

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

NIĶEĻA OKSĪDA REŽĢA DINAMIKAS PĒTĪJUMI PIRMS UN
PĒC MAGNĒTISKĀS FĀZES PĀREJAS, IZMANTOJOT
RENTGENSTARU ABSORBCIJAS SPEKTROSKOPIJU

MAGISTRA DARBS

Autors: **Julija Lukaševiča**

Studenta apliecības Nr.: 19043

Darba vadītājs: *Dr. phys.*, Aleksejs Kuzmins

Rīga

2024

ANOTĀCIJA

Niķeļa oksīda režģa dinamikas pētījumi pirms un pēc magnētiskās fāzes pārejas, izmantojot rentgenstaru absorbcijas spektroskopiju. Lukaševiča J., zinātniskais vadītājs Dr. phys. Kuzmins A.. Maģistra darbs fizikālajā ķīmijā, 53 lappuses, 24 attēli, 4 tabulas, 91 literatūras avoti, 4 pielikumi. Latviešu valodā.

Polikristālisko stehiometriskā un nestehiometriskā niķeļa oksīda (NiO) režģa dinamiku izpētīja temperatūras diapazonā no 10 K līdz 900 K – zem un virs magnetiskās fāzes pārejas temperatūras $T_N=525$ K. Papildus, izpētīja nanokristālisko NiO pie istabas temperatūras. Ni-Ni un Ni-O atomu pāru vidējo kvadrātisko relatīvo nobīžu (MSRD) atkarību no temperatūras ieguva, izmantojot Ni K malas rentgenabsorbcijas spektroskopiju apvienojumā ar apgriezto Monte-Karlo modelēšanas metodi. Iegūtās MSRD vērtības aproksimēja, izmantojot Einšteina modeli, un salīdzināja ar literatūras datiem.

XAS, EXAFS, APGRIEZTĀ MONTE-KARLO METODE, RMC, REŽĢA DINAMIKA, MAGNĒTISKĀS FĀZES PĀREJA, NiO

ABSTRACT

Studies of nickel oxide lattice dynamics before and after magnetic phase transition using x-ray absorption spectroscopy. Lukaševiča J., scientific supervisor Dr. phys. Kuzmins A.. Master's thesis in physical chemistry, 53 pages, 24 figures, 4 tables, 91 literature references, 4 attachments. In Latvian.

The lattice dynamics of polycrystalline stoichiometric and non-stoichiometric nickel oxide (NiO) was investigated in the temperature range from 10 K to 900 K, below and above the magnetic phase transition temperature $T_N=525$ K. Additionally, nanocrystalline NiO was studied at room temperature. The temperature dependence of the mean-square relative displacements (MSRDs) for Ni-Ni and Ni-O atomic pairs was obtained using the Ni K-edge X-ray absorption spectroscopy combined with the reverse Monte Carlo simulation method. The temperature dependences of the obtained MSRD values were approximated using the Einstein model and compared with the data from the literature.

XAS, EXAFS, REVERSE MONTE CARLO, RMC, LATTICE DYNAMICS, MAGNETIC PHASE TRANSITION, NiO

SATURA RĀDĪTĀJS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	6
IEVADS	7
AUTORA IEGULDĪJUMS.....	9
1. LITERATŪRAS APSKATS	10
1.1. Rentgenstaru mijiedarbība ar vielu.....	10
1.2. Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija.....	10
1.3. Rentgenabsorbcijas sīkstruktūra, EXAFS	13
1.4. Rentgenabsorbcijas eksperiments.....	15
1.5. Režģa dinamika	17
1.6. Apgrieztā Monte-Karlo metode.....	19
1.7. NiO īpašības	20
1.8. Aerogēlu pagatavošana un īpašības.....	23
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	25
2.1. NiO aerogēlu pagatavošana.....	25
2.2. Rentgendifrakcijas eksperiments un Ritvelda analīze.....	25
2.3. Rentgenabsorbcijas eksperimenti	26
2.4. EXAFS eksperimentālo datu apstrāde.....	27
2.5. RMC simulācijas	29
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	31
3.1. Rentgendifrakcijas rezultātu interpretācija.....	31
3.2. Rentgenabsorbcijas spektri un to RMC modelēšana.....	35
SECINAJUMI.....	45
IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	46
PATEICĪBAS.....	54
PIELIKUMI	55

1. pielikums	55
1. pielikuma turpinājums.....	56
2. pielikums	57
3. pielikums	62
4. pielikums	70
DOKUMENTĀRĀ LAPA	75

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

EXAFS – (Extended X-ray absorption fine structure), izstieptā rentgenabsorbcijas sīkstruktūra;

FT – (Fourier transform), Furjē transformācija;

MSD – (Mean-square displacement), vidējā kvadrātiskā novirze;

MSRD – (Mean-square relative displacement), vidējā kvadrātiskā relatīvā novirze;

PIPS – (Passivated Implanted Planar Silicon), pasivēts implantēts planārais silīcijs;

RAS – rentgenabsorbcijas spektroskopija;

RDF – (Radial distribution function), radiālā sadalījuma funkcija;

RMC – (Reverse Monte-Carlo), apgrieztā Monte-Karlo metode;

WT – (Wavelet transform), veivleta transformācija;

XAFS – (X-ray absorption fine structure), rentgenabsorbcijas sīkstruktūra;

XANES – (X-ray absorption near-edge structure), rentgenabsorbcijas spektra pie-malas struktūra;

XAS – (X-ray absorption spectroscopy), rentgenstaru absorbcijas spektroskopija.

IEVADS

Istabas temperatūrā niķeļa oksīds (NiO) ir antiferomagnētisks Motta-Hubbarda izolators – savienojums, kam ir NaCl-tipa struktūra ar nelielu rombisko izkropļojumu, ko izraisa antiferomagnētiskā sakārtošana¹ un optiskā aizliegtā zona 3,7 eV². Turklāt, starp visiem pārejas metālu monoksīdiem NiO piemīt visaugstākā magnētiskās fāzes pārejas temperatūra $T_N = 525 \text{ K}^3$ no antiferomagnētiskā uz paramagnētisko stāvokli (T_N – Nēla temperatūra). Tas nozīmē, ka materiālu var pielietot datu nesēju magnētiskās stabilitātes nodrošināšanai temperatūrās, kuras ievērojami pārsniedz istabas temperatūru⁴. Papildus tam, NiO jau plaši izmanto pusvadītāju, elektronikas rūpniecībā, atkārtoti uzlādējamās baterijās, sensoros un detektoros⁵, kā arī katalīzē un farmācijā⁶. Savienojums stehiometrijas pētījumi ļauj veikt izmaiņas tā elektriskajās, magnētiskajās, optiskajās, katalītiskajās īpašības^{7–10}.

Šajā darbā pirmo reizi apskata polikristāliskā stehiometriskā NiO režģa dinamiku plašā temperatūras diapazonā - no 10 K līdz 900 K, pirms un pēc magnētiskās fāzes pārejas pie $T_N = 525 \text{ K}$. Salīdzinājumam apskatīja arī polikristāliskā nestehiometriskā NiO režģa dinamiku, kam nav fāzes pārejas, un nanoizmēra NiO aerogela formā. Niķeļa un skābekļa atomu termisko svārstību amplitūdas temperatūras atkarība ir iegūta no izstieptās rentgenabsorbcijas sīkstruktūras (EXAFS) spektriem, izmantojot apgriezto Monte Karlo (RMC) metodi. Rentgenabsorbcijas spektroskopija kā lokālas struktūras analīzes metode apvienojumā ar RMC ļauj analizēt tālāko koordinācijas sfēru ieguldījumus (šajā darbā – līdz 10. koordinācijas sfērai), kas ir grūti izdarāms, analizējot spektru ar standarta pieeju.

Darba 1. sadaļā apskata literatūrā pieejamo informāciju par rentgenstarojuma absorbcijas spektroskopiju un sīkstruktūru EXAFS, sinhrotroniem, rentgenabsorbcijas eksperimenta norisi un iegūto spektru apstrādi un tālāko analīzi ar apgriezto Monte Karlo metodi. Apskata informāciju par režģa dinamiku un analizējamo paraugu (polikristāliskajiem stehiometrisko un nestehiometrisko NiO, nanokristālisko NiO aerogēlu formā) īpašībām un pagatavošanu.

2. sadaļā apraksta darbā apskatīto aerogēlu pagatavošanas metodes un paraugos esošo fāžu noteikšanu ar rentgendifrakciju, kā arī paraugu kristālītu izmēra noteikšanu ar Ritvelda analīzi. Apraksta veiktos rentgenabsorbcijas eksperimentus un parāda EXAFS spektru izdalīšanas un apstrādes metodiku un izdalīto spektru tālāko analīzi ar RMC metodi.

Darba 3. sadaļā spriež par iegūtajiem rezultātiem, proti, apskata iegūtās rentgendifraktogrammas un Ritvelda analīzes rezultātus, analizē no rentgenabsorbcijas spektriem izdalītos EXAFS spektrus, to sakritību ar RMC metodes simulētajiem spektriem un

simulāciju rezultātā iegūtās radiālā sadalījuma funkcijas un Ni-Ni un Ni-O atomu pāru MSRD vērtības. Visu paraugu MSRD vērtības salīdzina savā starpā un ar literatūras datiem.

Darba mērķis: izpētīt polikristālisko un nanokristālisko NiO režģa dinamiku plašā temperatūras diapazonā no 10 K līdz 900 K un iegūt Ni-Ni un Ni-O atomu pāru termisko svārstību amplitūdas, izmantojot rentgenabsorbcijas spektroskopiju apvienojumā ar apgriezto Monte-Karlo metodi.

Darba uzdevumi:

1. Izpētīt literatūru par rentgenabsorbcijas spektroskopiju, EXAFS spektroskopiju, apgriezto Monte-Karlo metodi, NiO, aerogēliem;

2. Veikt eksperimentāli iegūto NiO Ni K malas rentgenabsorbcijas spektru apstrādi un iegūt polikristālisko un nanokristālisko NiO paraugu Ni K malas EXAFS spektrus plašā temperatūras diapazonā no 10 K līdz 900 K;

3. Ar apgriezto Monte-Karlo metodi no iegūtiem EXAFS spektriem iegūt informāciju par Ni-Ni un Ni-O atomu pāru termisko svārstību amplitūdu temperatūras atkarību polikristāliskajos un nanokristāliskajos NiO paraugos;

4. Salīdzināt iegūtos rezultātus savā starpā un ar literatūras datiem.

AUTORA IEGULDĪJUMS

Šī darba ietvaros autors veica aerogēlu paraugu rentgendifrakcijas eksperimentus un Rītvelda analīzi, piedalījās aerogēlu paraugu rentgenabsorbcijas eksperimentos sinhrotronā, veica visu izmērīto NiO paraugu Ni K malas rentgenabsorbcijas spektru apstrādi, EXAFS spektru analīzi ar apgriezto Monte-Karlo metodi, iegūto radiālā sadalījuma funkciju apstrādi, MSRD vērtību iegūšanu un iegūto rezultātu interpretāciju.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Rentgenstaru mijiedarbība ar vielu

Rentgenstarojums ir augstas enerģijas elektromagnētiskais starojums ar viļņa garumu λ no 0.01 nm līdz 10 nm jeb enerģiju E no 100 eV līdz 100 keV. Atkarībā no enerģijas, atdala cietos un mīkstos rentgenstarus. Rentgenstarus ar fotonu enerģiju zem 5 keV sauc par mīkstiem un izmanto rentgenmikroskopijā un spektroskopijā¹¹. Rentgenstarojumu ar enerģiju virs 5 keV sauc par cietiem rentgenstariem. Pateicoties cieto rentgenstaru viļņa garumu atbilstībai atomu izmēriem, tos plaši izmanto kristalogrāfijas pētījumos¹². Šī darba ietvaros rentgenstarojumu izmantoja rentgenabsorbcijas eksperimentā.

Rentgenstaru spektroskopijā pētāmo objektu apstaro ar rentgenstarojumu un ierosina zemākās orbitāles elektronus, tiem pievadot enerģijas daudzumu, pietiekamu elektrona pārejai uz pirmo brīvo līmeni. Šis process ir zināms kā fotoelektriskā absorbcija¹³. Rentgenstarojuma mijiedarbības ar vielu rezultātā notiek tādi procesi kā rentgenstaru absorbcija, rentgenstaru emisija, Ožē elektronu rašanās, elektrona-pozitrona pāra rašanās, elastiskā un neelastiskā izkliedes. Šo procesu rezultātā ir iespējams identificēt parauga ķīmisko sastāvu¹⁴, veikt virsmas analīzi¹⁵, noteikt ierosinātā atoma oksidēšanas pakāpi¹⁶ vai valenci¹⁷, kā arī veikt struktūras pētījumus¹⁸⁻²⁰.

1.2. Rentgenstaru absorbcijas spektroskopija

Viens no rentgenstaru spektroskopijas veidiem ir rentgenstaru absorbcijas spektroskopija RAS jeb XAS (no angļu *X-ray absorption spectroscopy*), tā ir eksperimentālā metode, kura ļauj pētīt materiāla lokālo elektronisko un atomāro struktūru, pievadot materiālam rentgenstarojuma enerģiju ap interesējošā elementa absorbcijas malu²¹. Ar RAS ir iespējams pētīt gandrīz visus ķīmiskos elementus, turklāt paraugs var būt jebkurā agregātstāvoklī. Ir iespējams veikt pētījumus pie pazeminātām un paaugstinātām temperatūrām, spiedieniem, kā arī magnētiskajā laukā.

RAS pamatā ir fotoelektriskais efekts, kura laikā elektrons no atoma iekšējām čaulām absorbē rentgenstarojumu. Varbūtību, ar kādu paraugs absorbē rentgenstarojumu, apraksta rentgenabsorbcijas koeficients $\mu(E)$. Absorbcijas koeficientu var iegūt eksperimentāli, izmantojot Bēra-Lamberta likumu²² (1.1. vienādojums):

$$I(E) = I_0(E)e^{-\mu(E)d}, \quad (1.1)$$

kur: $I_0(E)$ – krītošā rentgenstara intensitāte, fotoni/s;

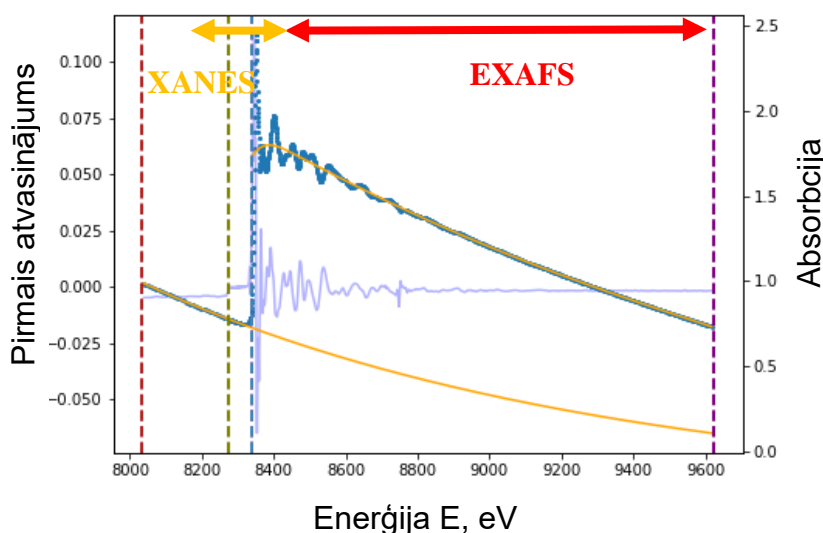
$I(E)$ – paraugam cauri izgājušā rentgenstara intensitāte, fotoni/s;

d – parauga biezums, m.

Ar vienādojumu 1.2. izsaka absorbcijas koeficientu:

$$\mu(E) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0(E)}{I(E)} \right), \quad (1.2)$$

Rentgenabsorbcijas spektru visbiežāk mēra caurlaidības režīmā vai, smagu elementu un atšķaidītu paraugu gadījumos – rentģenu fluorescences režīmā. Rentģenabsorbcijas spektrs (skat. 1.1. att.) ir koeficienta $\mu(E)$ atkarība no rentģenstarojuma enerģijas E ²³ un satur rentģenabsorbcijas sīkstruktūru jeb XAFS (no angļu *X-ray absorption fine structure*)²³. Vēsturiski ir pieņemts to dalīt divās daļās, XANES un EXAFS, (skat. 1.1. att.), un katras daļas aprakstīšanai izmanto dažādus tuvinājumus.



1.1. att. Rentģenabsorbcijas spektra sadalījums uz XANES un EXAFS daļām. Tumši zila līnija – rentģenabsorbcijas spektrs, gaiši zila līnija – rentģenabsorbcijas spektra pirmais atvasinājums, augšējā neraustīta oranža līnija – atomu ieguldījums $\mu_0(E)$, apakšējā dzeltena līnija – fons $\mu_b(E)$

Rentgenabsorbcijas spektra pie-malas struktūra jeb XANES (no angļu *X-ray absorption near-edge structure*) ir spektra daļa intervālā $\pm 30 - 50$ eV ap absorbcijas malu. Iekšējās orbitāles elektrons tiek ierosināts uz augstāku brīvo orbitāli, tomēr tas netiek atrauts no atoma. XANES satur informāciju par lokālo elektronu struktūru²⁴ un simetriju²⁵, absorbējošā atoma oksidēšanas pakāpi²⁶.

Izstieptā rentgenabsorbcijas sīkstruktūra jeb EXAFS (no angļu *extended X-ray absorption fine structure*) ir spektra daļa pēc absorbcijas malas intervālā aptuveni no 30 eV līdz 1000 – 2000 eV²⁷. Ar EXAFS palīdzību iegūst informāciju par starpatomu attālumiem²⁸, lokālo struktūru ap ierosināto atomu²⁹, atomu pāru termiskām svārstībām³⁰ un korelācijas funkcijām³¹.

Runājot par RAS, parasti piemin K vai L malu, norādot no kura enerģijas līmeņa ierosina elektronu. Mala atbilst elektrona galvenajam kvantu skaitlim $n - K$ mala nozīmē, ka ierosina 1s elektronu, L mala – 2s vai 2p elektronu. Brīdī, kad absorbētā enerģija pārsniedz elektrona saites enerģiju, uz pirmo brīvo līmeni tiek ierosināts fotoelektrons ar viļņa skaitli k . Rentgenabsorbcijas spektrā tas atspoguļojas kā straujš pieaugums jeb rentgenabsorbcijas mala.

Ierosinātam elektronam (fotoelektronam) piemīt kinētiskā enerģija E_k , kuru var aprakstīt ar 1.3.³² un 1.4. vienādojumiem:

$$E_k = E - E_0, \quad (1.3)$$

kur: E – rentgenstara fotonu enerģija, eV;

E_0 – elektrona saites enerģija, eV.

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (1.4)$$

kur: \hbar – Planka konstanta, $\frac{m^2 kg}{s}$;

m_e – elektrona masa, kg;

k – fotoelektrona viļņa skaitlis, Å^{-1} .

Lai aprēķinātu fotoelektrona viļņa skaitli, to izsaka no vienādojumiem 1.3. un 1.4.²³, un iegūst 1.5. vienādojumu:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_0)}. \quad (1.5)$$

Ierosinātā atoma dzīves laiks ir 10^{-16} līdz 10^{-15} sekundes³³, un atomu temperatūras svārstību raksturīgais laiks ir 10^{-14} līdz 10^{-13} sekundes līdz ar to rentgenabsorbcijas procesa laikā

ierosinātais atoms un tā blakusatomi ir nekustīgi. Eksperimenta laikā notiek visu atomu konfigurāciju vidējās vērtības detektēšana. Turklāt, statistiskās un termālās nesakārtotību ieguldījums ir līdzīgs.

