Zn^{2+} joniem ar aizpildītu $3d$ čaulu.

Starp apskatītajiem cietajiem šķīdumiem tikai $\text{Cu}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{MoO}_4$ paraugam tika novērota termohromā fāžu pārejā starp α un γ fāzēm ar histerēzes raksturu (Att. 6.4.1). Balstoties uz Mo K-malas XANES analīzi, aptuveni 50% no α - $\text{Cu}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{MoO}_4$ pāriet zemo temperatūru γ -fāzē pie $T_{1/2C} \approx 134$ K, paraugu dzesējot, kamēr 50% no γ - $\text{Cu}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{MoO}_4$ pāriet atpakaļ α -fāzē $T_{1/2H} \approx 226$ K sildīšanas laikā. Šīs temperatūras ir zemākas par tām, kas atbilst tīram CuMoO_4 .

Tika veikta detalizēta MSRD faktoru analīze metāla un skābekļa saitēm pirmajā koordinācijas sfērā. Tika atklāts, ka vara aizstāšana ar cinku spēcīgi ietekmē Mo^{6+} jonu lokālo apkārtni. Šo rezultātu var izskaidrot ar molibdēna koordinācijas nestabilitāti, kas ir tetraedriskā α - $\text{Cu}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{MoO}_4$ cietajā šķīdumā, bet mainās uz izkropļotu oktaedrisku, režģim saraujoties pie zemām temperatūrām γ - $\text{Cu}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{MoO}_4$ fāzē. Šis efekts ir līdzīgs temperatūras vai spiediena izsauktajai $\alpha \rightarrow \gamma$ fāžu pārejai CuMoO_4 [1]. Iespēja pielāgot CuMoO_4 termohromās īpašības ar cinka joniem var pavērt iespējas materiāla izmantošanai zemo temperatūru diapazonā, lai uzraudzītu uzglabāšanas apstākļus temperatūru jutīgiem produktiem.



Att. 6.4.1: $\text{Cu}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{MoO}_4$ temperatūras atkarība: eksperimentālie Mo K-malas XANES (a). Temperatūras atkarība α -fāzes daļai CuMoO_4 un $\text{Cu}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{MoO}_4$ paraugos. $\text{Cu}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{MoO}_4$ parauga fotogrāfijas pie 77 K (brūngans) un 300 K (zaļš) arī ir parādītas (b). RMC/EA aprēķinos iegūtie MSRD faktori tuvākajiem 4 Mo–O atomu pāriem $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ (c).

⁵Šis pētījums ir publicēts: I. Pudza, A. Anspoks, A. Cintins, A. Kalinko, E. Welter, A. Kuzmin, **The influence of Zn^{2+} ions on the local structure and thermochromic properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ solid solutions**, *Materials Today Communications* 28 (2021) 102607.

Kopsavilkums un secinājumi

Šajā disertācijā ir apkopoti galvenie rezultāti vara molibdāta (CuMoO_4) un tā cieto šķīdumu ar volframu ($\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$) un cinku ($\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$) pētījumiem atkarībā no temperatūras un sastāva ar rentgenstaru absorbcijas un rezonanses rentgenstaru emisijas spektroskopijām (XAS un RXES). Augstas kvalitātes XAS un RXES eksperimentālie dati tika iegūti četru eksperimentu laikā, kas tika veikti sinhrotronā starojuma centros.

EXAFS un XANES spektru interpretācijas nav vienkārša, un bieži vien ir nepieciešams izmantot attīstītas simulāciju metodes. Jo īpaši tas attiecas uz materiāliem ar zemu simetriju – tādiem kā CuMoO_4 un tā cietajiem šķīdumiem. Šajā darbā tiek parādīts, ka, lai gan termisko svārstību un statistiskās nesakārtoības ņemšana vērā XAS ir sarežģīts uzdevums, to var veiksmīgi atrisināt, izmantojot RMC/EA simulācijas kopā ar *ab initio* daudzkārtējās izklides aprēķiniem. Tomēr arī vienkārša lineārās kombinācijas XANES datu analīze un uz regularizāciju balstīta EXAFS datu analīzes metode var sniegt vērtīgu informāciju par materiāla lokālo atomāro struktūru. Šajā darbā lokālo struktūru jutīgā XAS ļāva izpētīt saistību starp CuMoO_4 strukturālajām un termohromajām īpašībām temperatūru intervālā no 10 līdz 973 K. EXAFS spektru analīze vienlaicīgi vairākām absorbcijas malām, izmantojot RMC/EA metodi, ļāva iegūt un detalizēti analizēt CuMoO_4 un tā cieto šķīdumu 3D struktūras modeļus.

Pēc CuMoO_4 XAS datu analīzes zemo temperatūru diapazonā (10–300 K) bija iespējams rekonstruēt fāžu pārejas starp α un γ fāzēm histerēzi. Balstoties uz šiem datiem, $\gamma \rightarrow \alpha$ fāžu pāreja notiek paraugu sildot temperatūru intervālā no 230 līdz 280 K, savukārt $\alpha \rightarrow \gamma$ pāreja notiek starp 120 un 200 K, paraugu dzesējot. Sildot γ - CuMoO_4 , molibdēna koordinācija ar skābekļa atomiem pakāpeniski izmainās no stipri izkropļotas oktaedriskas uz mazāk izkropļotu tetraedrisku. Pie 250 K paraugs sastāv no ~60% γ -fāzes un ~40% α -fāzes.

No temperatūras atkarīgo Mo K-malas EXAFS spektru analīze ar uz regularizāciju balstītu metodi un RMC/EA simulācijām (vienlaicīgi Mo un Cu K-malām) deva temperatūras atkarību radiālā sadalījuma funkcijām $g_{\text{Mo-O}}(R)$ un apstiprināja, ka $\gamma \rightarrow \alpha$ fāžu pāreja notiek pakāpeniski temperatūru intervālā no 225 un 275 K. Termisko efektu ietekme uz molibdēna atomu lokālo apkārtni abās γ un α fāzēs ir salīdzinoši vāja, un nesakārtoībā dominē statistiskie izkropļojumi.

$\text{CuMo}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ cietajam šķīdumam piemīt termohromās īpašības līdzīgas tīram CuMoO_4 . Tomēr 10 mol% volframa pievienošana CuMoO_4

izsauc izkropļojumus struktūrā un stabilizē γ -fāzi. Tas noved pie fāžu pārejas temperatūru pieauguma par ~ 50 – 100 K.