1.3. Rentgenabsorbcijas sīkstruktūra, EXAFS

Rentgenabsorbcijas process notiek atomos, tāpēc to var lietot pētījumiem gāzēs, molekulās, cietās vielās un šķīdumos. Rentgenabsorbcijas spektrs satur rentgenabsorbcijas sīkstruktūru jeb XAFS²³. Elektrons tiek ierosināts un tā viļņa funkciju ierosinātā stāvoklī apraksta kā sfērisko vilni, un, ja apkārt ierosinātam atomam ir citi atomi, tad izejošais vilnis no tiem izkliedējas un ar izmainītu fāzi un amplitūdu virzās uz nākamajiem atomiem vai atgriežas absorbējošā atomā (n-tās kārtas izkliede). Izejošo un izkliedēto viļņu interference rada rentgenabsorbcijas spektra sīkstruktūru jeb EXAFS³⁴ (skat. 1.1. att.), kuru apraksta 1.6. vienādojums³⁵:

$$\chi(k) = \sum_{n=2}^{\infty} \chi_n(k) = \sum_{n=2}^{\infty} A(k, R_n) \sin(2kR_n + \Phi(k, R_n)), \quad (1.6)$$

kur: $\chi_n(k)$ – n-tās kārtas ierosināta elektrona izkliede;

$A(k, R_n)$ – izklijes amplitūda;

$\Phi(k, R_n)$ – izklijes fāze;

k – viļņa skaitlis;

R_n – izklijes ceļa garums.

Teorētiski, n var būt bezgalīgi liels, tomēr, lai rastos EXAFS, fotoelektronam absorbējošā atomā ir jāatgriežas pirms atoms ir atgriezies pamatstāvoklī. Tas nozīmē, ka praktiski būtisku ieguldījumu $\chi(k)$ sniedz tikai locekļi ar $n = 2, 3, 4$. Pirmās kārtas izklijē piedalās divi atomi – no blakusatoma izkliedētais vilnis uzreiz atgriežas atpakaļ uz absorbēto atomu. EXAFS ieguldījumu $\chi_2(k)$ apraksta ar 1.7. vienādojumu³⁶:

$$\chi_2(k) = \sum_i \frac{N_i S_0^2 f_i(k, R_i)}{k R_i^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} \sin(2kR_i + \varphi(k, R_i)) e^{-2k^2 \sigma_i^2}, \quad (1.7)$$

kur: N_i – atomu skaits ar vienādu izklijes ceļu jeb vienādu R_i ;

S_0^2 – EXAFS signāla amplitūdas samazināšanas faktors;

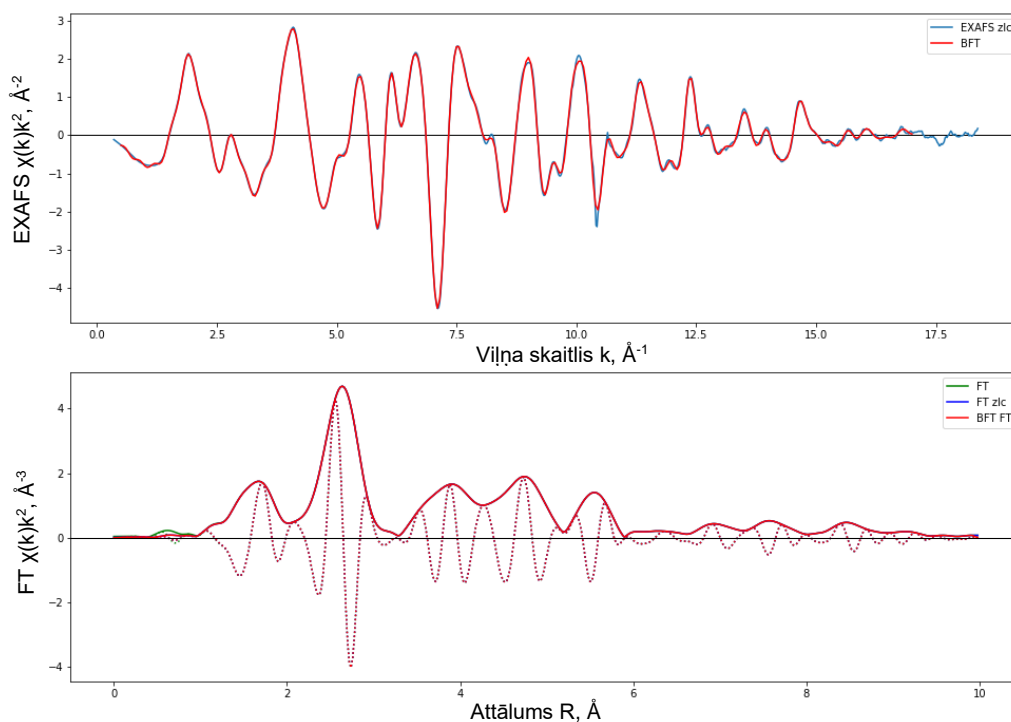
$f_i(k, R_i)$ – atoma izkliedes amplitūda;
 $\lambda(k)$ – fotoelektrona vidējais brīvā ceļa garums;
 $\varphi(k, R_i)$ – fotoelektrona fāzes nobīde;
 R_i – attālums starp absorbējošo un atstarojošo atomiem;
 σ^2_i - atomu vidējā kvadrātiskā relatīvā novirze jeb MSRDR (no angļu *mean-square relative displacement*).

No eksperimentāli iegūtā rentgenabsorbcijas koeficienta $\mu(E)$ atņem citu absorbcijas malu ieguldījumu $\mu_b(E)$ un iegūst EXAFS spektru $\chi(k)$ (1.8. vienādojums)³⁷:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E) - \mu_b(E)}{\mu_0(E)}, \quad (1.8)$$

kur: $\mu(E)$ – eksperimentāli iegūtais signāls;
 $\mu_0(E)$ – atomāra absorbcija;
 $\mu_b(E)$ – fons no citam absorbcijas malām;
 $\chi(E)$ – EXAFS spektrs.

Tālāk spektru pieņemts reizināt ar k^2 vai k^3 , lai izceltu EXAFS oscilācijas pie lielākām k vērtībām. Iegūtais EXAFS spektrs (skat. 1.2. att.) satur informāciju par lokālo struktūru ap ierosināto atomu un parasti ir vairāku koordinācijas sfēru ieguldījumu summa. Veicot EXAFS spektra Furjē transformāciju (FT), iegūst spektru R -telpā, kur katrs maksimums atbilst koordinācijas sfērai ar noteiktu attālumu, kurš neatbilst īstajam kristalogrāfiskajam attālumam fāzes nobīdes $\varphi(k, R)$ dēļ (skat. 1.2. att.).



1.2. att. Polikristāliskā stehiometriskā NiO Ni K malas EXAFS $\chi(k)k^2$ spektrs pie 300 K (a), NiO Ni K malas EXAFS spektra FT (b) pie 300 K. Sarkanā neraustītā līnija – FT modulis, sarkanā raustītā līnija – FT imagināra daļa (b)

Vienlaicīgi apskatīt EXAFS spektru $\chi(k)k^2$ un tā FT var, veicot veivleta transformāciju (wavelet transform, WT) (1.9. vienādojums)³⁸:

$$w(a, b) = \sqrt{a} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(k) \bar{\varphi}(a(k - b)) dk, \quad (1.9.)$$

kur: $\varphi(k)$ – Morle veivlets³⁹.

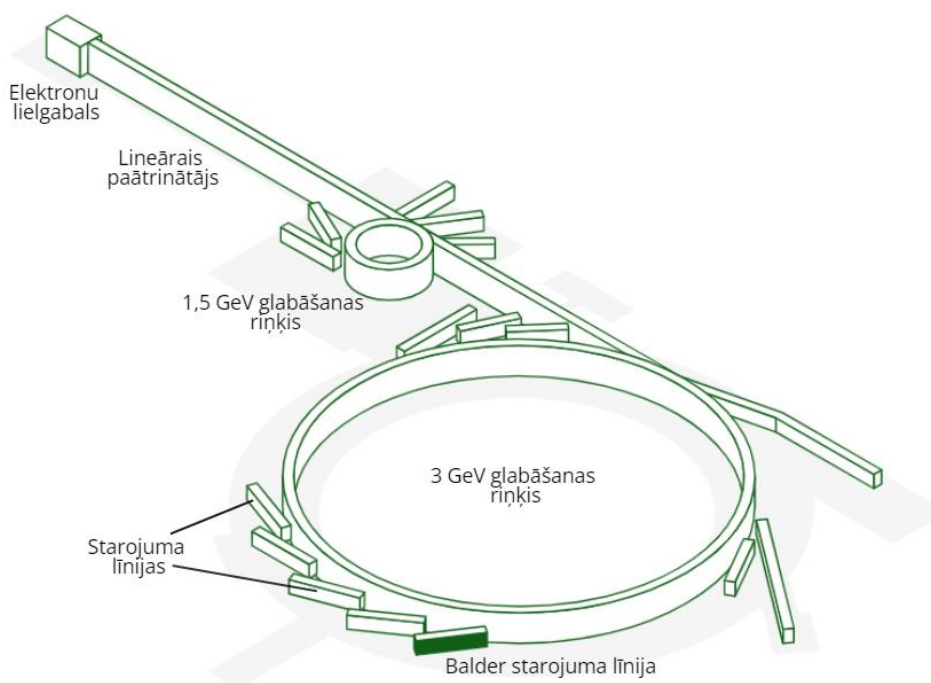
WT (skat. 3. pielikumu) attēlo signāla 2D attēlu k un R funkcijām vienlaicīgi un parāda pie kādām viļņa skaitļa k vērtībām komponentes ar atbilstošām R vērtībām dod ieguldījumu.

1.4. Rentgenabsorbcijas eksperiments

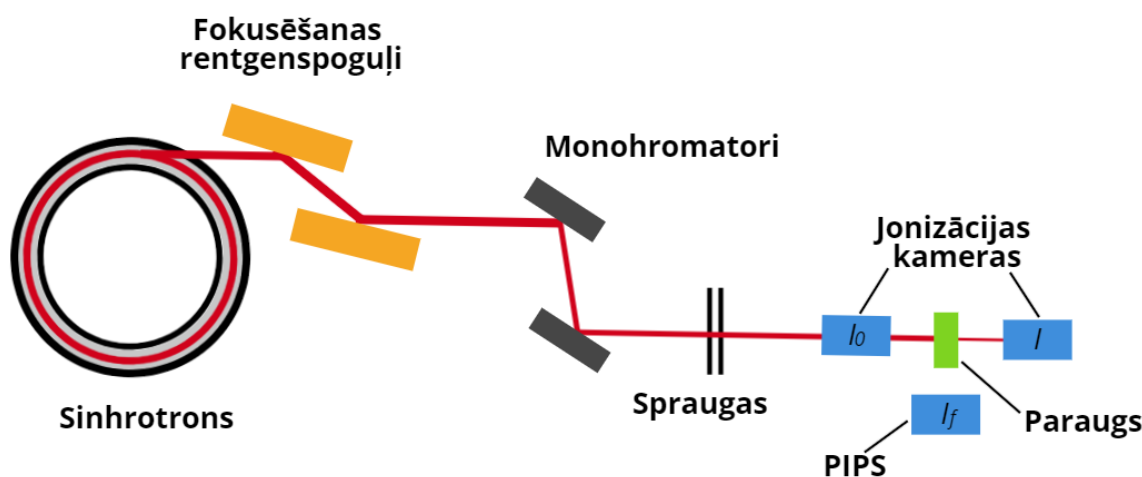
Labas kvalitātes rentgenabsorbcijas spektra iegūšanai ir nepieciešams korekti izmērīt $\mu(E)$, parasti ar precizitāti līdz 0.01²³. Rentgenabsorbcijas koeficienta mērījumu laikā radušās kļūdas var padarīt spektru neuzticamu vai pat neizmantojamu. Mērījumiem ir nepieciešams intensīva un monohromatiska rentgenstarojuma avots. Mūsdienās par šādu avotu kalpo lādēto daļiņu

paātrinātāji – sinhrotroni. Sinhrotronā paātrina daļiņu kūli (parasti elektronus vai pozitronus) gandrīz līdz gaismas ātrumam, virzot to caur vairākiem magnētiem. Perpendikulārā magnētiskā lauka iedarbībā lādētās ultrarelatīviskās daļiņas maina savu trajektoriju un izstaro augstas enerģijas rentgenstarojumu⁴⁰.

Sinhrotroni sastāv no elektronu avota, lineārā paātrinātāja, pastiprinātāja riņķa un glabāšanas riņķa (skat. 1.3. att.). Elektronu avots ir elektronu lielgabals, kurā termoelektriskās emisijas rezultātā katods ģenerē elektronu plūsmu⁴¹. Tālāk, elektronu kūli paātrina lineārā paātrinātājā (*linear accelerator Linac*) un sinhrotrona iekšējā gredzenā – pastiprinātāja riņķī (*booser ring*), un, kad elektronu kūļa enerģija ir pietiekami liela, to palaiž galvenajā glabāšanas riņķī (*storage ring*). Gredzena perimetrā atrodas magnēti, kuri elektronu trajektoriju loka un rada rentgenstarojumu. Rentgenstarojuma rašanās vietās ir novietotas laboratorijas, kurās notiek mērījumi. Ceļu no starojuma avota līdz laboratorijai sauc par starojuma līniju (*beamline*), un tā sevī ietver tādus instrumentus kā aizsarglogi, fokusēšanas rentgenspoļi, monohromatori, spraugas, detektori (skat. 1.4. att.). Šie instrumenti ir nepieciešami fokusēta, augsti kolimēta un monohromatiska krītošā rentgenstara iegūšanai rentgenabsorbcijas eksperimentam. Šajā darbā analizētos rentgenabsorbcijas spektrus ieguva P65 starojuma līnijā DESY⁴² un Balder starojuma līnijā MAX IV sinhrotrona centros⁴³.



1.3. att. MAX IV sinhrotrona shematiskais attēls⁴⁴



1.4. att. Starojuma līnijas shematiskais attēls

Aizsarglogus izmanto ultra augsta vakuuma un augsta vakuuma atdalīšanai, kā arī tie kalpo kā aizsardzība pret vakuuma negadījumiem.

Fokusēšanas rentgenspoguļi kolimē un fokusē staru, kā arī nodrošina augstākas kārtas harmonikas novēršanu. Visbiežāk spoguļu materiāls ir silīcija kristāli bez un ar metāla pārklājumu (piem., Rh, Pt).

Monohromatori ļauj izvēlēties nepieciešamo rentgenstarojuma viļņa garumu un ir izgatavoti no diviem silīcija kristāliem (piem., Si(111) vai Si(311)).

Spraugas nogriež staru horizontāli vai vertikāli, jo no sinhrotrona izejošam staram ir konusa forma. Stara līnijā var atrasties vairākas spraugas, lai staru kontrolētu vairākos posmos.

Detektori. Visbiežāk mērījumus veic caurlaidības režīmā vai mēra fluorescences iznākumu. Caurlaidības režīmā mēra krītošā un paraugam cauri izgājušā stara intensitātes. Tam nolūkam izmanto jonizācijas kameras, kuras piepildītas ar slapekli, argonu vai kriptonu. Fluorescences iznākuma mērījumiem izmanto PIPS (no angļu *Passivated Implanted Planar Silicon*) detektoru.

1.5. Režģa dinamika

Režģa dinamika raksturo atomu kustību jeb svārstības kristālos. Tās pētījumi ļauj spriest par skaņas viļņu izplatīšanos materiālos⁴⁵, to mijiedarbību ar gaismu⁴⁶, termodinamiskajām īpašībām⁴⁷, fāžu pārejām⁴⁸. 1907. gadā Alberts Einšteins (*Albert Einstein*) skaidroja materiālu siltumietilpības atkarību no temperatūras ar atomu svārstību kvantifikāciju, vēlāk Peters Debajs

(*Peter Debye*) un Ivars Vallers (*Ivar Waller*) precizēja Einšteina modeli, aprakstot režģa dinamiku ar fononiem⁴⁹. Debaja-Vallera modelis apskata cietvielas kā nepārtrauktu vidi, kura ir elastīga, izotropa, bez dispersijas, un kuras elastīgas īpašības nav atkarīgas no temperatūras. Debaja-Vallera faktors (DWF no angļu *Debye-Waller factor*) apraksta rentgenstaru, neitronu, gamma kvantu elastīgās izkliedes varbūtības temperatūras atkarību. EXAFS spektroskopijā DWF apraksta gan struktūras, gan termisko svārstību izmaiņas, taču termisko svārstību ieguldījumu ir iespējams atdalīt, apskatot DWF atkarību no temperatūras, kura, savukārt ar labu precizitāti atbilst vidējai kvadrātiskai relatīvajai novirzei jeb MSRDR (no angļu *mean-square relative displacement*)⁵⁰.

MSRD raksturo atomu pāra attālumu vidējās izmaiņas, kuras notiek termisko izmaiņu un struktūras nesakārtotības dēļ⁵¹. MSRDR ir definēts atbilstoši vienādojumam 1.10.⁵²:

$$MSRD(AB) = MSD(A) + MSD(B) - DCF(AB) + MSRDR_{st}(AB), \quad (1.10.)$$

kur: $MSRD(AB)$ – vidējā kvadrātiskā relatīvā novirze starp atomiem A un B;

$MSD(A)$, $MSD(B)$ – vidējās kvadrātiskas novirzes (no angļu *mean-square displacement*) atomiem A un B;

$DCF(AB)$ – atomu kustības korelācijas funkcija,

$MSRDR_{st}(AB)$ – vidējā kvadrātiskā relatīvā novirze statistiskas nesakārtotības dēļ.

Korelācijas funkcija $DCF(AB)$ sniedz informāciju par atomu A un B savstarpējo mijiedarbību. Tā samazinās, palielinoties starpatomu attālumam, rezultātā tālāku koordināciju sfēru MSRDR vērtības sakrīt ar MSD summu un tām jābūt konstantām. MSRDR-starpatomu attāluma grafikā tas atspoguļojas kā vērtību pieaugums līdz konkrētam starpatomu attālumam, kad punkti sakārtojas ap taisni ar formulu $MSD(A) + MSD(B)$ (skat. 3.5. att). $MSRDR_{st}(AB)$ ir statistiskās nesakārtotības ieguldījums. Tas neparādās kristālos, bet ir jāņem vērā nesakārtotos (amofros) un nanoizmēra materiālos.

MSD eksperimentāli nosaka, izmantojot tādas metodes kā rentgenstaru difrakcija⁵³, neitronu difrakcija⁵⁴. Šajā darbā Ni-Ni un Ni-O atomu pāru MSRDR noteikšanai izmanto EXAFS spektroskopiju apvienojumā ar apgriezto Monte-Karlo metodi jeb RMC (no angļu *Reverse Monte Carlo*)⁵⁵.

1.6. Apgrieztā Monte-Karlo metode

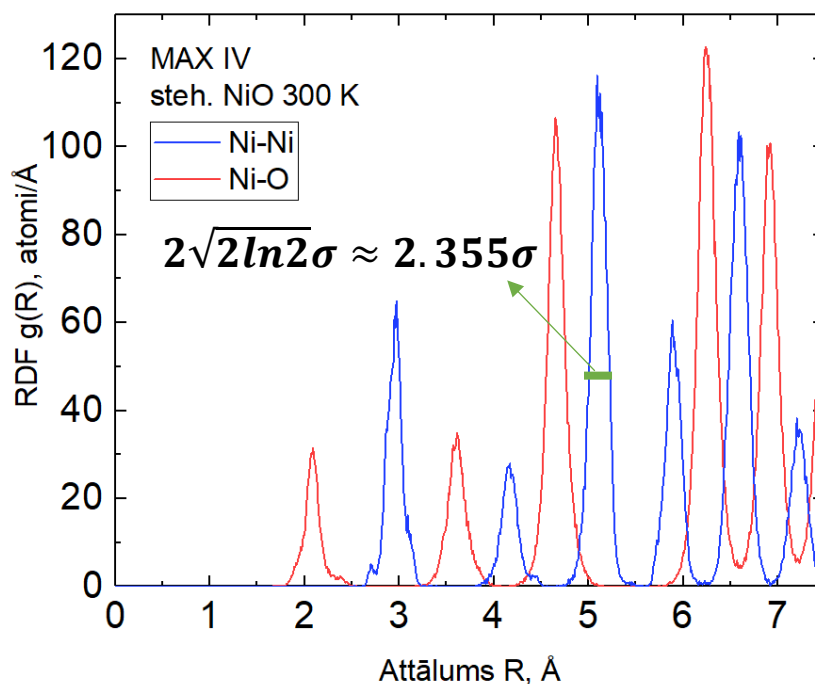
Lai veiktu EXAFS spektra analīzi, ieskaitot tālāko koordinācijas sfēru ieguldījumus, nepieciešama metode, kura ņem vērā daudzkārtējas izkliedes un nesakārtotības efektus⁵⁶. Viena no pieejamām metodēm, kuru ir iespējams izmantot gan pirmās, gan tālāko kārtu izkliežu aprakstīšanai ir apgrieztā Monte-Karlo metode jeb RMC⁵⁵. RMC sākotnēji attīstīja kā metodi materiālu atomārās struktūras trīs dimensiju modeļa noteikšanai, par pamatu ņemot starpības starp eksperimentālo rezultātu un aprēķinātām vērtībām samazināšanu līdz minimumam⁵⁷.

RMC ir Metropolis algoritma variācija⁵⁸, kur simulācijas procesā specializēta programma apskata tai uzdoto superšūnu, kas ir primitīvo šūnu kopums. Superšūnā ar konkrētiem parametriem atomi ir izvietoti vajadzīgā vai nejaušā veidā. Programma modelē teorētisko EXAFS spektru, pamatojoties uz šo nejaušo atomu izkārtojumu, un salīdzina to ar eksperimentālo spektru. Salīdzināšanai izmanto EXAFS spektru veivleta transformācijas, kas ļauj vienlaicīgi salīdzināt k -telpā (EXAFS $\chi(k)k^2$) un R -telpā (EXAFS FT) (skat. 3. pielikumu). Katrā nākamajā iterācijā atomu izvietojums tiek nejauši modificēts, un tam aprēķināts teorētiskais EXAFS spektrs. Salīdzinot teorētiskos spektrus ar eksperimentālo, programma rēķina starpību starp EXAFS spektru veivleta transformācijam un pieņem vai noraida superšūnā veiktās atomu nobīdes atkarībā no starpības lieluma^{59,60}.

Lielākoties pieņem iterācijas, kuru rezultātā starpība starp aprēķināto un eksperimentālo EXAFS spektru veivleta transformācijam samazinās, tomēr, lai sistēma neiestrēgtu lokālajā minimumā, ar noteiktu varbūtību pieņem arī iterācijas, kuru rezultātā starpība palielinās. Statistikas nolūkos parasti veic vairākas simulācijas paralēli. Darba ietvaros katrai temperatūrai veica 10 simulācijas.

Aprēķinu rezultāts ir atomu koordinātes modelētajā superšūnā, no kurām iegūst radiālā sadalījuma funkciju RDF (no angļu *radial distribution function*) (skat. 1.5. att.). RDF parāda varbūtību, ar kādu citi atomi atrodas noteiktā attālumā no ierosinātā atoma. RDF pīķi ir novietoti atbilstoši vidējiem starpatomu attālumiem, un pīķu pusplatuma kvadrāts atbilst vidējām kvadrātiskajām relatīvajām novirzēm MSRD⁶¹.

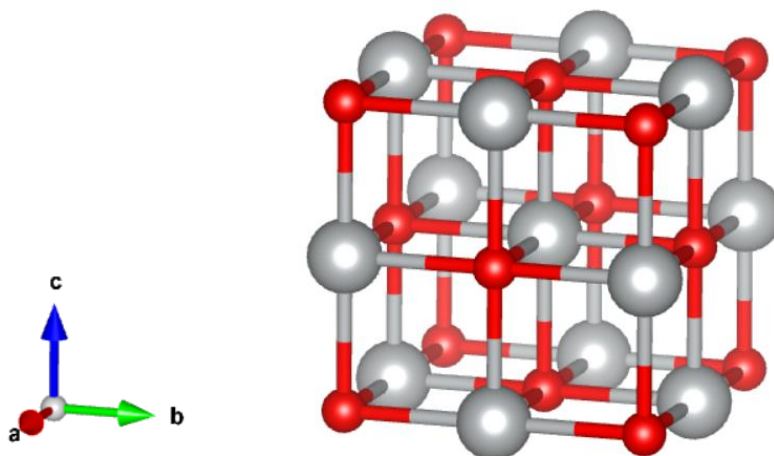
Ir jāņem vērā, ka metode nedefinē eksperimentāli uzņemtā spektra troksni un uzskata to par daļu no signāla. Rezultātā, atomu sakārtojumu pielāgo eksperimentāliem datiem kopā ar trokšņa fonu. Turklāt, RMC metode seko parastajiem statistiskās mehānikas principiem, kas nozīmē, ka metode meklē risinājumu ar visaugstāko entropiju jeb vismazāk sakārtotu modeli. Šī metodes īpatnība izraisa to, ka EXAFS spektru analīzes laikā programma pārvērtē nesakārtotības efektu un iegūtās gala MSRD vai MSD vērtības ir lielākas.



1.5. att. Polikristāliskā stehiometriskā NiO Ni K malas RMC simulācijas pie 300 K rezultātā iegūtas Ni-Ni un Ni-O RDF

1.7. NiO īpašības

Niķeļa oksīds ir savienojums ar NaCl tipa struktūru (skat. 1.6. att.). Ni²⁺ un O²⁻ jonu koordinācija kristālrežģī ir oktaedriskā, un šie joni ir savienoti ar jonu-kovalentām saitēm. Gan dabā sastopams, gan arī laboratorijā sintezēts NiO visbiežāk ir nestehiometriskis un ir ar ķīmisko sastāvu Ni_{1-x}O, kur x << 1. Ja Ni:O attiecība ir tuva 1:1 (stehiometriskis oksīds), tad savienojuma krāsa ir zaļa, defektu klātbūtnē tā mainās uz melnu. Laboratorijā NiO var sintezēt oksidējot metālisko Ni gaisa vai skābekļa atmosfērā pie temperatūras 500-1000°C vai termiski sadalot Ni(OH)₂ vai niķeļa sāļus kā, piemēram, NiCO₃, Ni(NO₃)₂⁶².

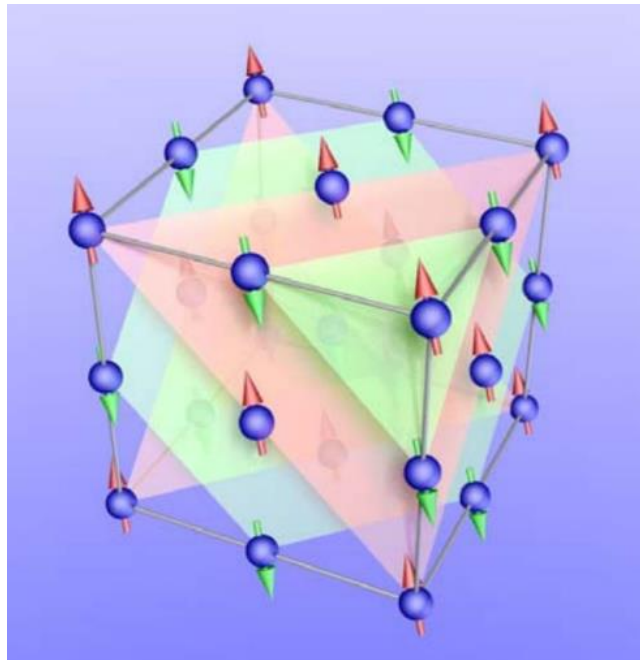


1.6. att. β -NiO kristālrežģa struktūra: Fm-3m telpiskā grupa (225). Baltās sfēras – Ni atomi, sarkanās – O atomi

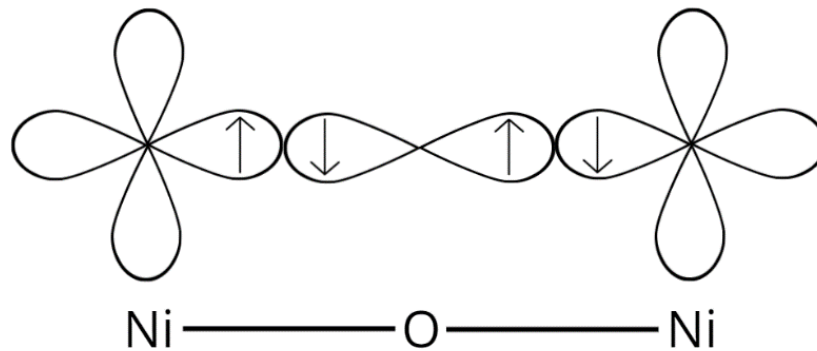
Niķeļa oksīds eksistē divās kristāliskās formās ar fāžu pāreju pie 525 K⁶³. Zem šīs temperatūras novēro α -NiO, ko pirmo reizi izpētīja ar rentgendifrakciju un aprakstīja kā primitīvo romboedrisko šūnu (R-3m (166)) ar parametriem $a = 2,9518 \text{ \AA}$ un $\alpha = 60.07^\circ$ ⁶⁴. Mūsdienās, pamatojoties uz plašu pielietojumu kristalogrāfijā, savienojuma struktūru attēlo kā heksagonālo singoniju ar parametriem $a = b = 2,9545 \text{ \AA}$, $c = 7,2260 \text{ \AA}$ ⁶⁵. Veicot teorijas pielīdzināšanu NiO eksperimentālajiem datiem, iegūtiem zem Nēla temperatūras (tajā skaitā arī RMC modelēšanu pirms fāzes pārejas šajā darbā), uzskata, ka α -NiO ir kubiska forma, jo magnētiskās fāzes pārejas ietekme uz režģa parametriem ir pietiekami maza un to neņem vērā⁶⁶.

α -NiO ir Motta-Hubbarda izolators. Ni atomam ir $3d^8$ elektronu konfigurācija, tāpēc savienojumam ir sagaidāmas vadītāja īpašības. Tomēr, d elektronu spēcīgas lokalizācijas dēļ, veidojas plata aizliegtā zona⁶⁷ un α -NiO apraksta kā p-tipa pusvadītāju ar aizliegto zonu līdz pat 4.9 eV⁶⁸. Romboedriskajam NiO piemīt antiferomagnētiskās īpašības (111) plakņu virzienā – vienas plāknēs Ni atomiem novēro vienādi vērstus spinus, tomēr katras nākamās plaknes atomiem spini ir vērsti pretēji (skat. 1.7. att.)⁶⁹. Spiniem ir 2. tipa izkārtojums, kas nozīmē, ka Ni atomu d orbitāles spini ir saistīti caur superapmaiņas centru - skābekļa p orbitāli, veidojot superapmaiņas mijiedarbību (skat. 1.8. att). NiO gadījumā visstiprākā mijiedarbība ir 1.9. attēlā parādītā J2 mijiedarbība⁷⁰. Šīs stiprās mijiedarbības uzskata par iemeslu NiO augstajai fāžu pārejas temperatūrai¹.

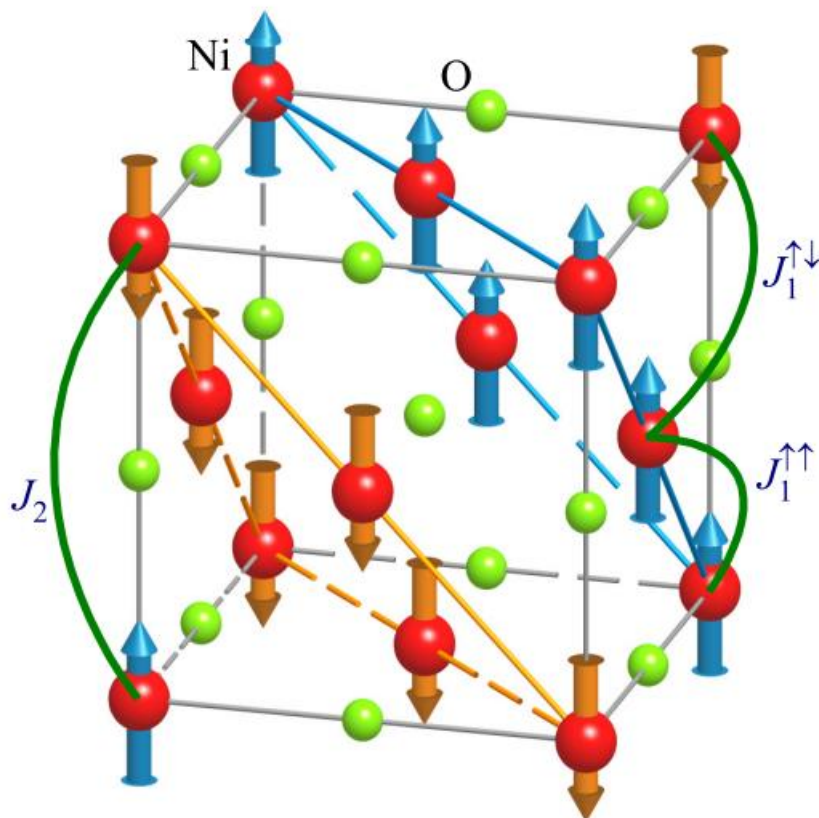
Virs 525 K novēro β -NiO fāzi. Šai fāzei ir skaldņu centrētā kubiska struktūra (Fm-3m (225)) ar režģa parametriem $a = 4,1765 \text{ \AA}$ un $\alpha = 60^\circ$ ⁶⁵. β fāzei piemīt paramagnētiskās īpašības.



1.7. att. NiO antiferomagnētiskā struktūra ar feromagnētiskām (111) plaknēm, O atomi nav parādīti. Zilās sfēras - Ni atomi, bultas – spini⁶⁹. Zaļas un sarkanas plāknēs - feromagnētiskās plāknēs ar pretēji vēršiem spiniem



1.8. att. Ni-Ni atomu pāra pretēji vērsto spinu saiste caur O atomu - superapmaiņas mijiedarbība



1.9. att. NiO II tipa antiferomagnētiskā fāze ar galveno apmaiņas mijiedarbības apzīmējumu. Sarkanās sfēras - Ni atomi, bultas – Ni atomu spini, zaļās sfēras - O atomi. J_2 – Ni-Ni atomu pāra superapmaiņas mijiedarbība caur O atomu⁷¹

1.8. Aerogēlu pagatavošana un īpašības

Aerogēli ir materiālu klase, kurus pirmo reizi aprakstīja 1931. gadā Stīvens Kistlers (*Steven Kistler*). Kistlers sintezēja gēlus, kur kā šķidro fāzi izvēlējās metanolu, gēlu karsēja paaugstinātā spiedienā. Rezultātā šķīdums iztvaikoja, atstājot tikai cieto poraino struktūru⁷². Aerogēla iegūšanā var izdalīt 2 stadijas – gēla iegūšana un tā žāvēšana. Žāvēšana ir jāveic superkritiskajos apstākļos. Šķīdinātāju iztvaicē pie temperatūras un spiediena, kuri pārsniedz tā kritiskos parametrus. Superkritiskās žāvēšanas rezultātā iegūst paraugus ar līdzīgu slapjam gēlam porainu struktūru, kura sastāv no apvienotām klasteros nanodaļiņām. Žāvējot gēlus pie normāliem apstākļiem, iegūst kserogēlus – paraugus, kuru struktūra nav tik stingra kā aerogēliem sarukšanas šķīdinātāja iztvaikošanas laikā dēļ⁷³. Šajā darbā NiO aerogēlus apskata nanokristāliska NiO kontekstā, salīdzinot tos ar polikristāliskiem NiO paraugiem.

Aerogēliem ir amorfa struktūra, liels virsmas laukums, zema siltumvadītspēja un blīvums⁷⁴. Materiāls ir trausls, taču var izturēt slodzi, kas 200 reizes pārsniedz tā masu.

Neorganisko gēlu pagatavošanā kā prekursorus izmanto metālu alkoksīdus vai metālu sāļus. NiO aerogēlus gatavo no neorganiskiem sāļiem ar epoksīdu metodi – kā gēlošanas aģentus izmanto 1,2-epoksīdus. Ar šo metodi gēlus var gatavot ūdens vai spirta vidē, kā arī mainīt sola šķīdinātājus un superkritiskās žāvēšanas šķīdinātājus. Superkritiskās žāvēšanas šķīdinātāja maiņa ietekmē paraugu īpatnējo virsmas laukumu un var veicināt Ni²⁺ reducēšanos līdz Ni⁰. Dažu solu šķīdinātāju izmantošana veicina reducēšanos līdz Ni⁰ neatkarībā no superkritiskās žāvēšanas šķīdinātāja⁷⁵.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. NiO aerogēlu pagatavošana

Aerogēlu paraugus pagatavoja un nodrošināja E. Straumala (*E. Струмал*)⁷⁵. NiO solu pagatavošanai 0,74 g NiCl₂·6H₂O maisot izšķīdināja 5 mL metanola vai 2-etoksietanola. Iegūtajam šķīdumam pievienoja 2,4 mL propilēna oksīdu. Solus ievietoja hermētiski noslēgtos plastamāsas konteineros un uz diennakti atstāja istabas temperatūrā. Iegūtos gēlus mazgāja ar dažādiem šķīdinātājiem 5 reizes, mainot šķīdinātāju uz tīru katru dienu. Tālāk gēlus žāvēja pie superkritiskiem apstākļiem dažādos šķīdinātājos (skat. 2.1. tabulu) un ieguva aerogēlu paraugus⁷⁵.

2.1. tabula

Dažādu aerogēlu paraugu pagatavošanas metodes

Sērijas numurs	Sola šķīdinātājs	Superkritiskās žāvēšanas šķīdinātājs
369-1	Metanols	Ogļskābā gāze
369-2		Metiltercbutilēteris
369-3		Izopropanols
369-4		Metanols
370	2-etoksietanols	Ogļskābā gāze

2.2. Rentgendifrakcijas eksperiments un Ritvelda analīze

Zināms, ka dažādu šķīdinātāju ietekmē, NiO var reducēties līdz metāliskajam Ni⁷⁵. Tāpēc ka rentgenabsorbcijas eksperimentam nepieciešami paraugi, kuri satur vienu fāzi (NiO), aerogēlu paraugu fāžu sastāvu pārbaudīja, uzņemot katram paraugam rentgendifraktogrammas (skat. 2.1. att.). Rentgendifraktogrammas uzņēma uz Rigaku MiniFlex 600 difraktometra pie $U = 40$ kV un $I = 15$ mA. Kā rentgenstarojuma avotu izmantoja rentgenlampu ar Cu anodu. Starojuma jauda $P = 600$ W un viļņa garums $\lambda = 1,5406$ Å, lietoja spraugas ar izmēriem 10 mm un 0,3 mm. Mērījumus veica no 20° līdz 90° ar soli $2\theta = 0,02^\circ$ un intensitāti detektēja ar D/tex

Ultra 1D high-speed Si detektoru. Ar tādu pašu iekārtas konfigurāciju difraktogrammas uzņēma arī polikristāliskajiem stehiometriskajam un nestehiometriskajam NiO.

Aerogēlu paraugiem, kuri satur vienu fāzi (NiO), proti, paraugiem 369-2 un 370, kā arī polikristāliskajiem paraugiem veica Ritvelda analīzi un noteica kristālītu izmērus. Analīzi veica programmā Profex 5.2.7.^{76,77}, programmas datubāzei no literatūras^{78,79} pievienojot NiO struktūru⁸⁰, kuru izmantoja visu paraugu RMC analīzē. Sakritības uzlabošanas nolūkos veica dažu parametru optimizāciju: dominējošo orientāciju aprakstīja ar modeli SPHAR8, kristālītu izmēru aprakstīja anizotropiski un mikrospriegumus – izotropiski.