XANES un EXAFS spektru analīze atklāja, ka Cu^{2+} jonu aizvietošana ar Zn^{2+} vara molibdātā stabilizē α -fāzi, kas ir dabiska α - ZnMoO_4 . Aizvietošana maina cieto šķīdumu elektronisko struktūru, jo Cu^{2+} joniem ar $3d^9$ elektronisko konfigurāciju ir *Jahn-Teller* efekts, savukārt tā nav Zn^{2+} joniem ar aizpildītu $3d$ čaulu. $\text{Cu}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{MoO}_4$ fāžu pārejas histerēze nobīdās uz zemākām temperatūrām ($T_{1/2C} \approx 134$ K un $T_{1/2H} \approx 226$ K). Lielāka Zn^{2+} koncentrācija stabilizē α -fāzi visā temperatūru diapazonā. Vara aizstāšana ar cinku stipri ietekmē Mo^{6+} jonu lokālo apkārtni. Šo rezultātu var izskaidrot ar molibdēna koordinācijas nestabilitāti, kas ir tetraedriska α -fāzē, bet mainās uz izkropļotu oktaedrisku, režģim saraujoties pie zemām temperatūrām γ -fāzē.

Iespēja pielāgot CuMoO_4 termohromās īpašības vēlamākiem temperatūru diapazoniem, pievienojot volframu vai cinku, padara to perspektīvu pielietojumiem kā indikatoru temperatūru jutīgu produktu uzglabāšanas/apstrādes apstākļu uzraudzīšanai.

CuMoO_4 termohromās īpašības augsto temperatūru diapazonā (300–973 K) nav saistītas ar fāžu pāreju. Pētījumā tika atklāts, ka paraugu sildot, vara atomu lokālā apkārtnē tiek vairāk ietekmēta nekā molibdēna. Tika parādīts, ka termiskās nesakārtotības efekti ietekmē ne tikai EXAFS, bet arī XANES reģionu.

RMC/EA simulācijas ļāva iegūt 3D CuMoO_4 struktūras modeļus atkarībā no temperatūras, ņemot vērā termiskās nesakārtotības efektu. Tajā pašā laikā atbilstošās atomu vidējās pozīcijas vienības šūnā (Vaikofa pozīcijas) kļūdu robežās sakrita ar zināmajiem difrakcijas datiem. Šie struktūras modeļi tika izmantoti, lai aprēķinātu konfigurācijas vidējos XANES spektrus, izmantojot *ab initio* pilnas daudzkārtējās izkliedes teoriju. Aprēķinātie XANES spektri atbilst eksperimentālajiem datiem un kvalitatīvi reproducē galvenās no temperatūras atkarīgās XANES pazīmes. Kamēr MoO_4 tetraedri var tikt uzskatīti par cietām struktūrvienībām, sildot novērojama korelācijas samazināšanās atomu kustībā starp varu un aksiālajiem skābekļa atomiem. Šis dinamiskais efekts ir galvenais cēlonis temperatūras izraisītajām izmaiņām $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ lādiņa pārnesei procesos, un tādējādi ir α - CuMoO_4 termohromo īpašību izcelsmes avots, materiālu sildot virs istabas temperatūrām.

$\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ EXAFS spektru izmaiņas pie visām metālu absorbcijas malām cieši korelē ar $\text{Mo}:\text{W}$ attiecību. Tika parādīts, ka daudzkārtējās izkliedes efektiem ir svarīga loma $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ cieto šķīdumu XAS spektru analīzē un tie ir jāņem vērā, lai precīzi aprakstītu tālāko koordinācijas sfēru ieguldījumu. Pie istabas temperatūras $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ cietie šķīdumi, kur $x \sim 0.15$, ir ar volfromīta tipa CuMoO_4 -III fāzi, kas ir izostrukturāla CuWO_4 . Molibdēna atomu spēja pieņemt lokāli izkropļotu lokālo apkārtni ļauj tiem pielāgoties cietā šķīduma struktūrai, kuru nosaka ar volframu saistītais apakšrežģis.

Volframa loma cietajos šķīdumos tika pētīta detalizētāk ar W L_{3} -malas RXES (2p3d RXES). Tas ļāva sekot kristāliskā lauka radītajai volframa 5d stāvokļu sašķelšanai. Turklāt šo informāciju var iegūt no RXES plaknes analīzes, izmantojot dažādas pieejas: no augstas enerģijas izšķirtspējas caur fluorescenci detektētas rentgenabsorbcijas pie-malās struktūras (HERFD-XANES) un augstas enerģijas izšķirtspējas ārpus rezonanses rentgenstaru emisijas spektriem, ierosinātiem pirms un pēc rezonanses nosacījumiem. RXES plakņu analīzei ir priekšrocības salīdzinājumā ar tradicionālo XANES, jo tiek atklātas spektrālās iezīmes ar daudz labāku izšķirtspēju.

Tika novērots, ka volframa joniem vienmēr ir oktaedriska koordinācija $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ paraugiem ar $x > 0.15$, turpretī atdzēsējot paraugus ar mazāku volframa koncentrāciju, to koordinācija mainās no tetraedriska uz oktaedrisku. Neskatoties uz to, eksistē zināms volframa jonu daudzums, kas pastāv līdzās arī oktaedriskā apkārtnē pie 300 K cietajiem šķīdumiem, kur $x < 0.15$. Iegūtie rezultāti labi korelē ar šo materiālu termohromajām īpašībām, proti, krāsas maiņu no zaļganās uz brūnās, atdzēsējot vai palielinot volframa koncentrāciju.

$\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ cieto šķīdumu termohromās īpašības nosaka to elektroniskā struktūra, kas ir saistīta ar izmaiņām caurlaidības logā optiskajos spektros [6, 7]. Volframa lokālās koordinācijas izmaiņas no tetraedriska uz oktaedrisko ietekmē aizliegtās zonas platumu, kuru nosaka lādiņa pārnese starp skābekļa un metāla joniem [6]. Aizliegtā zona ir mazāka, kad volframs ir ar oktaedrisku koordināciju [7], proti, cietajos šķīdumos ar lielāku volframa koncentrāciju vai pie zemākām temperatūrām.

Šis darbs parāda XAS un RXES metožu iespējas, lai pētītu lokālās atomārās struktūras izmaiņas funkcionālos termohromos materiālos ar kontrolējamām īpašībām, ņemot par piemēru CuMoO_4 un tā cietos šķīdumus. Iegūtie rezultāti uzlabo izpratni par saistību starp apskatīto materiālu strukturālajām un termohromajām īpašībām.

Galvenie secinājumi:

- XAS un RXES metodes ir labi piemērotas lokālās struktūras pētījumiem materiālos ar zemu simetriju, piemēram, CuMoO_4 un tā cietajos šķīdumos.
- Termiskā nesakārtotība CuMoO_4 augstās temperatūrās stiprāk ietekmē vara atomu lokālo apkārtni nekā molibdēna.
- CuMoO_4 termohromā fāžu pāreja zemās temperatūrās ir saistīta ar molibdēna koordinācijas maiņu starp izkropļotu oktaedrisku un tetraedrisku.
- Volframa un cinka jonu pievienošana CuMoO_4 maina tā termohromās īpašības.

Tēzes

1. CuMoO_4 termohromās fāžu pārejas starp α un γ fāzēm histerēze, kas novērojama temperatūru diapazonā no 120 līdz 280 K un ir saistīta ar izmaiņām molibdēna koordinācijā ar skābekļa atomiem no stipri izkropļotās oktaedriskās līdz mazāk izkropļotajai tetraedriskai, var tikt veiksmīgi pētīta, izmantojot rentgenabsorbcijas spektroskopiju Mo K-malai.
(Publicēts [A6, A7].)
2. Tīrā CuMoO_4 temperatūru diapazonā virs 300 K termiskā nesakārtotība vairāk ietekmē vara atomu lokālo apkārtni nekā molibdēna. Kamēr MoO_4 tetraedri var tikt uzskatīti par cietām struktūrvienībām, sildot novērojama korelācijas samazināšanās atomu kustībā starp varu un atbilstošajiem aksiālajiem skābekļa atomiem. Šis dinamiskais efekts ir galvenais cēlonis temperatūras izraisītajām izmaiņām $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ lādiņa pārnesei procesos, un tādējādi ir α - CuMoO_4 termohromo īpašību izcelsmes avots.
(Publicēts [A5].)
3. *In situ* augstas enerģijas izšķirtspējas caur fluorescenci detektētas rentgenabsorbcijas pie-malas struktūras (HERFD-XANES) un augstas enerģijas izšķirtspējas ārpus rezonanses rentgenstaru emisijas spektri, ierosināti pirms un pēc rezonanses nosacījumiem pie W L_3 -malas, ļauj iegūt kristāliskā lauka sašķelšanās parametru $5d(\text{W})$ -stāvokļiem un tādējādi sekot volframa atomu koordinācijai $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ cietajos šķīdumos.
(Publicēts [A2].)
4. $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ ($x \leq 0.10$) cietajos šķīdumos W^{6+} jonu pievienošana izraisa lokālus struktūras izkropļojumus un stabilizē γ fāzi, kas noved pie fāžu pārejas histerēzes nobīdes uz augstākām temperatūrām. Zn^{2+} jonu pievienošana, turpretī, stabilizē α fāzi un nobīda $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ ($x \leq 0.10$) fāžu pārejas histerēzi uz zemākām temperatūrām. Gan W^{6+} , gan Zn^{2+} jonu piemaisījumi maina materiāla termohromo uzvedību.
(Publicēts [A1, A3].)

Literatūra

- [1] M. Wiesmann, H. Ehrenberg, G. Mische, T. Peun, H. Weitzel, and H. Fuess, “ $p - T$ phase diagram of CuMoO_4 ,” *J. Solid State Chem.*, vol. 132, pp. 88–97, 1997.
- [2] M. Gaudon, P. Deniard, A. Demourgues, A. E. Thiry, C. Carbonera, A. Le Nestour, A. Largeteau, J. F. Létard, and S. Jobic, “Unprecedented “one-finger-push”-induced phase transition with a drastic color change in an inorganic material,” *Adv. Mater.*, vol. 19, pp. 3517–3519, 2007.
- [3] M. Gaudon, C. Riml, A. Turpain, C. Labrugere, and M. H. Delville, “Investigation of the chromic phase transition of $\text{CuMo}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_4$ induced by surface protonation,” *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 5905–5911, 2010.
- [4] L. Robertson, N. Penin, V. Blanco-Gutierrez, D. Sheptyakov, A. Demourgues, and M. Gaudon, “ $\text{CuMo}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_4$ phase transition with thermochromic, piezochromic, and thermosensitive effects,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, pp. 2918–2924, 2015.
- [5] N. Joseph, J. Varghese, M. Teirikangas, and H. Jantunen, “A temperature-responsive copper molybdate polymorph mixture near to water boiling point by a simple cryogenic quenching route,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, pp. 1046–1053, 2020.
- [6] M. Gaudon, C. Carbonera, A. E. Thiry, A. Demourgues, P. Deniard, C. Payen, J. F. Létard, and S. Jobic, “Adaptable thermochromism in the $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ series ($0 \leq x < 0.1$): A behavior related to a first-order phase transition with a transition temperature depending on x ,” *Inorg. Chem.*, vol. 46, pp. 10 200–10 207, 2007.
- [7] X. Wu, C. Fu, J. Cao, C. Gu, and W. Liu, “Effect of W doping on phase transition behavior and dielectric relaxation of CuMoO_4 obtained by a modified sol-gel method,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, p. 016309, 2020.
- [8] A. Seeboth and D. Löttsch, *Thermochromic and thermotropic materials*. CRC Press, 2013.
- [9] G. Steiner, R. Salzer, and W. Reichelt, “Temperature dependence of the optical properties of CuMoO_4 ,” *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 370, pp. 731–734, 2001.
- [10] J. Timoshenko, A. Kuzmin, and J. Purans, “EXAFS study of hydrogen intercalation into ReO_3 using the evolutionary algorithm,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, p. 055401, 2014.
- [11] Y. Joly, “X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation,” *Physical Review B*, vol. 63, p. 125120, 2001.
- [12] O. Bunău and Y. Joly, “Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 345501, 2009.
- [13] A. Kuzmin, “Application of cluster computing in materials science,” *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, pp. 7–14, 2006.
- [14] M. Newville, “Fundamentals of XAFS,” *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 78, pp. 33–74, 2014.
- [15] J. J. Rehr and R. C. Albers, “Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure,” *Reviews of modern physics*, vol. 72, p. 621, 2000.