2.3. Rentgenabsorbcijas eksperimenti

Polikristāliskā stehiometriskā NiO pulvera (c-NiO, Aldrich, 99%) mērījumus temperatūru diapazonā no 10 K līdz 300 K veica DESY sinhrotronā. Ni K malas rentgenabsorbcijas spektrus ieguva pārraides režīmā pie HASYLAB DESY C1 liekšanas magnēta staru līnijas pie temperatūrām 10 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K un 300 K. Glabāšanas gredzens DORIS III darbojās pie $E = 4,44$ GeV un $I_{\max} = 140$ mA piecu ķekaru režīmā ar kalpošanas laiku 4 stundas. Augstākas kārtas harmonikas novērsa ar Si(111) monohromatora kristālu, izmantojot staru kūļa stabilizācijas atgriezeniskās saites kontroli. Rentgenstaru intensitāti mērīja ar divām jonizācijas kamerām, kas piepildītas ar Ar un Kr gāzēm. Pulvera paraugus rentgenstaru absorbcijas mērījumiem uzklāja uz Millipore filtriem, lai iegūtu absorbcijas malas lēcienus $\Delta\mu x \approx 1$ ⁸¹.

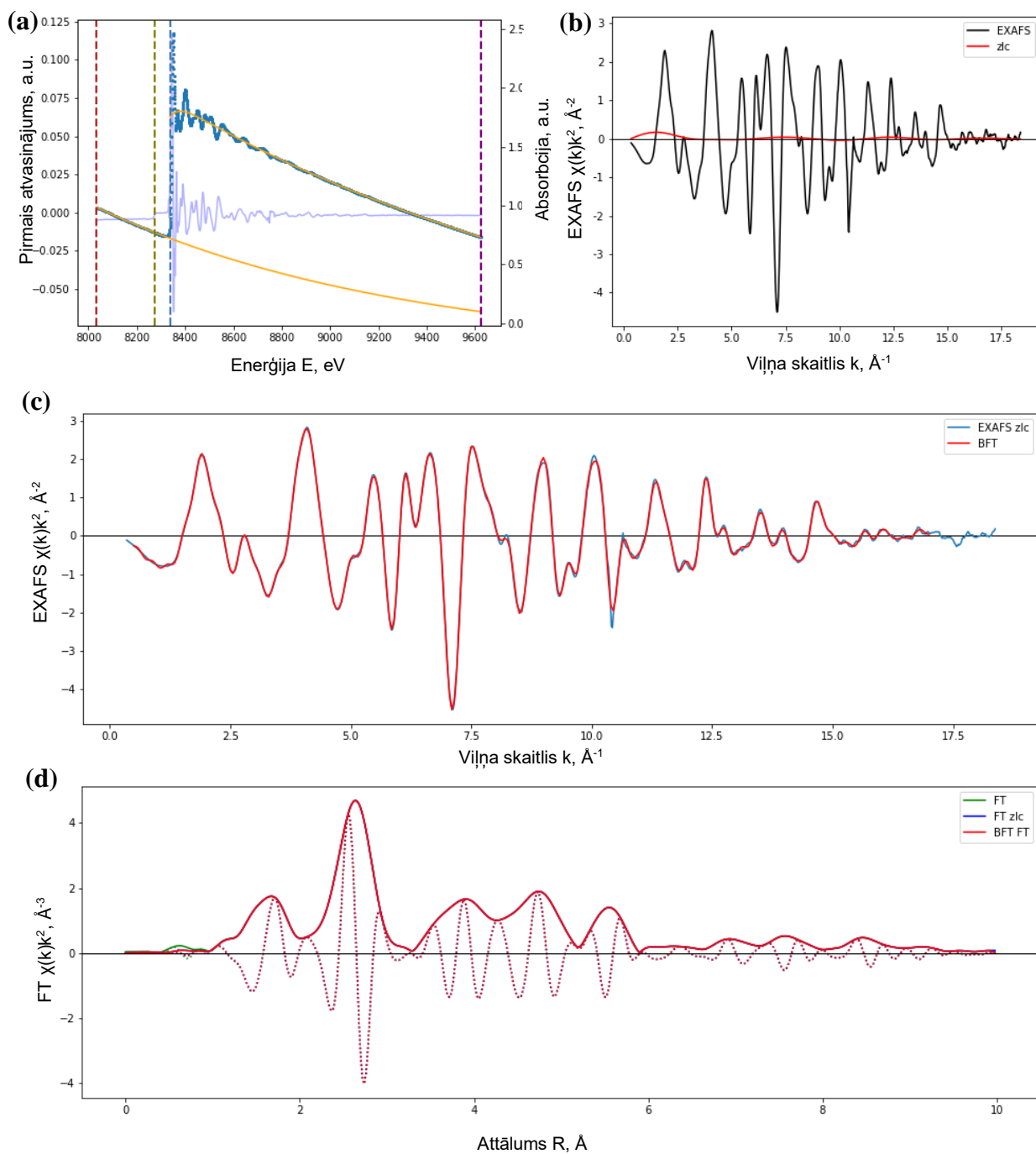
Max IV sinhrotrona Balder stārojuma līnijā veica polikristāliskā stehiometriskā NiO pulvera (c-NiO, Aldrich, 99%) Ni K malas rentgenabsorbcijas mērījumus no 300 K līdz 900 K un polikristāliskā nestehiometriskā NiO pulvera (c-NiO, Реахим, ч.) Ni K malas rentgenabsorbcijas mērījumus no 300 K līdz 775 K. Rentgenstarojumu no vakuumēta viglera monohromatizēja, izmantojot šķidrā slāpekļī atdzesētu dubultkristāla Si(111) monohromatoru, un mērīja ar divām jonizācijas kamerām, kuras atradās pirms un pēc parauga un bija piepildītas ar N₂ un Ar gāzēm. Harmonikas samazināšanai izmantoja nepārklātu Si kolimējošo un Si fokusējošo spoguļus. Paraugus sagatavoja kā tabletes ar bora nitrīda pulveri un karsēja slāpekļa atmosfērā, izmantojot Linkam krāsni. In situ rentgenabsorbcijas spektrus mērīja pie izvēlētajām temperatūrām. Katra EXAFS skenēšana ilga 60 s, kamēr temperatūru

uzturēja nemainīgu. Lai nodrošinātu atkārtojamību, katrai temperatūrai veica divus atkārtojumus.

Aerogēliem⁷⁵, kuri satur vienu fāzi, rentgenabsorbcijas mērījumus veica DESY sinhrotrona PETRA III P65 eksperimentālajā līnijā⁸² istabas temperatūrā. PETRA III glabāšanas riņķis darbojās pie $E = 6,08$ GeV un $I_{\max} = 120$ mA nemainīgas strāvas 480 pakešu režīmā. Izmantoja fiksētās izejas dubultkristāla Si(111) monohromatoru un augstākās kārtas harmonikas novēršanai lietoja nepārklāto Si spoguļi. Parauga pulveru sajauca ar celulozi un presēja 13 mm tabletēs. Parauga masu izvēlējās, lai iegūtu absorbcijas malas lēcieni $\Delta\mu d \approx 1$ ⁸³.

2.4. EXAFS eksperimentālo datu apstrāde

Eksperimentu laikā iegūtos rentgenabsorbcijas spektrus apstrādāja programmā XAESA 0.07⁸⁴. Saskaņā ar vienādojumu 1.8. no katra RAS spektra izdalīja EXAFS $\chi(E)$ spektru (skat. 2.1., 2.2., 2.3. un 2.4. att.) un veica tā Furjē transformāciju. Apstrādes gaitas piemērs ir redzams 2.4. attēlā, parādīta apstrāde 370 sērijas nanokristaliskajam NiO (karsēts līdz 300 °C) Ni K malas RAS, kurš uzņemts istabas temperatūrā. Sākumā no iegūtā rentgenabsorbcijas spektra (skat. 2.4. att. (a)) atņēma atomāro absorbciju $\mu_0(E)$ – oranža līnija, un fonu $\mu_b(E)$ – dzeltena līnija, tādā veidā iegūstot EXAFS $\chi(E)$ spektru (skat. 2.4. (b)). Tālāk, lai koriģētu atomāro absorbciju un izceltu oscilācijas pie lielām enerģijām, spektru reizināja ar k^2 un ieguva NiO Ni K malas EXAFS spektru (skat. 2.4. att. (c)). Izdalītā EXAFS spektra FT (skat. 2.4. att. (d)) ieguva, veicot tā integrēšanu.



2.4. att. Polikristāliskā stehiometriskā NiO Ni K malas pie 300 K uzņemtais rentgenabsorbcijas spektrs (a), no rentgenabsorbcijas spektra izdalītais NiO Ni K malas EXAFS spektrs (b), NiO Ni K malas EXAFS $\chi(k)k^2$ spektrs (c), NiO Ni K malas EXAFS spektra FT. Melnā līnija – FT modulis, sarkanā līnija – FT imagināra daļa (d)

2.5. RMC simulācijas

Pirms RMC simulācijām programmā VESTA 3.5.7⁸⁵ sagatavoja NiO struktūras failu kubiskajā fāzē (Fm-3m (225)), atomu koordinātes ņēma no literatūras⁸⁰. RMC simulācijas veica programmā EvAX 4.5⁶⁰. Ievadīja eksperimentāli iegūto EXAFS spektru (skat. 2.2. att.), failu ar atomu sākotnējām pozīcijām no VESTA, norādīja absorbējoša atoma tipu – Ni un superšūnas (supercell) parametrus $4a \times 4a \times 4a$. Superšūnas parametrus izvēlējās, balstoties uz NiO kristālrežģa parametriem – tā kā kubiskā NiO elementāršūnas garums ir aptuveni $a = 4,21 \text{ \AA}$ ⁸⁶, programmā ievadīja tādus parametrus, lai simulācijas laikā absorbējošais atoms nemijiedarbotos pats ar sevi. Pārējos ieejas parametrus koriģēja atbilstoši izmēģinājuma simulāciju rezultātiem, proti eksperimenta sakritībai ar modeli. Vislabāko eksperimenta-modeļa sakritību ieguva ar sekojošiem parametriem:

Number_of_states ir parametrs struktūras modeļa optimizācijai evolucionāra algoritma ietvaros. Norāda cik superšūnas vienlaicīgi tiek modelētas simulācijas laikā. Labus rezultātus parasti sasniedz ar vērtībām no 16 līdz 256. Izvēlēta vērtība 32 kā optimālais variants laba rezultāta un ātra aprēķina iegūšanai.

Maximal_step_length norāda maksimālo attālumu katra atoma nobīdei. Izvēlēta vērtība 0,4.

S02 ir parametrs eksperimentālo datu aprakstīšanai, raksturo EXAFS amplitūdu samazināšanos daudzelektronu efektu ietekmē. RMC aprēķina kontekstā S02 vērtība ir skaitlis ar kuru eksperimentālo signālu sadala pirms tā salīdzināšanas ar modeli. Izvēlēta vērtība 1.

N_legs norāda maksimāli atļauto izkliedes ceļu daudzumu: 8.

R_max_for_FEFF ir papildinājums iepriekšējam parametram un tas turpmāk ierobežo apskatīto izkliedes ceļu daudzumu. Parametrs *R_max_for_FEFF* norāda izkliedes ceļu maksimālo garumu, proti aprēķinā tiks apskatīti tikai tie ceļi, kuru kopējais garums ir mazāki par $2R$. Jāizvēlas parametrs, kurš ir par 0,5 līdz 1,0 \AA lielāks nekā R max. Izvēlēta vērtība 6,7.

FEFF_criteria atdala tādas izkliedes ceļu grupas, kuru kopējais ieguldījums ir mazāks par izvēlētas vērtības procentuālo daudzumu. Izvēlējās vērtību 0,3, kas nozīmē, ka tiks ignorētas izkliedes ceļu grupas ar kopējo ieguldījumu zem 0,3%.

Parametri eksperimenta un modeļa salīdzināšanai k un R telpās nosaka, kuras eksperimenta EXAFS un EXAFS FT spektru daļas tiks salīdzinātas ar RMC simulētajiem teorētiskiem spektriem. Šo parametru izvēle ļauj būtiski uzlabot eksperimenta-modeļa sakritību, ierobežojot iespējamo artefaktu un trokšņa ietekmi. Darbā izmantoja šādus

parametrus: $k_{\min} = 3,6 \text{ \AA}^{-1}$, $k_{\max} = 17 \text{ \AA}^{-1}$, $dk = 0,05 \text{ \AA}^{-1}$, $R_{\max} = 1 \text{ \AA}$ un $R_{\min} = 6 \text{ \AA}$, kas nozīmē, ka eksperimenta-modeļa sakritību apskatīja no $3,6 \text{ \AA}^{-1}$ līdz 17 \AA^{-1} ar soli $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ k telpā un no 1 \AA līdz 6 \AA R telpā^{60,87}.

Veicot RMC simulācijas, visus ievadītos parametrus saglabāja identiskus, izņemot eksperimentālo EXAFS spektru. Katram eksperimentālajam EXAFS spektram veica 10 paralēlās simulācijas. Atkārtojot simulācijas vienam un tam pašam spektram, tikai patvaļīgi mainīja parametru MT_{seed} , kurš ir atbildīgs par atomu nejaušām nobīdēm katrā nākamajā iterācijā. Modelēšanas beigās simulētos EXAFS spektrus salīdzināja ar eksperimentālajiem datiem gan k , gan R telpā, izmantojot to WT (skat. 3. pielikumu), novērtējot modelētā spektra atbilstību eksperimentam. Simulācijas beigās ieguva arī RDF, no kuras, funkciju sadalot uz atsevišķiem maksimumiem jeb koordinācijas sfērām, programmā Origin 9.4⁸⁸ rēķināja MSRD vērtības. Šīm nolūkam izmantoja Gausa funkciju $y(x)$, kuru apraksta 2.1. vienādojums:

$$y = y_0 + \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.1.)$$

kur: y_0 – nulltās līnijas augstums;

N – koordinācijas skaitlis (maksimuma integrālis);

σ^2 – vidējā kvadrātiskā relatīvā novirze (MSRD) (maksimuma platums ir $2,355\sigma$);

x_c – maksimuma centrs.

Papildus, programmā Origin 9.4⁸⁸ polikristālisko paraugu atomu pārim rēķināja teorētisko MSRD vērtību σ_E^2 izkārtojumu ar Einšteina modeli⁵⁰, pamatojoties uz vienādojumiem 2.2. un 2.3.⁵⁰:

$$\sigma_E^2(T) = \frac{\hbar}{2\mu\omega_E} \coth\left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T}\right) + \sigma_{st}^2, \quad (2.2.)$$

$$k_0 = \mu\omega_E^2, \quad (2.3.)$$

kur: \hbar – reducētā Planka konstante;

μ – reducētā pāra atomu masa;

ω_E – Einšteina frekvence;

k_B – Bolcmaņa konstante;

T – temperatūra;

k_0 – spēka kostante.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Rentgendifrakcijas rezultātu interpretācija

Kā minēts literatūras apskatā, NiO aerogēlu pagatavošanas laikā var notikt parauga reducēšanās līdz metāliskajam Ni, tāpēc pirms rentgenabsorbcijas eksperimenta nepieciešams veikt parauga fāžu analīzi. Attēlā 3.1. ir parādītas visu aerogēlu sēriju paraugiem uzņemtās rentgendifraktogrammas, turpat attēloja NiO un Ni raksturīgās rentgendifrakcijas līnijas no literatūras^{80,89} – sarkanā krāsā priekš NiO un violetā krāsā priekš metāliskā Ni.

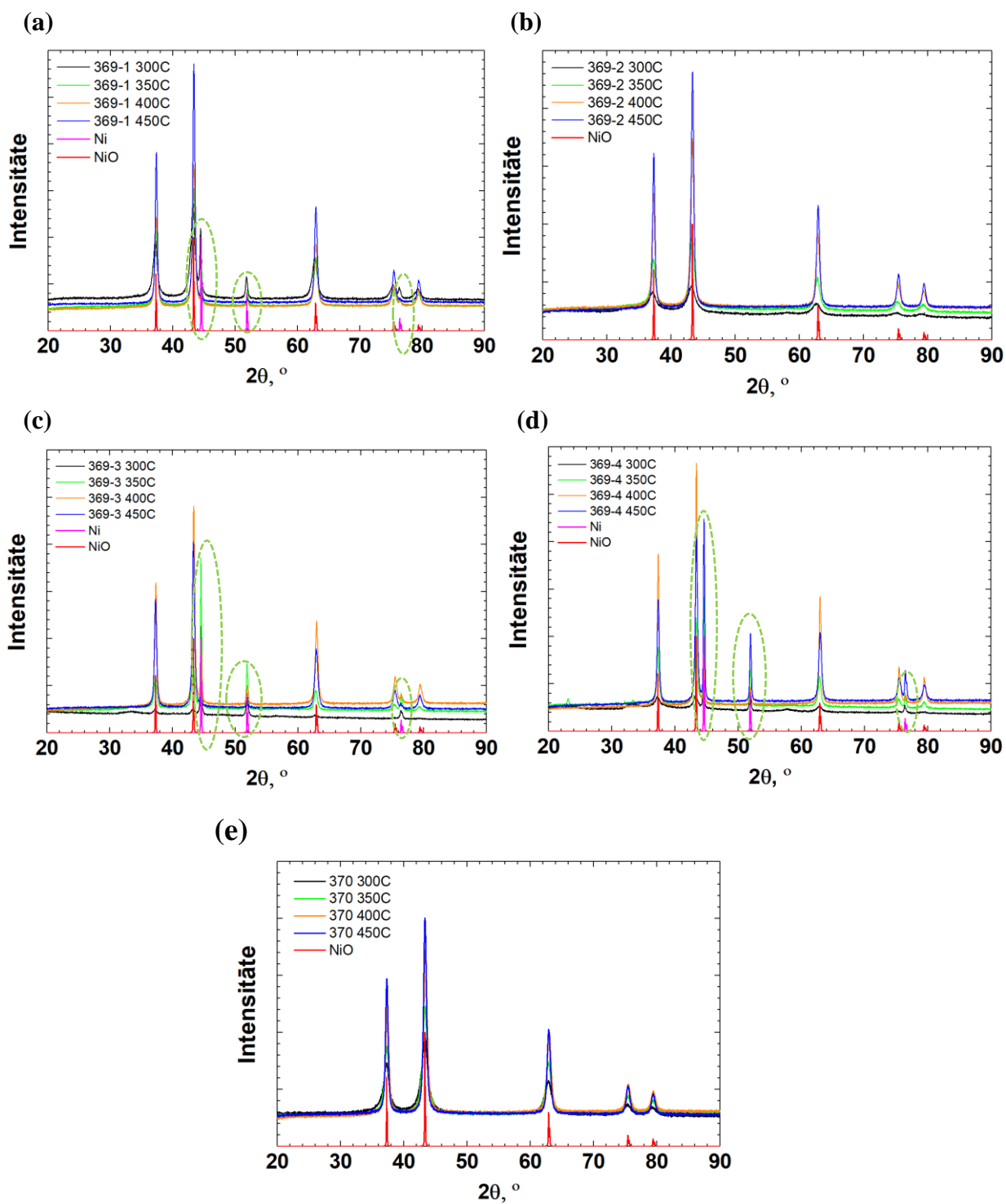
Rentgendifraktogrammās ir redzams, ka 369-1, 369-3 un 369-4 sēriju paraugiem parādās metāliskajam Ni raksturīgie maksimumi, kas nozīmē ka šķīdinātāja ietekmē daļa NiO ir reducējusies līdz Ni. Ja šīs sērijas paraugiem uzņemtu RAS, tos tālāk nebūtu iespējams analizēt, jo rentgenabsorbcijas eksperimenta laikā ierosina visus Ni atomus neatkarīgi no fāzes un iegūtie RAS būtu NiO un Ni spektru salikums. Šī iemesla dēļ tālākai analīzei izvēlējās 369-2 un 370 sērijas paraugus.

Papildus, apskatot rentgendifrakcijas spektrus, redzams, ka paraugiem, kurus karsēja līdz augstākām temperatūrām, difrakcijas pīķi ir šaurāki, kas norāda uz kristalītu izmēra palielināšanos. 369-2 un 370 sērijas paraugu spektriem veica Ritvelda analīzi (skat. 3.2. att. un 2. pielikumu) un noteica kristalītu izmērus (skat. 3.1. tabulu).

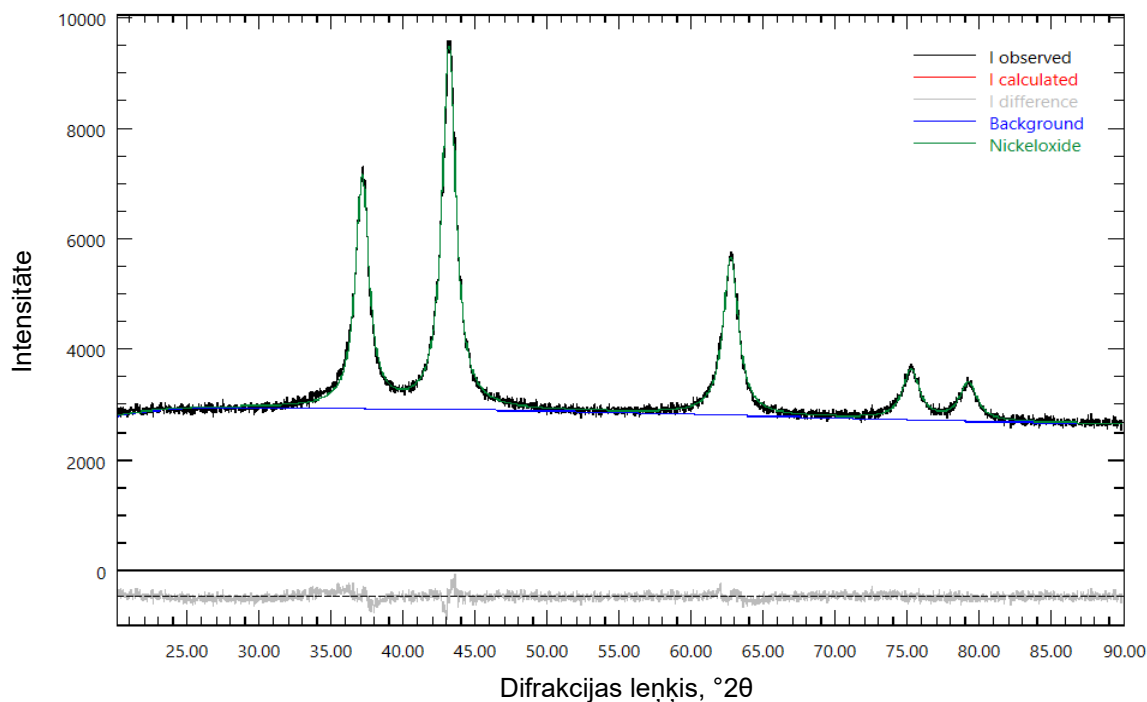
3.1. tabula

Dažādu aerogēlu paraugu Ritvelda analīzes rezultāti

Sērijas nr.	Karsēšanas temperatūra, °C	R_{wp}	Režģa parametrs, nm	Kristalītu izmērs, nm
369-2	300	3,43	0,4197±0,0001	6,1±0,1
	350	2,66	0,41892±0,00004	10,7±0,1
	400	2,61	0,41842±0,00002	42,4±1,4
	450	2,31	0,41826±0,00001	42,4±0,8
370	300	1,97	0,41876±0,00004	7,3±0,1
	350	2,12	0,41859±0,00002	10,5±0,1
	400	2,06	0,41845±0,00001	16,1±0,1
	450	2,44	0,41824±0,00002	42,4±1,1



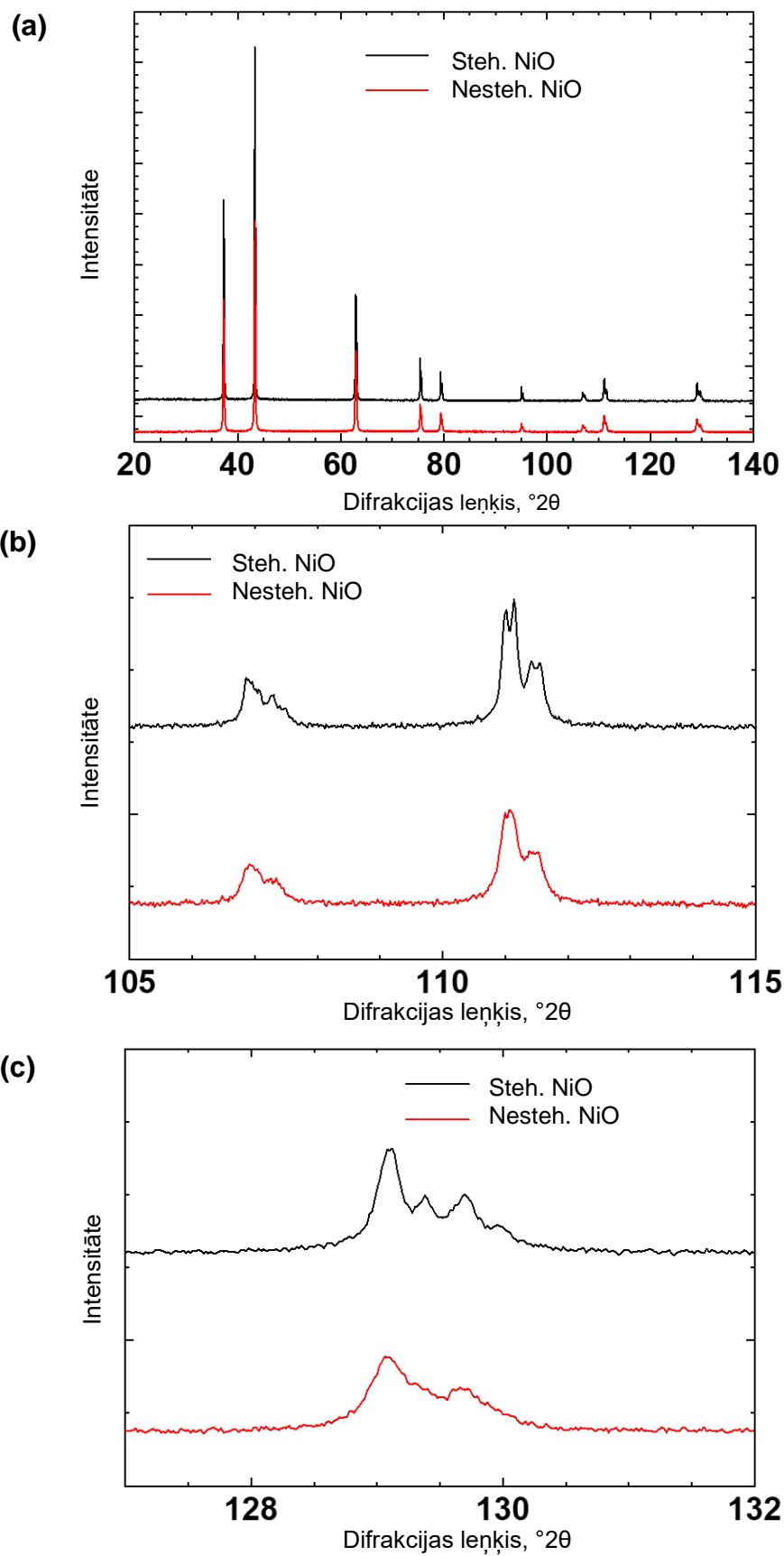
3.1. att. Aerogēlu paraugu iegūtās rentgendifraktogrammas un to salīdzinājums ar literatūras datiem



3.2. att. Nanokristāliskā NiO (līdz 300 °C karsēts 370 sērijas paraugs) rentgen difraktogrammas Ritvelda analīzes rezultāts

Ritvelda analīzes rezultāti saskan ar teoriju – jo platāki ir difraktogrammas pīķi, jo mazāka izmēra kristalīti ir paraugā. Tālāk šajā darbā apskata tikai līdz 300 °C karsētos paraugus jeb 369-2 un 370 sērijas paraugus ar vismazākiem kristalītu izmēriem.

Attēlā 3.3. ir parādītās difraktogrammas, kuras uzņēma stehiometriskajam un nestehiometriskajam NiO paraugiem. Attēlā 3.3. (a) redzams, ka abu paraugu difrakcijas pīķi ir šauri un ar līdzīgām intensitātēm, kas norāda uz paraugu līdzību kristāliskumā. Pie lielākiem difrakcijas leņķiem (skat. 3.3. att. (b) un (c)) novērots, ka stehiometriskā NiO gadījumā pīķi sadalās, respektīvi novēro 4 pīķus. Nestehiometriskajam paraugam novēro 2 pīķus. Pīķu sadalīšanās liecina par abu paraugu esamību dažādās fāzēs – istabas temperatūrā stehiometriskais NiO atrodas antiferomagnētiskajā fāzē (romboedrs), un nestehiometriskais NiO atrodas paramagnētiskajā fāzē (kubs)⁹⁰.



3.3. att. Polikristalisko stehiometriskā un nestehiometriskā NiO difrakcijas ainu salīdzinājums

Papildus, polikristāliskajiem NiO paraugiem veica Ritvelda analīzi (skat. 2. pielikumu) un noteica kristalītu izmērus (skat. 3.2. tabulu):

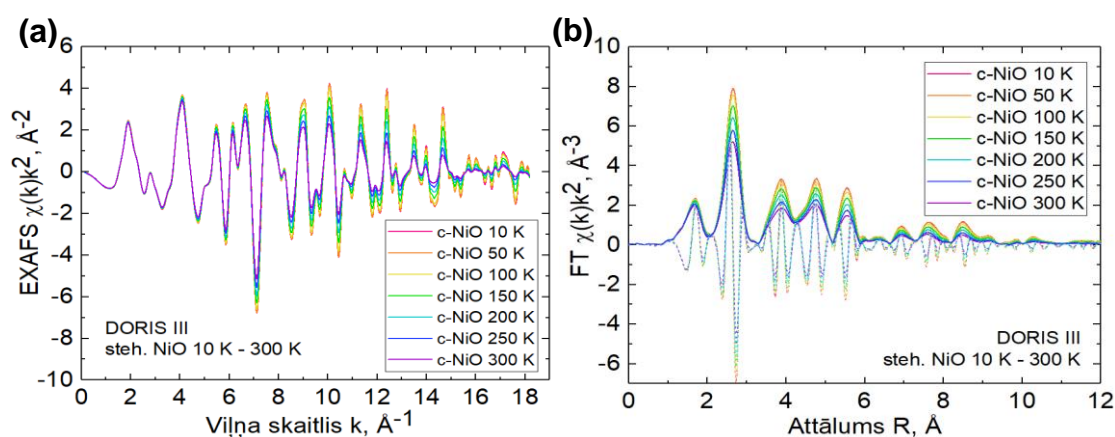
3.2. tabula

Polkristālisko paraugu Ritvelda analīzes rezultāti

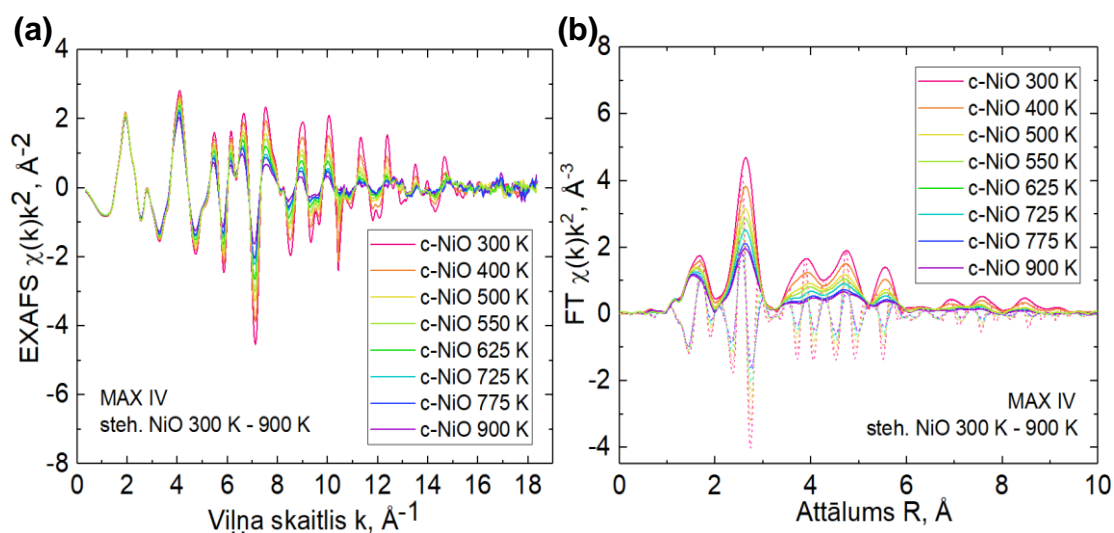
Paraugs	R_{wp}	Režģa parametrs, nm	Kristalītu izmērs, nm
Stehiometriskais	1,19	A: $0,29570 \pm 0,00001$	$160,0 \pm 14,0$
		C: $0,72313 \pm 0,00005$	
Nestehiometriskais	1,44	$0,41801 \pm 0,00001$	$55,6 \pm 1,0$

3.2. Rentgenabsorbcijas spektri un to RMC modelēšana

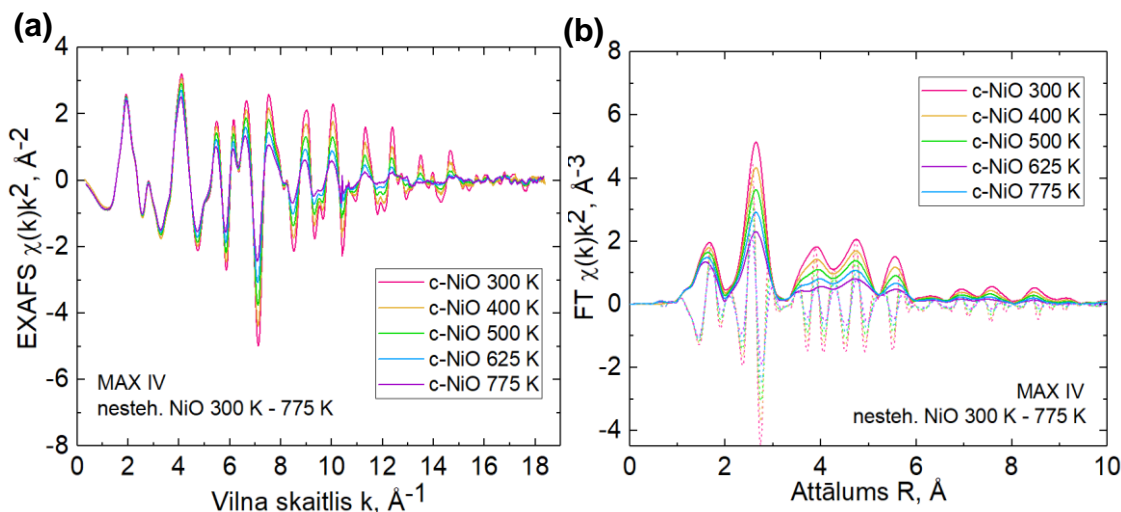
Darbā apskatītajiem paraugiem veica rentgenabsorbcijas eksperimentus un no uzņemtajiem RAS pēc sadaļā 2.4. aprakstītās procedūras izdalīja EXAFS $\chi(k)k^2$ un to FT. Spektru evolūcija līdz ar temperatūras izmaiņām ir parādīta attēlos 3.4., 3.5. un 3.6. Visos attēlos novērojams, ka līdz ar eksperimenta temperatūras palielināšanos, EXAFS spektru oscilācijas paliek mazāk intensīvas, kas ir saistīts ar atomu termisko svārstību pieaugumu un attiecīgi MSD vērtības palielināšanos.



3.4. att. Stehiometriskā polikristāliskā NiO Ni K malas EXAFS spektru $\chi(k)k^2$ (a) un to FT (b) evolūcija temperatūru robežās no 10 K līdz 300 K⁸¹



3.5. att. Stehiometriskā polikristāliskā NiO Ni K malas EXAFS spektru $\chi(k)k^2$ (a) un to FT (b) evolūcija temperatūru robežās no 300 K līdz 900 K

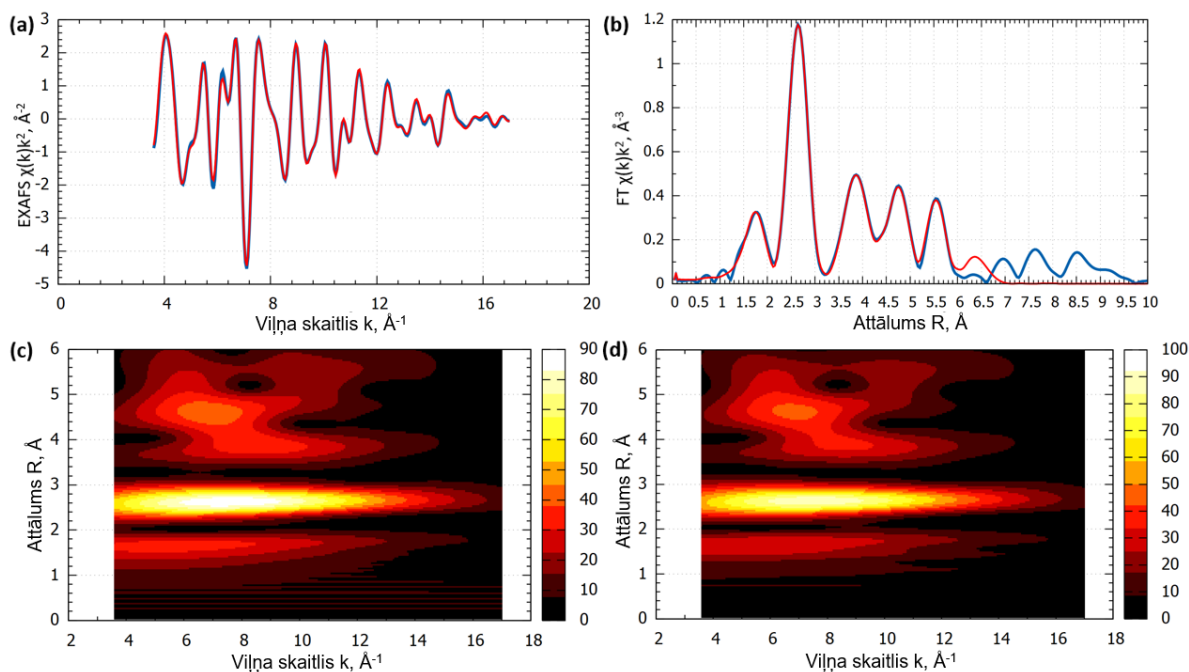


3.6. att. Nestehiometriskā polikristāliskā NiO Ni K malas EXAFS spektru $\chi(k)k^2$ (a) un to FT (b) evolūcija temperatūru robežās no 300 K līdz 775 K

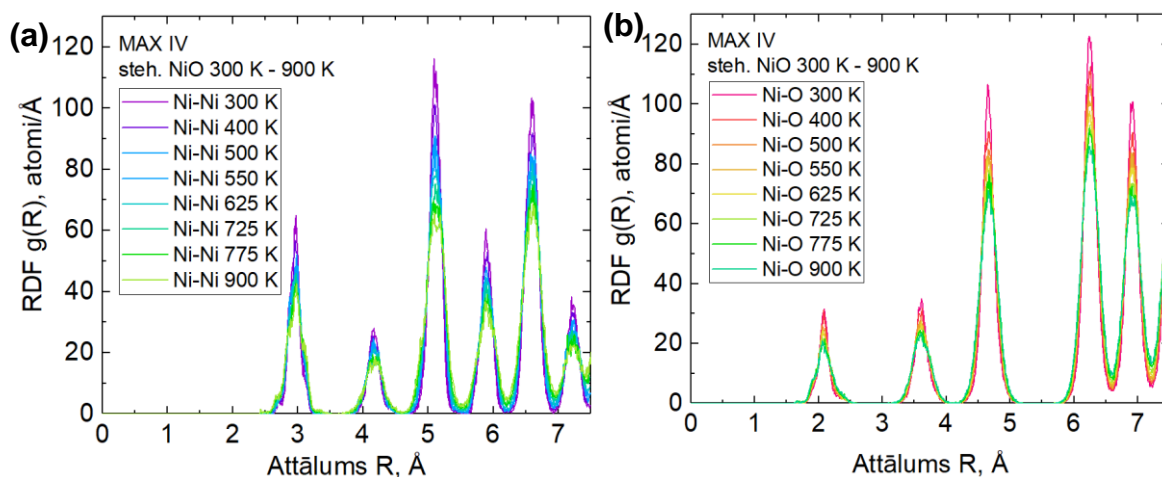
Eksperimentālajiem EXAFS spektriem veica modelēšanu ar RMC metodi, modelēšanas rezultātu piemērs parādīts 3.7. attēlā. Redzama laba EXAFS un FT sakritība starp eksperimentālajiem (zilā līnija) un simulāciju (sarkanā līnija) datiem, kā arī gan eksperimenta, gan simulācijas WT ir līdzīgi. Pamatojoties uz augstāk minētajiem novērojumiem, secināja, ka ir izdevies veiksmīgi modelēt eksperimentālos datus (skat. 3. pielikumu).