- [16] J. Timoshenko and B. Roldan Cuenya, "In Situ/Operando Electrocatalyst Characterization by X-ray Absorption Spectroscopy," *Chemical Reviews*, vol. 121, pp. 882–961, 2020.
- [17] A. Kuzmin, "EDA: EXAFS data analysis software package," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 208, pp. 175–176, 1995.
- [18] J. D. Gale and A. L. Rohl, "The general utility lattice program (GULP)," *Mol. Simul.*, vol. 29, p. 291, 2003.
- [19] S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," *Journal of computational physics*, vol. 117, pp. 1–19, 1995.
- [20] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, "Equation of state calculations by fast computing machines," *Journal of Chemical Physics*, vol. 21, pp. 1087–1092, 1953.
- [21] R. McGreevy and L. Pusztai, "Reverse Monte Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures," *Molecular simulation*, vol. 1, pp. 359–367, 1988.
- [22] J. Timoshenko, A. Kuzmin, and J. Purans, "Reverse Monte Carlo modeling of thermal disorder in crystalline materials from EXAFS spectra," *Computer Physics Communications*, vol. 183, pp. 1237–1245, 2012.
- [23] J. Timoshenko and A. Kuzmin, "Wavelet data analysis of EXAFS spectra," *Computer Physics Communications*, vol. 180, pp. 920–925, 2009.
- [24] F. De Groot and A. Kotani, *Core level spectroscopy of solids*. CRC press, 2008.
- [25] P. Glatzel and U. Bergmann, "High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes—electronic and structural information," *Coordination chemistry reviews*, vol. 249, pp. 65–95, 2005.
- [26] P. Glatzel, M. Sikora, G. Smolentsev, and M. Fernández-García, "Hard X-ray photon-in photon-out spectroscopy," *Catalysis Today*, vol. 145, pp. 294–299, 2009.
- [27] W. Błachucki, J. Hoszowska, J.-C. Dousse, Y. Kayser, R. Stachura, K. Tyrała, K. Wojtaszek, J. Sá, and J. Szlachetko, "High energy resolution off-resonant spectroscopy: A review," *Spectrochimica Acta B*, vol. 136, pp. 23–33, 2017.
- [28] I. Pudza, A. Kalinko, A. Cintins, and A. Kuzmin, "Study of the thermochromic phase transition in $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ solid solutions at the W L_3 -edge by resonant X-ray emission spectroscopy," *Acta Materialia*, vol. 205, p. 116581, 2021.
- [29] F. Rodriguez, D. Hernández, J. Garcia-Jaca, H. Ehrenberg, and H. Weitzel, "Optical study of the piezochromic transition in CuMoO_4 by pressure spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 16 497–16 501, 2000.
- [30] H. Ehrenberg, H. Weitzel, H. Paulus, M. Wiesmann, G. Wltschek, M. Geselle, and H. Fuess, "Crystal structure and magnetic properties of CuMoO_4 at low temperature (γ -phase)," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 58, pp. 153–160, 1997.
- [31] T. Ito, H. Takagi, and T. Asano, "Drastic and sharp change in color, shape, and magnetism in transition of CuMoO_4 single crystals," *Chem. Mater.*, vol. 21, pp. 3376–3379, 2009.
- [32] A.-E. Thiry, M. Gaudon, C. Payen, N. Daro, J.-F. Létard, S. Gorsse, P. Deniard, X. Rocquefelte, A. Demourgues, M.-H. Whangbo, and S. Jobic, "On the Cyclability of the Thermochromism in CuMoO_4 and Its Tungsten Derivatives $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ ($x < 0.12$)," *Chem. Mater.*, vol. 20, p. 2075, 2008.

- [33] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, and P. B. Jamieson, "Crystal structure of the transition-metal molybdates and tungstates. IV. Paramagnetic CuMoO_4 ," *J. Chem. Phys.*, vol. 48, pp. 2619–2629, 1968.
- [34] D. Hernández, F. Rodriguez, J. Garcia-Jaca, H. Ehrenberg, and H. Weitzel, "Pressure-dependence on the absorption spectrum of CuMoO_4 : study of the green \rightarrow brownish-red piezochromic phase transition at 2.5 kbar," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 265, pp. 181–185, 1999.
- [35] S. Dey, R. A. Ricciardo, H. L. Cuthbert, and P. M. Woodward, "Metal-to-metal charge transfer in AWO_4 (A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn) compounds with the wolframite structure," *Inorg. Chem.*, vol. 53, p. 4394, 2014.
- [36] I. Yanase, T. Mizuno, and H. Kobayashi, "Structural phase transition and thermochromic behavior of synthesized W-substituted CuMoO_4 ," *Ceramics International*, vol. 39, pp. 2059–2064, 2013.
- [37] M. Benchikhi, R. El Ouatib, S. Guillemet-Fritsch, L. Er-Rakho, and B. Durand, "Investigation of structural transition in molybdates $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ prepared by polymeric precursor method," *Processing and Application of Ceramics*, vol. 11, pp. 21–26, 2017.
- [38] W. Reichelt, T. Weber, T. Söhnle, and S. Däbritz, "Mischkristallbildung im System $\text{CuMoO}_4/\text{ZnMoO}_4$," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 626, pp. 2020–2027, 2000.
- [39] U. Steiner, W. Reichelt, and S. Däbritz, "Chemischer Transport von Mischkristallen im System $\text{CuMoO}_4/\text{ZnMoO}_4$," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 629, pp. 116–122, 2003.
- [40] A. Sleight and B. Chamberland, "Transition metal molybdates of the type AMoO_4 ," *Inorganic Chemistry*, vol. 7, pp. 1672–1675, 1968.
- [41] T. Asano, T. Nishimura, S. Ichimura, Y. Inagaki, T. Kawae, T. Fukui, Y. Narumi, K. Kindo, T. Ito, S. Haravifard *et al.*, "Magnetic ordering and tunable structural phase transition in the chromic compound CuMoO_4 ," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 80, p. 093708, 2011.
- [42] I. Yanase, R. Koda, R. Kondo, and R. Taiji, "Improvement of thermochromic property at low temperatures of $\text{CuMo}_{0.94}\text{W}_{0.06}\text{O}_4$ by Zn substitution," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, pp. 1–12, 2019.
- [43] S. K. Tiwari, A. Singh, P. Yadav, B. K. Sonu, R. Verma, S. Rout, and E. Sinha, "Structural and dielectric properties of Cu-doped α - ZnMoO_4 ceramic system for enhanced green light emission and potential microwave applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, pp. 1–9, 2020.
- [44] L. Cornu, V. Jubera, A. Demourgues, G. Salek, and M. Gaudon, "Luminescence properties and pigment properties of A-doped (Zn, Mg) MoO_4 triclinic oxides (with A= Co, Ni, Cu or Mn)," *Ceramics International*, vol. 43, pp. 13 377–13 387, 2017.
- [45] E. Welter, R. Chernikov, M. Herrmann, and R. Nemausat, "A beamline for bulk sample x-ray absorption spectroscopy at the high brilliance storage ring PETRA III," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 2054. AIP Publishing LLC, 2019, p. 040002.
- [46] A. Di Cicco, G. Aquilanti, M. Minicucci, E. Principi, N. Novello, A. Cognigni, and L. Olivi, "Novel XAFS capabilities at ELETTRA synchrotron light source," in *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 190, 2009, p. 012043.