RMC modelēšanas rezultātā katram paraugam ieguva atomu koordinātas, kuras izmantoja, lai aprēķinātu Ni-Ni un Ni-O atomu pāru radiālā sadalījuma funkciju. Attēlojot iegūtās pie dažādām temperatūrām RDF (skat. 3.8. att.), redzams līdzīgs efekts kā EXAFS

spektriem – palielinoties temperatūrai, samazinās maksimumu intensitāte. Līdz ar temperatūras pieaugumu, atomi svārstās intensīvāk, respektīvi, arī RDF signāli paliek platāki.



3.7. att. Eksperimentālā EXAFS spektra un tā FT un WT (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanās līnijas) polikristāliskā stehiometriskā NiO (300 K). EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT



3.8. att. Polikristāliskā stehiometriskā NiO RMC simulāciju rezultātā iegūto Ni-Ni (a) un Ni-O (b) rafiālā sadalījuma funkciju temperatūras evolūcija.

No RDF (skat. 3.8. att.) pēc 2.5. sadaļā aprakstītās metodes iegūto Ni-Ni un Ni-O atomu pāru MSRDF atkarība no temperatūras ir parādīta attēlos 3.10. un 3.11.. Šajā darbā iegūtie dati

attēlos ir apvienoti kopā ar autora bakalaura darbā⁸¹ iegūtajām MSRD vērtībām Ni-Ni un Ni-O atomu pāriem, lai parādītu MSRD vērtības plašākā temperatūras diapazonā - no 10 K līdz 900 K. Polikristālisko paraugu MSRD vērtības Ni-Ni atomu pāriem ar dažādiem starpatomu attālumiem ir parādītas attēlā 3.10. ar dažādu krāsu kvadrātiem, līdzīgi, 3.11. attēlā ir parādītas MSRD vērtības dažādu starpatomu attāluma Ni-O pāriem - dažādu krāsu aplī. Abos attēlos ar nepārtrauktu līniju ir parādīti literatūras dati⁹¹, kuri atbilst pāra atomu MSD vērtību summai, tātad parāda divu nekorelēto atomu svārstību amplitūdas. Ar vertikālu līniju attēloja NiO fāzes pārejas temperatūru 525 K. Turklāt, lai parādītu teorētiski paredzamās MSRD vērtības pēc 525 K (fāzes pārejas temperatūra), to vērtības augstākām temperatūrām aprēķināja, pamatojoties uz atomu pāru MSRD vērtībām līdz fāzes pārejas temperatūrai. Šim nolūkam izmantoja Einšteina svārstību modeli, kas ir atkarīgs no starpatomu mijiedarbības spēku konstantēm (skat. 3.12., 3.13. att. un 4. pielikumu).

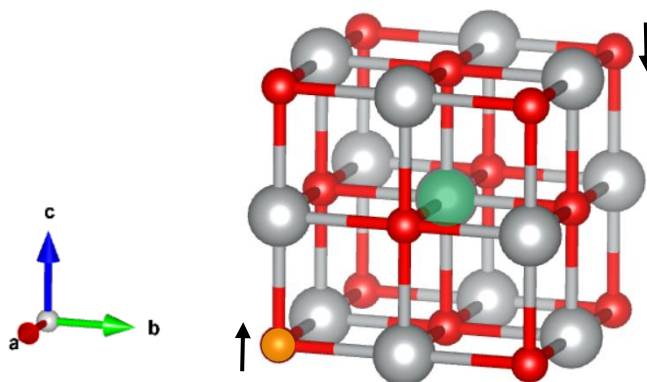
Salīdzinot iegūtās MSRD vērtības ar literatūras datiem, redzams, ka datiem no literatūras⁹¹ piemīt iegūtajiem datiem līdzīga tendence – palielinoties temperatūrai, palielinās arī MSRD un MSD vērtības. Redzamais sakrīt ar teorētiskiem modeļiem, jo līdz ar temperatūras pieaugumu, atomi sāk svārstīties ar lielākām amplitūdām. Tomēr, atkarība pie zemām temperatūrām nav lineāra, kas ir saistīts ar kvantu efektiem, kad arī tuvu absolūtai nullei atomu kustības turpinās, respektīvi, arī MSRD netuvojas nullei.

Iepriekš ir minēts, ka literatūras dati⁹¹ atspoguļo divu nekorelēto atomu MSD vērtību summu. Literatūras dati atbilst darbā iegūtajām MSRD vērtībām no tālākajām (no 3. koordinācijas sfēras) koordinācijas sfērām, kur korelācijas efektu ieguldījums ir minimāls (skat. 3.10. un 3.11. att.).

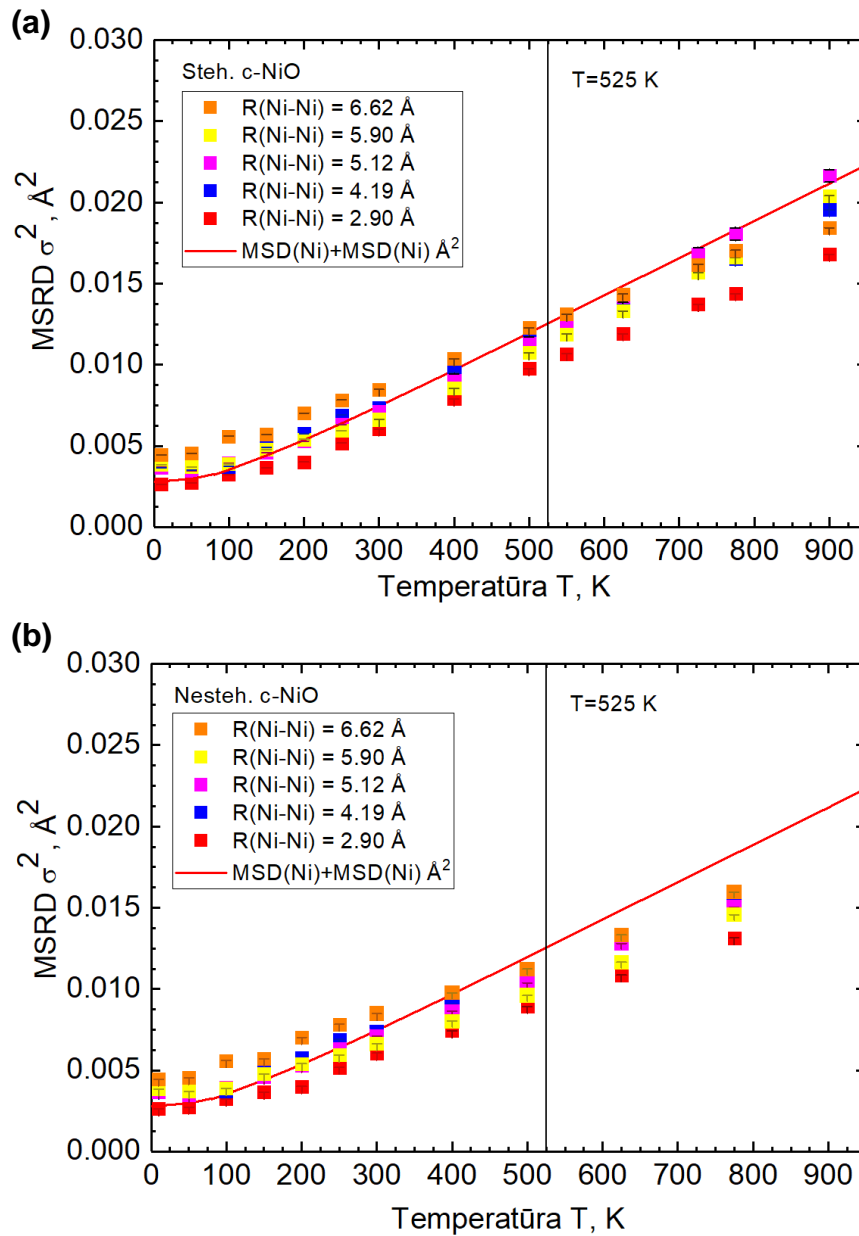
Bakalaura darba ietvaros⁸¹ secināja, ka starp trešās koordinācijas sfēras skābekļa atomu (O3) un ierosināto Ni atomu ir samazināta atomu kustības korelācija. Attēlā 3.11. redzams, ka arī šī maģistra darba ietvaros iegūtie dati sakrīt ar bakalaura darbā novēroto – polikristāliskajam stehiometrisajam NiO Ni-O3 atomu pāra (zaļie aplī) MSRD vērtības ir augstākas par pārējo Ni-O atomu pāru MSRD arī temperatūrās no 400 K līdz 900 K un polikristāliskā nestehiometriskā NiO tā paša atomu pāra MSRD vērtības ir augstākas, nekā sagaidāmas temperatūru diapazonā no 400 līdz 775 K. Efektu var skaidrot ar O3 atoma atrašanās vietu kristālrežģī. Tas atrodas pretējā kuba virsotnē, attiecībā pret ierosināto Ni (skat. 3.9. att.). O3 svārstība a, b un c ašu virzienos ir ierobežota ar blakusesošiem Ni atomiem, taču svārstība ierosinātā Ni virzienā jeb <111> virzienā ģeometriski ir mazāk ierobežota. Tāpēc sagaidāms, ka O3 atomu svārstības būs anizotropas.

Attēlos 3.12., 3.13 un 4. pielikumā ir parādītas katra apskatītā atomu pāra MSRD vērtības un to Einšteina modeļi (skat. 3.3. tab.). Einšteina modeļi rēķināja balstoties uz rezultātiem zem

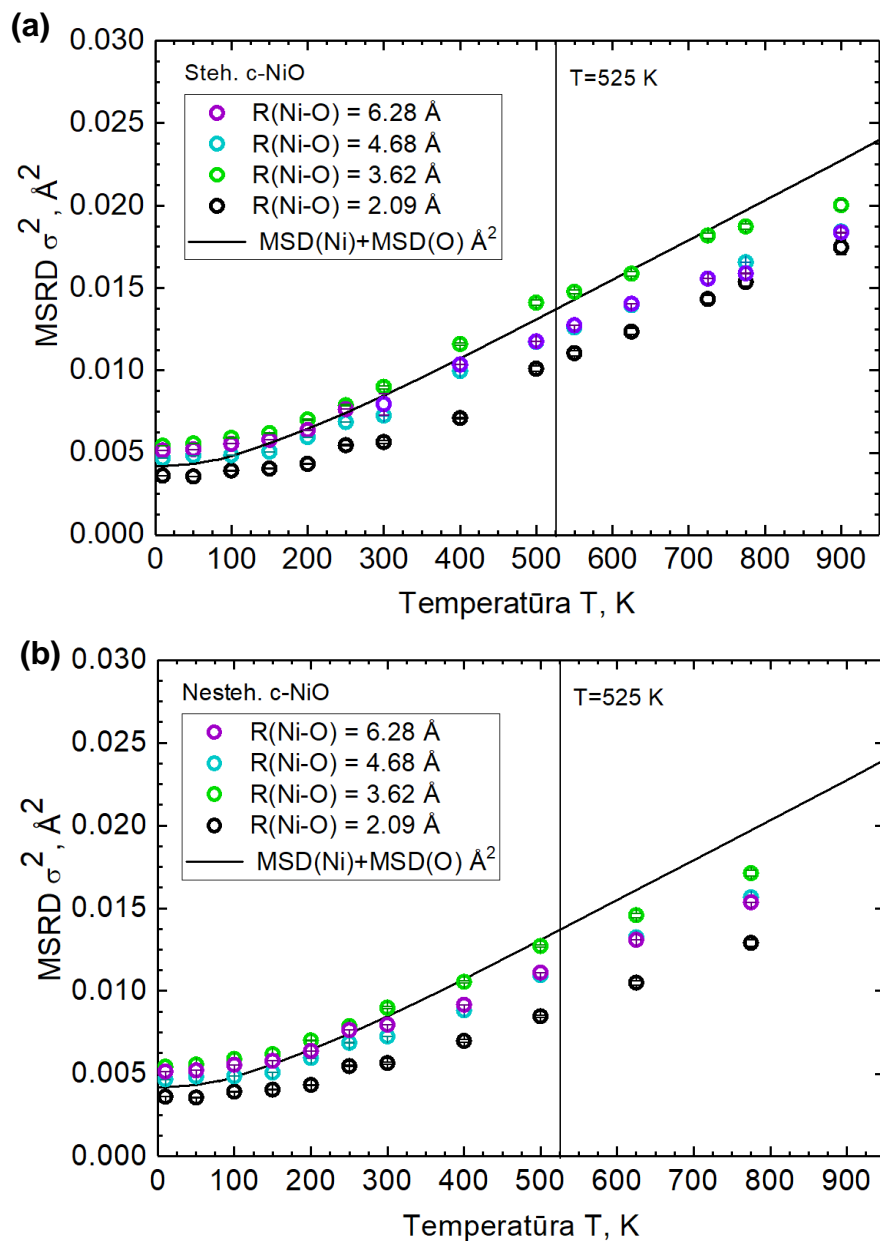
fāžu pārejas temperatūras un ekstrapolēja uz augstākām temperatūrām. Redzams, ka virs 525 K MSRD vērtības palielinās līdz ar temperatūras pieaugumu, tomēr stehiometriskajam NiO dažu koordinācijas sfēru gadījumā – 3. (3,62 Å), 5. (4,68 Å), 6. (5,12 Å), 7. (5,90 Å), 8. (6,28 Å) un 9. (6,62 Å) (skat. 4. pielikumu) tās novirzās no Einšteina modeļa. Tāpēc, ka izmaiņas MSRD pieaugumā novēro pēc 525 K un tikai stehiometriskajam paraugam, aprakstīto efektu var saistīt ar NiO magnetiskās un kristaliskās fāzes izmaiņu. Īpaši labi šo var novērot Ni-Ni (5,12 Å) un Ni-O (3,62 Å) pāru gadījumā (skat. 3.12. un 3.13. att.). Kamēr NiO ir antiferomagnētiskajā stāvoklī (zem 525 K), mijiedarbība starp Ni atomiem ietver arī spin-spin mijiedarbību, taču savienojumam pārejot paramagnētiskajā stāvoklī (virš 525 K) šī mijiedarbība samazinās un Ni atomi sāk svārstīties viens otra virzienā stiprāk nekā antiferomagnētiskajā fāzē. Balstoties uz šo efektu, var skaidrot Ni-O₃ MSRD vērtību straujo novirzi no teorētiski sagaidāmās taisnes. Paramagnētiskajā (kubiskajā) NiO ierosinātais Ni sāk straujāk svārstīties pretējā kuba virsotnē esošā Ni virzienā (skat. 3.9. att.), līdz ar ko O₃ atomam ģeometrisko ierobežojumu dēļ svārstību amplitūda samazinās. Ar maģistra darbā izmantotajām metodēm nav iespējams iegūt šo Ni atomu pāru svārstību amplitūdas, jo to starpatomu attālums (~7,2 Å) ir pārāk liels un aprēķināto vērtību kļūda ievērojami pieaug.



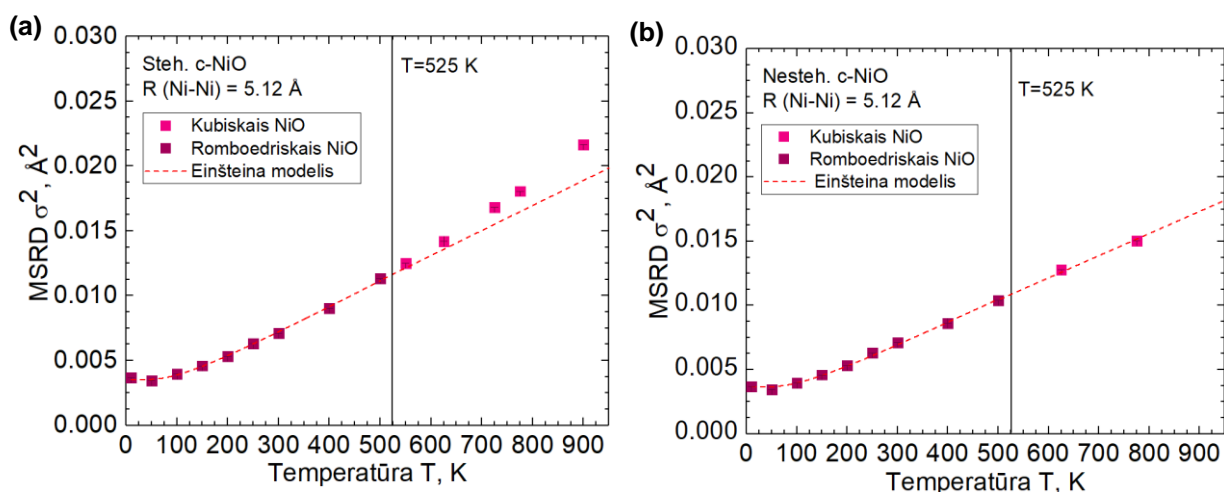
3.9. att. Trešās koordinācijas sfēras skābekļa atrašanās vieta kristālrežģī attiecībā pret ierosināto Ni atomu. Oranžā sfēra - ierosinātais Ni atoms, zaļā sfēra - trešās koordinācijas sfēras O atoms (O₃), bultas – Ni atomu spini



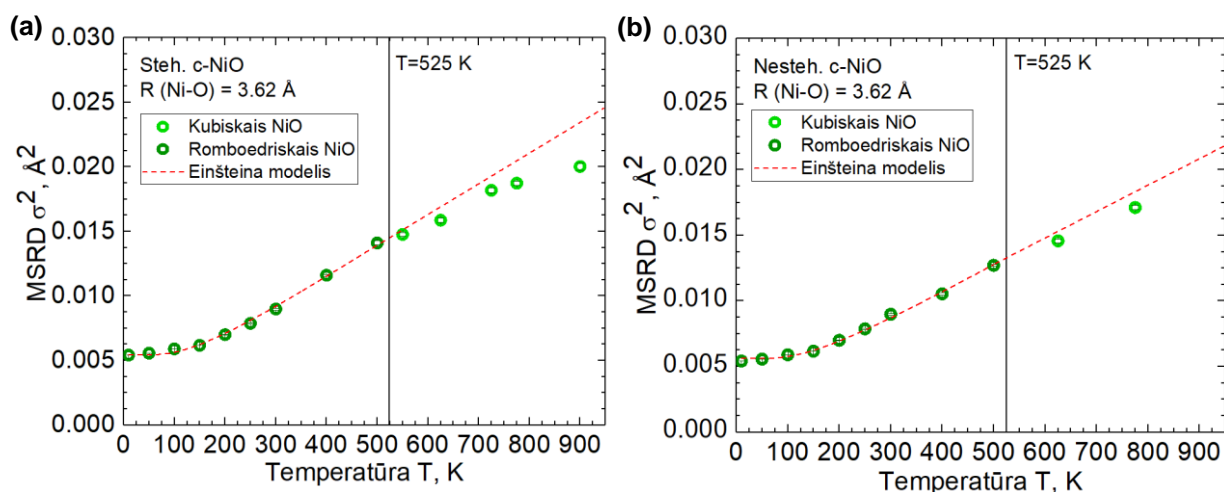
3.10. att. RMC modelēšanas rezultātā iegūtās MSRD vērtības Ni-Ni atomu pāriem ar dažādiem starpatomu attālumiem. Kvadrāti – polikristālisko stehiometriskā NiO (a) un nestehiometriskā NiO (b) Ni-Ni atomu pāru MSRD vērtības. Sarkanā līnija - literatūra⁹¹, vertikālā līnija – NiO magnētiskās fāzes pārejas temperatūra



3.11. att. RMC modelēšanas rezultātā iegūtās MSRD vērtības Ni-O atomu pāriem ar dažādiem starpatomu attālumiem. Aplī – polikristālisko stehiometriskā NiO (a) un nestehiometriskā NiO (b) Ni-O atomu pāru MSRD vērtības. Melnā līnija - literatūra⁹¹, vertikālā līnija – NiO magnētiskās fāzes pārejas temperatūra



3.12. att. Ni-Ni atomu pāru ar starpatomu attālumu 5,12 Å MSRD vērtības (kvadrāti) un to Einšteina modelis (sarkana līnija). Dati stehiometriskajam (a) un nestehiometriskajam (b) NiO

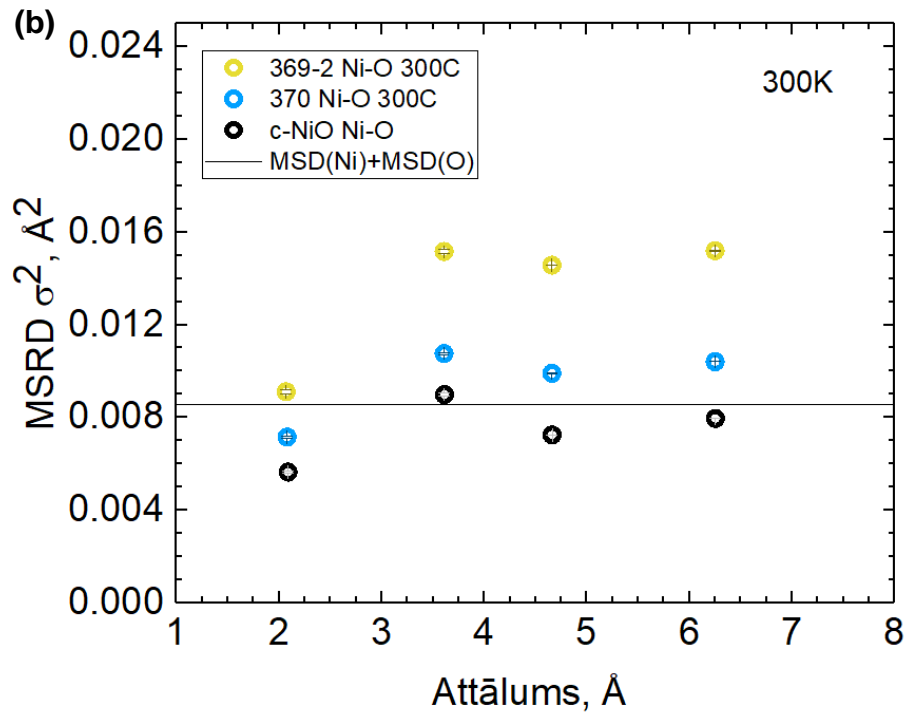
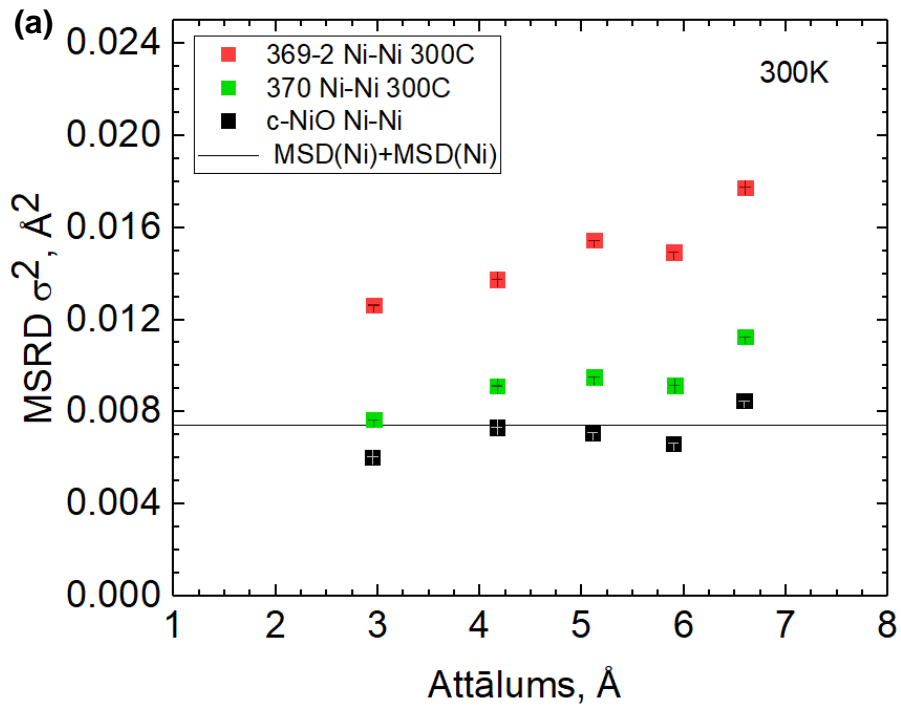


3.13. att. Ni-O atomu pāru ar starpatomu attālumu 3,62 Å MSRD vērtības (aplī) un to Einšteina modelis (sarkana līnija). Dati stehiometriskajam (a) un nestehiometriskajam (b) NiO

3.3. tabula

Einšteina modeļa parametri

Starpatomu attālums, Å (Ni-Ni)	Spēka konstante		Starpatomu attālums, Å (Ni-O)	Spēka konstante	
	Steh.	Nesteh.		Steh.	Nesteh.
2,90	72±2	78±3	2,09	72±4	85±3
4,19	64±1	70±3	3,62	54±1	62±1
5,12	67±1	74±1	4,68	62±2	70±2
5,90	75±2	85±2	6,28	65±2	73±3
6,62	67±2	75±4			



3.14. att. Nanoizmēra NiO RMC modelēšanas rezultātā iegūtās MSRD vērtības Ni-Ni (a) un Ni-O (b) atomu pāriem, salīdzināšana ar polikristālisko NiO (melnie kvadrāti un apli). Kvadrāti – Ni-Ni atomu pāru MSRD, apli – Ni-O atomu pāru MSRD, melnā līnija - literatūra⁹¹, melnie kvadrāti un apli – polikristāliskais NiO

Attēlā 3.14. ir parādītas pie 300 K iegūtās MSRD vērtības atkarībā no starpatomu attāluma. Papildus, ar melno līniju attēloja literatūras datus⁹¹ gadījumam, kad korelācijas nepastāv, un ar melnajām figūrām attēloja polikristālisko NiO MSRD vērtības, kuras ir vienādas gan stehiometriskajam, gan nestehiometriskajam paraugiem, jo tās normēja pēc bakalaura darbā iegūtām MSRD vērtībām (10 K – 300 K).

Attēlā 3.14. ir redzams, ka abu nanokristālisko paraugu MSRD vērtības pārsniedz polikristālisko paraugu MSRD. Šo novērojumu var izskaidrot ar to, ka nanokristālītu gadījumā atomu relaksācija nanodaļiņu virsmas tuvumā izraisa statiskus izkropļojumus un dod papildus ieguldījumu MSRD.

Līdzīgi kā polikristāliskajiem paraugiem visā apskatītajā temperatūras apgabalā, arī nanoizmēra paraugu gadījumā 3. koordinācijas sfēras Ni un O pāriem ir samazināta korelācija.

SECINAJUMI

Šajā pētījumā polikristālisko stehiometriskā un nestehiometriskā niķeļa oksīda (NiO) režģa dinamiku izpētīja plašā temperatūras diapazonā no 10 K līdz 900 K - zem un virs magnētiskās fāzes pārejas temperatūras $T_N = 525$ K, izmantojot rentgenstaru absorbcijas spektroskopiju. Papildus, izpētīja nanokristālisko NiO pie istabas temperatūras.

Iegūtie rezultāti ļauj izdarīt šādus galvenos secinājumus:

1. Stehiometriskajā NiO ar EXAFS spektroskopiju ir iespējams novērot izmaiņas Ni-Ni un Ni-O atomu pāru termisko svārstību amplitūdās magnētiskās fāzes pārejas laikā.
2. Ni-O3 atomu pāriem plašā temperatūras diapazonā no 10 K līdz 900 K konstatēta samazināta atomu kustības korelācija. To var izskaidrot ar O3 atomu termiskās atomu kustības spēcīgo anizotropiju.
3. Ni-Ni un Ni-O atomu pāru absolūtās MSRD vērtības nanokristāliskajos NiO ir lielākas nekā kristālā atomu relaksācijas nanodaļiņu virsmas tuvumā izraisīto statisko izkropļojumu dēļ.

Iegūtie rezultāti labi ilustrē EXAFS spektroskopijas iespējas pētīt lokālo režģa dinamiku un tā lokālos izkropļojumus, kā arī metodes jutīgumu fāžu pāreju izpētē.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- (1) He, G.; Zhang, H.; Ni, J.; Liu, B.; Xu, C.; Xiang, H. Microscopic Magnetic Origin of Rhombohedral Distortion in NiO. *Chinese Phys. Lett.* **2022**, *39* (6).
<https://doi.org/10.1088/0256-307X/39/6/067501>.
- (2) Wang, Y.; Bruyère, S.; Kumagai, Y.; Tsunoda, N.; Oba, F.; Ghanbaja, J.; Sun, H.; Daib, B.; Pierson, J. F. Tuning the Optical Band Gap and Electrical Properties of NiO Thin Films by Nitrogen Doping: A Joint Experimental and Theoretical Study. *RSC Adv.* **2022**, *12* (34), 21940–21945. <https://doi.org/DOI>
<https://doi.org/10.1039/D2RA01887J>.
- (3) Mandziak, A.; Soria, D. G.; Prieto, J. E.; Prieto, P.; Granados-Miralles, C.; Quesada, A.; Foerster, M.; Figuera, J.; Aballe, L. Tuning the Néel Temperature in an Antiferromagnet: The Case of Ni_xCo_{1-x}O Microstructures. *Sci. Rep.* **2019**, *9*.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41598-019-49642-8>.
- (4) Rinaldi-Montes, N.; Gorria, P.; Martínez-Blanco, D.; Fuertes, A. B.; Puente-Orench, I.; Olivi, L.; Blasco, J. A. Size Effects on the Néel Temperature of Antiferromagnetic NiO Nanoparticles. *AIP Adv.* **2016**, *6* (5). <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.4943062>.
- (5) Mironova-Ulmane, N.; Kuzmin, A.; Sildos, I.; Puust, L.; Grabis, J. Magnon and Phonon Excitations in Nanosized NiO. *Latv. J. Phys. Tech. Sci.* **2019**, *56* (2), 61–72.
<https://doi.org/10.2478/lpts-2019-0014>.
- (6) Manna, I.; Bandyopadhyay, M. Physicochemical Perturbation of Plants on Exposure to Metal Oxide Nanoparticle. *Nanomater. Plants, Algae Microorg.* **2019**, 323–352.
<https://doi.org/doi:10.1016/b978-0-12-811488-9.00016-0>.
- (7) Spencer, J. A. .; Mock, A. L. .; Jacobs, A. G. .; Schubert, M. .; Zhang, Y. .; Tadjer, M. J. A Review of Band Structure and Material Properties of Transparent Conducting and Semiconducting Oxides: Ga₂O₃, Al₂O₃, In₂O₃, ZnO, SnO₂, CdO, NiO, CuO, and Sc₂O₃. *Appl. Phys. Revivs* **2022**, *9* (1). <https://doi.org/10.1063/5.0078037>.
- (8) Malik, R. .; Tomer, V. K. .; Mishra, Y. K. .; Lin, L. Functional Gas Sensing Nanomaterials: A Panoramic View. *Appl. Phys. Revivs* **2020**, *7*.
<https://doi.org/10.1063/1.5123479>.
- (9) Granqvist, C. G. Solar Energy Materials. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1789–1803.
<https://doi.org/10.1002/adma.200300378>.
- (10) Napari, M. .; Huq, T. H. .; Hoye, R. L. Z. .; MacManus-Driscoll, J. L. Nickel Oxide Thin Films Grown by Chemical Deposition techniques: Potential and Challenges in

- next-Generation rigid and Flexible Device Applications. *Info Mat* **2021**, *3*, 536–576.
<https://doi.org/10.1002/inf2.12146>.
- (11) Attwood, D.; Sakdinawat, A. *X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation : Principles and Applications*, Second Edi.; Cambridge University Press, 2017.
- (12) Dorfs, D.; Krahne, R.; Falqui, A.; Manna, L.; Giannini, C.; Zanchet, D. Quantum Dots: Synthesis and Characterization. *Compr. Nanosci. Nanotechnol. (Second Ed. 2011, Volume 1*, 17–60. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812295-2.00028-3>.
- (13) Marghany, M. Quantization of Maxwell’s Equations. *Synth. Aperture Radar Imaging Mech. Oil Spills* **2020**, 41–60. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818111-9.00003-3>.
- (14) Buddhachat, K.; Klinhom, S.; Puntita, S.; Brown, J. L.; Nomsiri, R.; Kaewmong, P.; Thitaram, C.; Mahakkanukrauh, P.; Nganvongpanit, K. Elemental Analysis of Bone, Teeth, Horn and Antler in Different Animal Species Using Non-Invasive Handheld X-Ray Fluorescence. *PLoS One* **2016**, *11* (5).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1371/journal.pone.0155458>.
- (15) Korin, E.; Froumin, N.; Cohen, S. Surface Analysis of Nanocomplexes by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2017**, *3* (6), 882–889.
- (16) Tougerti, A.; Cristol, S.; Berrier, E.; Briois, V.; Fontaine, C.; Villain, F.; Joly, Y. XANES Study of Rhenium Oxide Compounds at the L1 and L3 Absorption Edges. *Phys. Rev. B* **2012**, *85* (12). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125136>.
- (17) Mayer, S.; Rodrigues, J. E. F. S.; Marini, C.; Fernandez-Diaz, M. T.; Falcon, H.; Asensio, M. C.; Alonso, J. A. A Comprehensive Examination of the Local- and Long-Range Structure of Sb6O13 Pyrochlore Oxide. *Sci. Rep.* **2020**.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41598-020-73860-0>.
- (18) Bakradze, G.; Welter, E.; Kuzmin, A. Peculiarities of the Local Structure in New Medium- and High-Entropy, Low-Symmetry Tungstates. *J. Phys. Chem. Solids* **2023**, *172*, 111052. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2022.111052>.
- (19) Smekhova, A.; Kuzmin, A.; Siemensmeyer, K.; Luo, C.; Taylor, J.; Thakur, S.; Radu, F.; Weschke, E.; Buzanich, A. G.; Xiao, B.; Savan, A.; Yusenko, K. V.; Ludwig, A. Local Structure and Magnetic Properties of a Nanocrystalline Mn-Rich Cantor Alloy Thin Film down to the Atomic Scale. *Nano Res.* **2023**, *16*, 5626–5639.
<https://doi.org/10.1007/s12274-022-5135-3>.
- (20) Pudza, I.; Anspoks, A.; Aquilanti, G.; Kuzmin, A. Revealing the Local Structure of CuMo_{1-x}W_xO₄ Solid Solutions by Multi-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy. *Mater. Res. Bull.* **2022**, *153*, 111910.
<https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2022.111910>.

- (21) Iglesias-Juez, A.; Chiarello, G. L.; Patience, G. S.; Guerrero-Pérez, M. O. Experimental Methods in Chemical Engineering: X-Ray Absorption Spectroscopy—XAS, XANES, EXAFS. *Can. J. Chem. Eng.* **2021**, *100* (1), 3–22.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cjce.24291>.
- (22) Evans, J. Basis of XAFS. X-Ray Absorption Spectroscopy for the Chemical and Materials Sciences. In *X-Ray Absorption Spectroscopy for the Chemical and Materials Sciences*; 2017; pp 9–32.
- (23) Newville, M. *Fundamentals of XAFS*; 2004.
- (24) Purans, J.; Menushenkov, A. P.; Besedin, S. P.; Ivanov, A. A.; Minkov, V. S.; Pudza, I.; Kuzmin, A.; Klementiev, K. V.; Pascarelli, S.; Mathon, O.; Rosa, A. D.; Irifune, T.; Eremets, M. I. Local Electronic Structure Rearrangements and Strong Anharmonicity in YH₃ under Pressures up to 180 GPa. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 1–10.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-21991-x>.
- (25) Soldatov, A. V. X-Ray Absorption near Edge Structure as a Source of Structural Information. *J. Struct. Chem.* **2008**, *49* (SUPPL. 1), 102–106.
<https://doi.org/10.1007/s10947-008-0207-0>.
- (26) Kornienko, N.; Resasco, J.; Becknell, N.; Jiang, C. M.; Liu, Y. S.; Nie, K.; Sun, X.; Guo, J.; Leone, S. R.; Yang, P. Operando Spectroscopic Analysis of an Amorphous Cobalt Sulfide Hydrogen Evolution Electrocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (23), 7448–7455. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03545>.
- (27) Grünert, W.; Klementiev, K. X-Ray Absorption Spectroscopy Principles and Practical Use in Materials Analysis. *Phys. Sci. Rev.* **2020**, *5* (4). <https://doi.org/10.1515/PSR-2017-0181/XML>.
- (28) Xu, G. .; Li, G. .; Li, X.; Liang, Y. .; Feng, Z. Non-Patchy Strategy for Inter-Atomic Distances from Extended X-Ray Absorption Fine Structure. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1).
<https://doi.org/10.1038/srep42143>.
- (29) Miyanaga, T. Local Structure and Dynamics of Functional Materials Studied by X-Ray Absorption Fine Structure. *Symmetry (Basel)*. **2021**, *13* (8).
<https://doi.org/https://doi.org/10.3390/sym13081315>.
- (30) Murai, K. I. .; Akune, Y. .; Suzuki, Y. .; Moriga, T. .; Nakabayashi, I. THERMAL VIBRATION ANALYSIS OF RuO₂ BY EXAFS. *Int. J. Mod. Phys. B* **2006**, *20*.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1142/S0217979206040945>.
- (31) Babanov, Y. A. .; Kamensky, I. Y. .; Hazemann, J. L. .; Calzavara, Y. .; Raoux, D. Partial Pair Correlation Functions for Multicomponent Systems by EXAFS: A New Approach. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect.*