- [47] W. A. Caliebe, V. Murzin, A. Kalinko, and M. Görlitz, "High-flux XAFS-beamline P64 at PETRA III," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2054, p. 060031, 2019.
- [48] I. Jonane, A. Anspoks, G. Aquilanti, and A. Kuzmin, "High-temperature X-ray absorption spectroscopy study of thermochromic copper molybdate," *Acta Materialia*, vol. 179, pp. 26–35, 2019.
- [49] I. Jonane, A. Cintins, A. Kalinko, R. Chernikov, and A. Kuzmin, "Low temperature X-ray absorption spectroscopy study of CuMoO_4 and $\text{CuMo}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ using reverse Monte-Carlo method," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 175, p. 108411, 2020.
- [50] I. Pudza, A. Anspoks, A. Cintins, A. Kalinko, E. Welter, and A. Kuzmin, "The influence of Zn^{2+} ions on the local structure and thermochromic properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ solid solutions," *Materials Today Communications*, p. 102607, 2021.
- [51] A. Kuzmin and J. Chaboy, "EXAFS and XANES analysis of oxides at the nanoscale," *IUCrJ*, vol. 1, pp. 571–589, 2014.
- [52] B. Ravel and M. Newville, "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 12, pp. 537–541, 2005.
- [53] I. Jonane, A. Cintins, A. Kalinko, R. Chernikov, and A. Kuzmin, "Probing the thermochromic phase transition in CuMoO_4 by EXAFS spectroscopy," *Physica Status Solidi (B)*, vol. 255, p. 1800074, 2018.
- [54] K.-i. Shimizu, H. Maeshima, H. Yoshida, A. Satsuma, and T. Hattori, "Ligand field effect on the chemical shift in XANES spectra of Cu(II) compounds," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, pp. 862–866, 2001.

Autores publikācijas

Publikācijas tiešā veidā saistītas ar disertāciju

- A1. **I. Pudza**, A. Anspoks, A. Cintins, A. Kalinko, E. Welter, A. Kuzmin, The influence of Zn^{2+} ions on the local structure and thermochromic properties of $Cu_{1-x}Zn_xMoO_4$ solid solutions, *Mater. Today Commun.* 28 (2021) 102607, DOI:10.1016/j.mtcomm.2021.102607.
- A2. **I. Pudza**, A. Kalinko, A. Cintins, A. Kuzmin, Study of the thermochromic phase transition in $CuMo_{1-x}W_xO_4$ solid solutions at the $W L_3$ -edge by resonant X-ray emission spectroscopy, *Acta Mater.* 205 (2021) 116581, DOI:10.1016/j.actamat.2020.116581.
- A3. **I. Jonane**, A. Cintins, A. Kalinko, R. Chernikov, A. Kuzmin, Low temperature X-ray absorption spectroscopy study of $CuMoO_4$ and $CuMo_{0.90}W_{0.10}O_4$ using reverse Monte-Carlo method, *Rad. Phys. Chem.* 175 (2020) 108112, DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.108411.
- A4. A. Kuzmin, J. Timoshenko, A. Kalinko, **I. Jonane**, A. Anspoks, Treatment of disorder effects in X-ray absorption spectra beyond the conventional approach, *Rad. Phys. Chem.* 175 (2020) 108072, DOI: 10.1016/j.radphyschem.2018.12.032.
- A5. **I. Jonane**, A. Anspoks, G. Aquilanti, A. Kuzmin, High-temperature X-ray absorption spectroscopy study of thermochromic copper molybdate, *Acta Mater.* 179 (2019) 26-35, DOI: 10.1016/j.actamat.2019.06.034.
- A6. **I. Jonane**, A. Cintins, A. Kalinko, R. Chernikov, A. Kuzmin, Probing the thermochromic phase transition in $CuMoO_4$ by EXAFS spectroscopy, *Phys. Status Solidi B* 255 (2018) 1800074:1-5, DOI: 10.1002/pssb.201800074.
- A7. **I. Jonane**, A. Cintins, A. Kalinko, R. Chernikov, A. Kuzmin, X-ray absorption near edge spectroscopy of thermochromic phase transition in $CuMoO_4$, *Low Temp. Phys.* 44 (2018) 568-572, DOI: 10.1063/1.5034155.
- A8. **I. Jonane**, A. Kuzmin, and A. Anspoks, Advanced approach to the local structure reconstruction and theory validation on the example of the $W L_3$ -edge extended X-ray absorption fine structure of tungsten, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 26 (2018) 025004, DOI: 10.1088/1361-651X/aa9bab.

Citas publikācijas

- B1. D. Bocharov, A. Chesnokov, G. Chikvaidze, J. Gabrusenoks, R. Ignatans, R. Kalendarev, M. Krack, K. Kundzins, A. Kuzmin, N. Mironova-Ulmane, **I. Pudza**, L. Puust, I. Sildos, E. Vasil'chenko, M. Zubkins, J. Purans, A comprehensive study of structure and properties of nanocrystalline zinc peroxide, *J. Phys. Chem. Solids* 160 (2022) 110318, DOI: 10.1016/j.jpcs.2021.110318.
- B2. D. Bocharov, **I. Pudza**, K. Klementiev, M. Krack, A. Kuzmin, Study of high-temperature behaviour of ZnO by ab initio molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy, *Materials* 14 (2021) 5206. DOI: 10.3390/ma14185206.
- B3. J. Purans, A. P. Menushenkov, S. P. Besedin, A. A. Ivanov, V. S. Minkov, **I. Pudza**, A. Kuzmin, K. V. Klementiev, S. Pascarelli, O. Mathon, A. D. Rosa, T. Irifune, M. I. Erements, Local electronic structure rearrangements and strong anharmonicity in YH_3 under pressures up to 180 GPa, *Nat. Commun.* 12 (2021) 1765, DOI: 10.1038/s41467-021-21991-x.
- B4. F. C. Correia, J. M. Ribeiro, A. Kuzmin, **I. Pudza**, A. Kalinko, E. Welter, A. Mendes, J. Rodrigues, N. Ben Sedrine, T. Monteiro, M. R. Correia, C. J. Tavares, The role of Ga and Bi

- doping on the local structure of transparent zinc oxide thin films, *J. Alloys Compd.* 870 (2021) 159489, DOI:10.1016/j.jallcom.2021.159489.
- B5. B. Polyakov, E. Butanovs, A. Ogurcovs, S. Vlassov, M. Zubkins, **I. Jonane**, A. Cintins, A. Kalinko, A. Kuzmin, J. Purans, Understanding the conversion process of magnetron-deposited thin films of amorphous ReO_x to crystalline ReO_3 upon thermal annealing, *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 6147-6156, DOI:10.1021/acs.cgd.0c00848.
- B6. J.M. Ribeiro, F.C. Correia, A. Kuzmin, **I. Jonane**, M. Kong, A.R. Goni, J.S. Reparaz, A. Kalinko, E. Welter, C.J. Tavares, Influence of Nb-doping on the local structure and thermoelectric properties of transparent TiO_2 :Nb thin films, *J. Alloys Compd.* 838 (2020) 155561, DOI:10.1016/j.jallcom.2020.155561.
- B7. L. Nataf, F. Baudalet, A. Polian, **I. Jonane**, A. Anspoks, A. Kuzmin, T. Irifune, Recent progress in high-pressure X-ray absorption spectroscopy studies at the ODE beamline, *High Pressure Res.* 40 (2020) 82-87, DOI: 10.1080/08957959.2019.1700979.
- B8. T. Schenk, A. Anspoks, **I. Jonane**, R. Ignatans, B.S. Johnson, J.L. Jones, M. Tallarida, C. Marini, L. Simonelli, P. Hönicke, C. Richter, T. Mikolajick, U. Schroeder, Local structural investigation of hafnia-zirconia polymorphs in powders and thin films by X-ray absorption spectroscopy, *Acta Mater.* 180 (2019) 158-169, DOI:10.1016/j.actamat.2019.09.003.
- B9. **I. Jonane**, A. Anspoks, L. Nataf, F. Baudalet, T. Irifune, A. Kuzmin, Pressure-induced structural changes in α - MoO_3 probed by X-ray absorption spectroscopy, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 503 (2019) 012018, DOI: 10.1088/1757-899X/503/1/012018.
- B10. **I. Jonane**, J. Timoshenko, and A. Kuzmin, Atomistic simulations of the Fe K-edge EXAFS in FeF_3 using molecular dynamics and reverse Monte Carlo methods, *Phys. Scr.* 91 (2016) 104001, DOI: 10.1088/0031-8949/91/10/104001.
- B11. **I. Jonane**, K. Lazdins, J. Timoshenko, A. Kuzmin, J. Purans, P. Vladimirov, T. Gräning, J. Hoffmann, Temperature-dependent EXAFS study of the local structure and lattice dynamics in cubic Y_2O_3 , *J. Synchrotron Rad.* (2016) 510-518, DOI: 10.1107/S1600577516001181.
- B12. **I. Jonane**, J. Timoshenko, A. Kuzmin, EXAFS study of the local structure of crystalline and nanocrystalline Y_2O_3 using evolutionary algorithm method, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 77 (2015) 012030:1-5, DOI: 10.1088/1757-899X/77/1/012030.
- B13. J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Kalinko, **I. Jonane**, A. Kuzmin, Local structure of multiferroic MnWO_4 and $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{WO}_4$ revealed by the evolutionary algorithm, *Ferroelectrics* 483 (2015) 68-74, DOI: 10.1080/00150193.2015.1058687.

Dalība starptautiskās konferencēs un semināros

- 14.08.-22.08.2021. – 25th Congress of International Union of Crystallography IUCr25 mutiskais referāts “Treatment of disorder effects in X-ray absorption spectra by reverse Monte Carlo simulations: CuMoO_4 case” (I. Pudza, A. Kuzmin).
- 12.07.-13.07.2021. – International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure - XAFS 2021 Virtual (tiešsaistē), mutiskais referāts “XAS and RXES studies of phase transitions in $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ solid solutions” (I. Pudza, A. Kalinko, A. Cintins, A. Kuzmin).
- 05.07.-07.07.2021. – YOUNG MULTIS - Multiscale Phenomena in Condensed Matter Online conference for young researchers (tiešsaistē), mutiskais referāts “Local structure studies of multifunctional CuMoO_4 and CuWO_4 solid solutions” (I. Pudza, A. Kalinko, A. Cintins, A. Kuzmin).
- 28.04.2021. – Bilateral workshop of Taiwan and the Baltic States Research Center on Physics (tiešsaistē), mutiskais referāts “Resonant X-ray emission spectroscopy to reveal coordination of W ions in $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ thermochromic materials” (I. Pudza).

5. 25.01.-29.01.2021. – DESY Photon Science Users' Meeting 2021 (tiešsaistē), stenda referāts “*Resonant X-ray emission spectroscopy of the thermochromic phase transition in $CuMo_{1-x}W_xO_4$ solid solutions*” (I. Pudza, A. Kalinko, A. Cintins, A. Kuzmin).
6. 22.01.2021. – DESY Photon Science Users' Meeting 2021 - Satellite meeting “X-Ray Absorption Spectroscopy at P64/65” (tiešsaistē), mutiskais referāts “*Thermochromic phase transition in $CuMo_{1-x}W_xO_4$ solid solutions probed by Resonant X-ray emission spectroscopy at the $W L_3$ -edge*” (I. Pudza, A. Kalinko, A. Cintins, A. Kuzmin).
7. 16.09.-20.09.2019. – EMRS Fall Meeting 2019 (Varšavā, Polijā), stenda referāts “*Temperature and doping induced evolution of the local structure of thermochromic copper molybdate*” (I. Jonane, A. Anspoks, A. Cintins, G. Aquilanti, A. Kalinko, R. Chernikov, A. Kuzmin).
8. 11.04.-12.04.2019. – 15th International Young Scientist conference “Developments in Optics and Communications 2018” (Rīgā, Latvijā), stenda referāts “*Structural investigations of $CuMo_{1-x}W_xO_4$ solid solution*” (I. Jonane, A. Cintins, A. Anspoks, G. Aquilanti, A. Kalinko, G. Aquilanti, A. Kuzmin).
9. 02.11.-05.11.2018. – 12th International Scientific Conference “Functional Materials and NanoTechnology” (Rīgā, Latvijā), mutiskais referāts “*Functional and structural properties of copper molybdate*” (I. Jonane, A. Anspoks, A. Cintins, G. Aquilanti, A. Kalinko, G. Aquilanti, R. Chernikov, A. Kuzmin) un stenda referāts “*Pressure-induced structural changes in α - MoO_3 probed by X-ray absorption spectroscopy*” (I. Jonane, A. Anspoks, L. Nataf, F. Baudelet, T. Irifune, A. Kuzmin) -iegūta balva par posteru.
10. 20.09.-22.09.2018. – conference “The First 30 Years of Reverse Monte Carlo Modelling” (Budapeštā, Ungārijā), mutiskais referāts “*Treatment of disorder in XANES by RMC simulations*” (I. Jonane, A. Kuzmin).
11. 22.07.-27.07.2018. – 17th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (Krakovā, Polijā), mutiskais referāts “*Low temperature X-ray absorption spectroscopy study of $CuMoO_4$ and $CuMo_{0.90}W_{0.10}O_4$ using reverse Monte-Carlo method*” (I. Jonane, A. Cintins, A. Kalinko, R. Chernikov, A. Kuzmin).
12. 05.04.-06.04.2018. – 14th International Young Scientist conference “Developments in Optics and Communications 2018” (Rīgā, Latvijā), mutiskais referāts “*Structural investigations of thermochromic phase transition in copper molybdate*” (I. Jonane, A. Cintins, A. Kalinko, R. Chernikov, A. Kuzmin).
13. 12.03.-14.03.2018. – COST TO-BE (Towards oxide-based electronics (MP1308)) Spring Meeting (Sant Feliu de Guixols, Spānijā), stenda referāts “*X-ray absorption spectroscopy for structural analysis of $CuMoO_4$* ” (I. Jonane, A. Cintins, A. Anspoks, A. Kuzmin).
14. 11.09.-13.09.2017. – COST TO-BE (Towards oxide-based electronics (MP1308)) Fall Meeting (Rīgā, Latvijā), stenda referāts “*Temperature-dependent X-ray absorption spectroscopy study of $CuMoO_4$* ” (I. Jonane, A. Kuzmin, A. Anspoks) - iegūta balva par posteru.
15. 16.05.-19.05.2017. – 16. International conference of Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications (Diseldorfā, Vācijā), stenda referāts “*X-ray absorption spectroscopy study of yttria nanoparticles using simulation-based methods*” (I. Jonane, A. Kuzmin, A. Anspoks, A. Cintins, V.E. Serga, J. Purans) un stenda referāts “*Advanced approach to the local structure reconstruction and theory validation on example of the $W L_3$ -edge EXAFS of tungsten*” (I. Jonane, A. Kuzmin, A. Anspoks).

16. 24.04.-27.04.2017. – 11th International Scientific Conference “Functional Materials and NanoTechnology” (Tartu, Igaunijā),
stenda referāts “*Temperature-dependent EXAFS study of the local structure of copper molybdate using reverse Monte-Carlo method*” (I. Jonane, A. Kuzmin, A. Anspoks).
17. 06.04.-07.04.2017. – 13th International Young Scientist conference “Developments in Optics and Communications 2017” (Rīgā, Latvijā),
mutiskais referāts “*Relationship between local structure and optical properties of copper molybdate*” (I. Jonane, A. Anspoks, A. Kuzmin).
18. 10.06.-12.06.2015. – EURONANOFORUM 2015 (Rīgā, Latvijā),
stenda referāts “*Static disorder in nanocrystalline yttria probed by X-ray absorption spectroscopy*” (I. Jonane, J. Timoshenko, A. Kuzmin).
19. 08.04.-10.04.2015. – 11th International Young Scientist conference “Developments in Optics and Communications 2015” (Rīgā, Latvijā),
mutiskais referāts “*Temperature dependence of the local structure of Y_2O_3 from EXAFS analysis using evolutionary algorithm method*” (I. Jonane, J. Timoshenko, A. Kuzmin)
20. 29.09.-01.10.2014. – 9th International Scientific Conference “Functional Materials and NanoTechnology” (Rīgā, Latvijā),
stenda referāts “*EXAFS study of the local structure of crystalline and nanocrystalline Y_2O_3 using evolutionary algorithm method*” (I. Jonane, J. Timoshenko, A. Kuzmin).

Dalība starptautiskās skolās

1. 13.09.-17.09.2021. – 1st on-line School on Synchrotron Radiation “Gilberto Vlaic”: Fundamentals, Methods and Application (tiešsaistē).
2. 05.11.-09.11.2019. – BESSY II sinhrotrona apmeklējums CALIPSOplus Twinning Programmas ietvaros - HE-SGM eksperimentālās līnijas, kas veltīta NEXAFS/XPS spektroskopiju eksperimentiem, apmeklējums (Berlīnē, Vācijā).
3. 16.06.-21.06.2019. – ESRF sinhrotrona skola “High-pressure techniques at the ESRF-EBS” (Grenoblē, Francijā), stenda referāts “*High pressure effect on the local structure of α - MoO_3 and α - H_xMoO_3* ”.
4. 30.03.-05.04.2019. – MATRAC 2 skola “Application of Neutrons and Synchrotron Radiation in Materials Science with special focus on Fundamental Aspects of Materials” (Mīnhenē, Vācijā), stenda referāts “*Pressure-dependent X-ray absorption spectroscopy study of α - MoO_3 and α - H_xMoO_3* ”.
5. 15.03.-17.03.2018. – MP1308 COST TO-BE Action School “Technologies for oxide electronics” (Sant Felu de Guixols, Spānijā).
6. 19.08.-26.08.2017. – RACIRI vasaras skola “Grand Challenges and Opportunities with the Best X-ray and Neutron Sources” (Ronneby, Zviedrijā), poster presentation “*Advanced analysis of X-ray absorption spectra: the case of tungsten*”.
7. 01.03.-03.03.2017. – DESY pētījumu kurss “Nanoscience at Modern X-ray Sources” (Hamburgā, Vācijā), stenda referāts “*X-ray absorption spectroscopy study of nanocrystalline yttria*” - iegūta balva par posteru.
8. 18.07.-22.07.2016. – 1st NFFA Europe Summer School “Nanoscience Foundries and Fine Analysis” (Barcelona, Spain), stenda referāts “*RMC analysis of the Y K-edge EXAFS spectra in micro- and nano-crystalline Y_2O_3* ”.
9. 27.06.-06.07.2014. – Vasaras skola at Merseburgas Tehniskajā Universitātē “Basic Experiments in Sensor Technology and Laser Physics” (Merseburg, Germany).

Dalība eksperimentos sinhrotronos

1. 02.12.-06.12.2021. – XAS mērījumi projekta “*X-ray absorption spectroscopy of medium-entropy alloys*” ietvaros PETRA III sinhrotronā (Hamburgā, Vācijā).
2. 26.11.-01.12.2021. – XAS mērījumi projekta “*The colouration of tungstates by proton intercalation: the effect on the local structure*” ietvaros PETRA III sinhrotronā (Hamburgā, Vācijā).
3. 01.10.-04.10.2021. – XAS mērījumi projekta “*Local structure instabilities and lattice dynamics in 2D layered materials upon charge-density-wave transitions*” ietvaros PETRA III sinhrotronā (Hamburgā, Vācijā).
4. 04.05.-10.05.2021. & 27.09-29.09.2021. – RXES mērījumi projekta “*Temperature-dependent HERFD-XANES spectroscopy study of thermochromic effects in $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ at the Mo K-edge*” ietvaros PETRA III sinhrotronā (attālināti & klātienē).
5. 29.10.-02.11.2020. – XAS mērījumi projekta “*Local structure and disorder in thermoelectric ZnO:Sb thin films*” ietvaros PETRA III sinhrotronā (Hamburgā, Vācijā).
6. 29.09.-05.10.2020. – RXES mērījumi projekta “*Resonant X-ray emission spectroscopy of polaronic effects in nanocrystalline tungstates*” ietvaros PETRA III sinhrotronā (Hamburgā, Vācijā).
7. 10.09.-14.09.2020. – XAS mērījumi projekta “*Unravelling the structure of rhenium oxide thin films*” ietvaros PETRA III sinhrotronā (Hamburgā, Vācijā).
8. 25.11.-29.11.2019. – XAS mērījumi projekta “*The influence of zinc ions on the thermochromic properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MoO}_4$ solid solutions*” ietvaros PETRA III sinhrotronā (Hamburgā, Vācijā).
9. 25.06.-01.07.2019. – XAS mērījumi projekta “*Impact of pressure on the atomic structure and lattice dynamics in ReS_2 and ReSe_2* ” ietvaros SOLEIL sinhrotronā (Parīzē, Francijā).
10. 23.05.-28.05.2019. – RXES mērījumi projekta “***Resonant X-ray emission spectroscopy of mixed $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ thermochromic materials***” ietvaros PETRA III sinhrotronā (Hamburgā, Vācijā).
11. 13.12.-17.12.2018. – XAS mērījumi projekta “*X-ray absorption spectroscopy of oxide thermoelectric materials*” ietvaros PETRA III sinhrotronā (Hamburgā, Vācijā).
12. 13.05.-18.06.2018. – XAS mērījumi projekta “*X-ray absorption spectroscopy of lattice dynamics in 2D layered materials*” ietvaros PETRA III sinhrotronā (Hamburgā, Vācijā).
13. 24.01.-29.01.2018. – XAS mērījumi projekta “*Impact of pressure and electron doping on the lattice distortion in $\alpha\text{-MoO}_3$* ” ietvaros SOLEIL sinhrotronā (Parīzē, Francijā).
14. 22.06.-27.06.2017. – XAS mērījumi projekta “*XAS Local Atomic Structure Studies of Ferroelectric HfO_2* ” ietvaros PETRA III sinhrotronā (Hamburgā, Vācijā).
15. 03.11.-08.11.2016. – XAS mērījumi projekta “***Low temperature thermochromic phase transition in $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ solid solutions***” ietvaros PETRA III sinhrotronā (Hamburgā, Vācijā).
16. 26.05.-30.05.2016. – XAS mērījumi projekta “*EXAFS study of negative thermal expansion in nanocrystalline CuO* ” ietvaros PETRA III sinhrotronā (Hamburgā, Vācijā).
17. 07.12.-13.12.2015. – XAS mērījumi projekta “***Study of the thermochromic phase transition in CuMoO_4 and mixed $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$*** ” ietvaros ELETTRA sinhrotronā (Triestē, Itālijā).

Pateicības

Vēlos izteikt sirsnīgu pateicību savam darba vadītājam Dr. phys. Aleksejam Kuzminam, kurš palīdzēja, motivēja un virzīja mani visā doktorantūras studiju laikā. Viņa zināšanas, bagātīgā pieredze un pastāvīgais atbalsts iedrošināja mani pētījumu laikā un ikdienā. Esmu patiesi pateicīga par iespēju strādāt viņa vadībā.

Vēlos izteikt īpašu pateicību Dr. phys. Jānim Timošenko, kurš mani atbalstīja un iedvesmoja, kad spēru savus pirmos soļus zinātnē, sākot strādāt institūtā bakalaura studiju laikā.

Vēlos pateikties kolēģiem no EXAFS spektroskopijas laboratorijas - M.Sc. Arturam Cintiņam, Dr. phys. Andrim Anspokam, Dr. rer. nat. Georgijam Bakradzem - par lielisko darba atmosfēru, ko viņi radīja laboratorijā, eksperimentālajās līnijās sinhrotronos, konferencēs un skolās visā Eiropā. Atsevišķa pateicība tiek izteikta Dr. phys. Aleksandram Kaļinko par nenovērtējamu palīdzību un rūpēm eksperimentu laikā PETRA III sinhrotronā.

Un, protams, liels paldies manai ģimenei par pacietību un atbalstu visu studiju laikā. Īpašs paldies manam vīram Kasparam, mammai Lolitai un māsai Laurai. Paldies arī Ilzei Ošiņai – manas dvēseles radniecei visā studiju laikā universitātē.

Vēlos pateikties Cietvielu fizikas institūtam un tā darbiniekiem par jauku vietu, kur strādāt un attīstīt savu karjeru. Papildus vēlos pateikties Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā īstenotajiem studentu un jauno zinātnieku projektiem Nr. SJZ/2017/5, Nr. SJZ/2018/1 un Nr. SJZ/2019/1. Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts kā Izcilības centrs ir saņēmis finansējumu no Eiropas Savienības pamatprogrammas “Apvārsnis 2020” H2020-WIDESPREAD-01-2016-2017-TeamingPhase2 saskaņā ar granta līgumu Nr. 739508, projektu CAMART2.

Vēlos pateikties arī Latvijas Universitātes Fizikas, matemātikas un optometrijas fakultātei par atbalstu studiju un pētniecības laikā.

Šo pētījumu finansiāli atbalstīja filantrops MikroTik un administrēja Latvijas Universitātes fonds. Šis atbalsts bija vērtīgs doktorantūras studiju laikā.

Visbeidzot, esmu dziļi pagodināta par 2021. gadā piešķirto prestižo apbalvojumu no programmas L'ORÉAL Baltic “Sievietēm zinātnē” ar UNESCO Latvijas Nacionālās komisijas un Latvijas Zinātņu akadēmijas atbalstu.