- Assoc. Equip.* **2007**, 575 (1–2), 155–158.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.01.048>.
- (32) Hämäläinen, K.; Hastings, J. B.; Siddons, D. P.; Berman, L. X-Ray Absorption Spectroscopy beyond the Core-Hole Lifetime. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32 (2), 170–172. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.32S2.170>.
- (33) <https://xpslibrary.com/core-hole-lifetimes-fwhm/>.
- (34) Evans, J. Introduction to X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS). In *X-Ray Absorption Spectroscopy for the Chemical and Materials Sciences*; 2017; pp 1–8.
- (35) Rehr, J. J.; Kas, J. J.; Prange, M. P.; Sorini, A. P.; Takimoto, Y.; Vila, F. Ab Initio Theory and Calculations of X-Ray Spectra. *Comptes Rendus Phys.* **2009**, 10 (6), 548–559. <https://doi.org/10.1016/J.CRHY.2008.08.004>.
- (36) Sayers, D. E.; Stern, E. A.; Lytle, F. W. New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray—Absorption Fine Structure. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27 (18), 1204.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.1204>.
- (37) Gurman, S. J. Amorphous Materials: X-Ray Absorption Spectroscopy. *Encycl. Mater. Sci. Technol.* **2001**, 256–259. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00055-3>.
- (38) Timoshenko, J.; Kuzmin, A. Wavelet Data Analysis of EXAFS Spectra. *Comput. Phys. Commun.* **2009**, 180 (6), 920–925. <https://doi.org/10.1016/J.CPC.2008.12.020>.
- (39) Pan, Z.; Feng, Y.; Xie, Z.; Liu, Q.; Jiang, Y.; Ye, J.; Wu, Z.; Wei, S. Wavelet-XAFS Investigation for Mn:Si Diluted Magnetic Semiconductor Thin Films. *Rend. Lincei* **2011**, 22 (SUPPL. 1), 25–32. <https://doi.org/10.1007/S12210-011-0146-0/FIGURES/4>.
- (40) Chao, A. W.; Mess, K. H.; Tigner, M.; Zimmermann, F. Handbook of Accelerator Physics and Engineering, Second Edition. *Handb. Accel. Phys. Eng.* **2013**, 1–830.
https://doi.org/10.1142/8543/SUPPL_FILE/8543-ERRATA.PDF.
- (41) Kogure, T. Electron Microscopy. *Dev. Clay Sci.* **2013**, 5 (C), 275–317.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00011-1>.
- (42) *P65 Applied X-ray Absorption Spectroscopy*. https://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/beamlines/p65_applied_xafs/index_eng.html.
- (43) Klementiev, K.; Norén, K.; Carlson, S.; Sigfridsson Clauss, K. G. V.; Persson, I. The BALDER Beamline at the MAX IV Laboratory. *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, 712.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012023>.
- (44) *MAX IV*. <https://www.maxiv.lu.se/beamlines-accelerators/>.
- (45) Turner, S. R.; Pailhès, S.; Bourdarot, F.; Ollivier, J.; Sidis, Y.; Castellan, J. P.; Zanotti, J. M.; Berrod, Q.; Porcher, F.; Bosak, A.; Feuerbacher, M.; Schober, H.; de Boissieu,

- M.; Giordano, V. M. Phonon Behavior in a Random Solid Solution: A Lattice Dynamics Study on the High-Entropy Alloy FeCoCrMnNi. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (7509). <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41467-022-35125-4>.
- (46) Leonard, A. A.; Diroll, B. T.; Flanders, N. C.; Panuganti, S.; Brumberg, A.; Kirschner, M. S.; Cuthriell, S. A.; Harvey, S. M.; Watkins, N. E.; Yu, J.; Wasielewski, M. R.; Kanatzidis, M. G.; Dichtel, W. R.; Zhang, X.; Chen, L. X.; Schaller, R. D. Light-Induced Transient Lattice Dynamics and Metastable Phase Transition in CH₃NH₃PbI₃ Nanocrystals. *ACS Nano* **2023**, *17* (6), 5306–5315. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsnano.2c06950>.
- (47) Wang, Y.; Shang, S. L.; Fang, H.; Liu, Z. K.; Chen, L. Q. First-Principles Calculations of Lattice Dynamics and Thermal Properties of Polar Solids. *npj Comput. Mater.* **2016**, *2* (16006). <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2016.6>.
- (48) Djurdjić-Mijin, S.; Šolajić, A.; Pešić, J.; Šćepanović, M.; Liu, Y.; Baum, A.; Petrovic, C.; Lazarević, N.; Popović, Z. V. Lattice Dynamics and Phase Transition in CrI₃ Single Crystals. *Phys. Rev. B* **2018**, *98*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.104307>.
- (49) Dove, M. T. Introduction to the Theory of Lattice Dynamics. *École thématique la Société Française la Neutron*. **2011**, *12*, 123–159. <https://doi.org/10.1051/sfn/201112007>.
- (50) Fornasini, P.; Grisenti, R. On EXAFS Debye-Waller Factor and Recent Advances. *Journal of Synchrotron Radiation*. *J. Synchrotron Radiat.* **2015**, *22*, 1242–1257. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S1600577515010759>.
- (51) Rehr, J. J.; Albers, R. C. Theoretical Approaches to X-Ray Absorption Fine Structure. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72* (3), 621. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.72.621>.
- (52) Jeong, I. K.; Heffner, R. H.; Graf, M. J.; Billinge, S. J. L. Lattice Dynamics and Correlated Atomic Motion from the Atomic Pair Distribution Function. *Phys. Rev. B* **2003**, *67* (10), 104301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.104301>.
- (53) Sikolenko, V. V.; Troyanchuk, I. O.; Efimov, V. V.; Efimova, E. A.; Tiutiunnikov, S. I.; Karpinsky, D. V.; Pascarelli, S.; Zaharko, O.; Ignatov, A.; Aquilanti, D. EXAFS and X-Ray Diffraction Study of LaCoO₃ across the Spin-State Transition. *IOP Sci.* **2016**, *712* (012118). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012118>.
- (54) Magazù, S.; Maisano, G.; Migliardo, F.; Benedetto, A. Mean Square Displacement Evaluation by Elastic Neutron Scattering Self-Distribution Function. *Phys. Rev. E* **2008**, *77*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.061802>.
- (55) Harada, M.; Ikegami, R.; Kumara, L. S. R.; Kohara, S.; Sakata, O. Reverse Monte

- Carlo Modeling for Local Structures of Noble Metal Nanoparticles Using High-Energy XRD and EXAFS. *RSC Adv.* **2019**, 9 (51), 29511–29521.
<https://doi.org/10.1039/C9RA06519A>.
- (56) Sánchez-Gil, V.; Noya, E. G.; Temleitner, L.; Pusztai, L. Reverse Monte Carlo Modeling: The Two Distinct Routes of Calculating the Experimental Structure Factor. *J. Mol. Liq.* **2015**, 207, 211–215. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2015.02.044>.
- (57) Mcgreevy, R. L.; Pusztai, L. Reverse Monte Carlo Simulation: A New Technique for the Determination of Disordered Structures.
<https://doi.org/10.1080/08927028808080958> **2007**, 1 (6), 359–367.
<https://doi.org/10.1080/08927028808080958>.
- (58) Timoshenko, J.; Kuzmin, A.; Purans, J. Reverse Monte Carlo Modeling of Thermal Disorder in Crystalline Materials from EXAFS Spectra. *Comput. Phys. Commun.* **2012**, 183 (6), 1237–1245. <https://doi.org/10.1016/J.CPC.2012.02.002>.
- (59) Timoshenko, J. Reverse Monte Carlo Modelling of Structural and Thermal Disorder in Crystalline Materials, 2015.
- (60) Timoshenko, J.; Kuzmin, A.; Purans, J. EXAFS Study of Hydrogen Intercalation into ReO₃ Using the Evolutionary Algorithm. *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, 26 (5).
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/5/055401>.
- (61) Anspoks, A.; Timoshenko, J.; Bocharov, D.; Purans, J.; Rocca, F.; Sarakovskis, A.; Trepakov, V.; Dejneka, A.; Itoh, M. Local Structure Studies of Ti for SrTi₁₆O₃ and SrTi₁₈O₃ by Advanced X-Ray Absorption Spectroscopy Data Analysis.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2015.1060102> **2015**, 485 (1), 42–52.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2015.1060102>.
- (62) Pradyot, P. *Handbook of Inorganic Chemicals*; McGraw-Hill, 2003.
- (63) Ayuela, A.; Klein, D. J.; March, N. H. Néel Temperature of Antiferromagnets for Phase Transitions Driven by Spin-Wave Interactions. *Croat. Chem. ACTA* **2013**, 86 (4), 463–467. <https://doi.org/dx.doi.org/10.5562/cca2266>.
- (64) Rooksby, H. P. A Note on the Structure of Nickel Oxide at Subnormal and Elevated Temperatures. *Acta Crystallogr.* **1948**, 1 (4), 226.
<https://doi.org/doi:10.1107/s0365110x48000612>.
- (65) Massarotti, V.; Capsoni, D.; Berbenni, V.; Riccardi, R.; Marini, A.; Antolini, E. Structural Characterization of Nickel Oxide. *Zeitschrift Für Naturforsch. A* **1991**, 46 (6), 503–512. <https://doi.org/10.1515/zna-1991-0606>.
- (66) Bartel, L. C.; Morosin, B. Exchange Striction in NiO. *Phys. Rev. B* **1971**, 3 (1039).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1039>.

- (67) Leonov, I.; Biermann, S. Electronic Correlations at Paramagnetic (001) and (110) NiO Surfaces: Charge-Transfer and Mott-Hubbard-Type Gaps at the Surface and Subsurface of (110) NiO. *Phys. Rev. B* **2021**, *103* (16).
<https://doi.org/10.1103/physrevb.103.165108>.
- (68) SappaniMuthu, M.; Ajith, P.; Agnes, J.; Selvakumar, M. S.; Presheth, M.; Prem Anand, D. Optical, Thermal, Electrochemical, Properties of Nano Graphene Oxide / Nickel Oxide Nano Composite Suitable for Super Capacitor Applications. *Mater. Today Proc.* **2023**. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2023.05.615>.
- (69) Krug, I. *Magnetic Proximity Effects in Highly-Ordered Transition Metal Oxide Heterosystems Studied by Soft X-Ray Photoemission Electron Microscopy*; Forschungszentrum Jülich GmbH: Jülich, 2008.
- (70) Rinaldi-Montes, N.; Gorria, P.; Martínez-Blanco, D.; Fuertes, A. B.; Puente-Orench, I.; Olivi, L.; Blanco, J. A. Size Effects on the Néel Temperature of Antiferromagnetic NiO Nanoparticles. *AIP Adv.* **2016**, *6* (5). <https://doi.org/10.1063/1.4943062>.
- (71) Solovyev, I. V. Exchange Interactions and Magnetic Force Theorem. *Phys. Rev. B* **2021**, *103* (10). <https://doi.org/10.1103/physrevb.103.104428>.
- (72) Kistler, S. S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies. *Nat.* **1931**, *1273211* **1931**, 127 (3211), 741–741. <https://doi.org/10.1038/127741a0>.
- (73) Nayak, A. K.; Das, B. Introduction to Polymeric Gels. *Polym. Gels* **2018**, 3–27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102179-8.00001-6>.
- (74) Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4243–4265. <https://doi.org/10.1021/cr0101306>.
- (75) Страумал, Е. Структура и Свойства Металлооксидных Аэрогелей в Зависимости От Условий Получения и Их Каталитическая Активность в Модельных Органических Реакциях, 2018.
- (76) Döbelin, N.; Kleeberg, R. Profex: A Graphical User Interface for the Rietveld Refinement Program BGMN. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 1573–1580. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>.
- (77) *Profex*. <https://www.profex-xrd.org/>.
- (78) Grazulis, S.; Chateigner, D.; Downs, R. T.; Yokochi, A. T.; Quiros, M.; Lutterotti, L.; Manakova, E.; Butkus, J.; Moeck, P.; Le Bail, A. Crystallography Open Database – an Open-Access Collection of Crystal Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 726–729. <https://doi.org/10.1107/S0021889809016690>.
- (79) *Crystallography Open Database*. <https://www.crystallography.net/cod/search.html>.
- (80) Cairns, R. W.; Ott, E. X-Ray Studies of the System Nickel-Oxygen-Water. I. Nickelous

- Oxide and Hydroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55 (2), 527–533.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja01329a013>.
- (81) Lukaševiča, J. NiO Režģa Dinamikas Pētījumi Ar Apgriezto Monte-Karlo Metodi, Latvijas Universitāte, 2022.
- (82) Welter, E.; Chernikov, R.; Herrmann, M.; Nemausat, R. A Beamline for Bulk Sample X-Ray Absorption Spectroscopy at the High Brilliance Storage Ring PETRA III. *AIP Conf. Proc.* **2019**, 2054 (1), 40002. <https://doi.org/10.1063/1.5084603/1023197>.
- (83) Lukaševiča, J. Aerogēlu NiO Režģa Dinamikas Pētījumi, Izmantojot Apgriezto Monte-Karlo Metodi, Latvijas Universitāte, 2023.
- (84) Kalinko, A. XAESA v0.07. XAESA v0.07. <https://github.com/aklnk/xaesa/>.
- (85) Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44 (6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- (86) Mikhnenko, M. D.; Cherepanova, S. V.; Gerasimov, E. Y.; Pochtar, A. A.; Alekseeva (Bykova), M. V.; Kukushkin, R. G.; Yakovlev, V. A.; Bulavchenko, O. A. Defect Structure of Nanocrystalline NiO Oxide Stabilized by SiO₂. *Inorganics* **2023**, 11 (3), 97. <https://doi.org/10.3390/inorganics11030097>.
- (87) Timoshenko, J. *User's guide for EvAX 6.16*.
http://www.dragon.lv/evax/downloads/EvAX_manual.pdf.
- (88) *OriginLAB*. <https://www.originlab.com/>.
- (89) Jørgensena, J. E.; Smith, R. I. On the Compression Mechanism of FeF₃. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2006**, 62 (6), 987–992. <https://doi.org/10.1107/S0108768106030023>.
- (90) Massarotti, V.; Capsoni, D.; Berbenni, V.; Riccardi, R.; Marini, A. Structural Characterization of NiO. *Zeitschrift fur Naturforsch. a* **1991**, 46 (6), 503–512. <https://doi.org/10.1515/zna-1991-0606>.
- (91) Gao, H. X.; Peng, L. M.; Zuo, J. M. Lattice Dynamics and Debye–Waller Factors of Some Compounds with the Sodium Chloride Structure. *urn:issn:0108-7673* **1999**, 55 (6), 1014–1025. <https://doi.org/10.1107/S0108767399007114>.

PATEICĪBAS

Šo maģistra darbu īstenoja LZP-2022/1-0608 projekta ietvaros.

PIELIKUMI

1. pielikums Dalība konferencēs un eksperimentos

Maģistra darbā izmantotos datus prezentēja 5 konferencēs un 1 vasaras skolā:

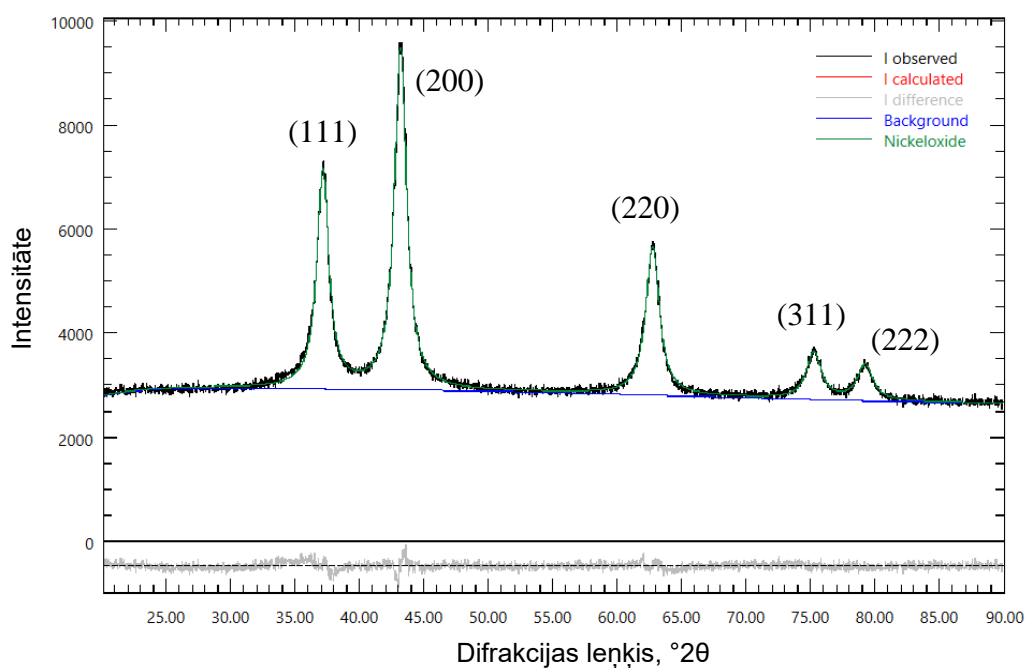
1. Lukasevica, J.; Anspoks, A.; Kalinko, A.; Kuzmin, A. EXAFS study of NiO lattice dynamics using reverse Monte Carlo and force field methods. *FM&NT-NIBS*; Riga, 3-6 July, 2022; poster.
2. Lukasevica, J.; Anspoks, A.; Kalinko, A.; Kuzmin, A. EXAFS study of NiO lattice dynamics using reverse Monte Carlo and force field methods. *39th Scientific Conference of ISSP UL*; Riga, 28 February – 2 March, 2023; oral presentation.
3. Lukasevica, J.; Kuzmin, A.; Straumal, E. Study of NiO lattice dynamics of NiO aerogel using reverse Monte Carlo method, *RAC International Summer School*; Luneburg, 20-27 August, 2023; poster.
4. Lukasevica, J.; Anspoks, A.; Kalinko, A.; Kuzmin, A. Probing NiO lattice dynamics by X-ray absorption spectroscopy combined with reverse Monte Carlo method, *RMC-8(+1) conference*; Budapest, 21-23 September, 2023; oral presentation.
5. Lukasevica, J.; Kuzmin, A. Exploring nickel oxide lattice dynamics in a wide temperature range using EXAFS spectroscopy, *82nd International Scientific Conference of the University of Latvia*; Riga, February – April, 2024; oral presentation.
6. Lukasevica, J.; Kuzmin, A. Study of nickel oxide lattice dynamics in a wide temperature range using EXAFS spectroscopy. *40th Scientific Conference of ISSP UL*; Riga, 5-7 March, 2024; oral presentation.

Maģistra darba rezultātus prezentēs konferencē:

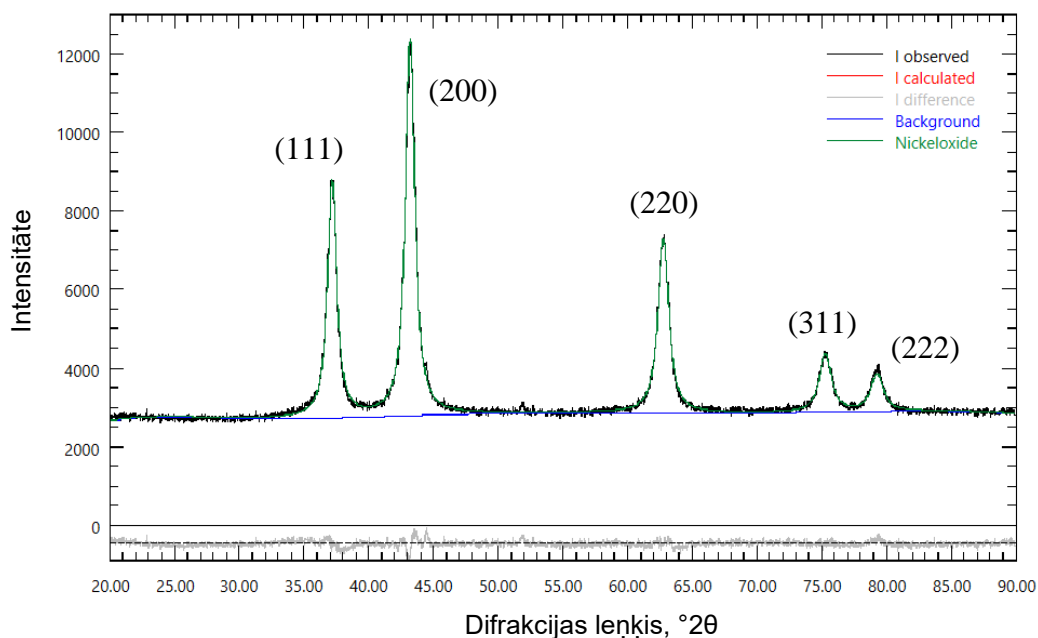
1. Lukasevica, J.; Kuzmin, A. Studies of nickel oxide lattice dynamics across magnetic phase transition using x-ray absorption spectroscopy, *Recent Advances and Future Trends in EXAFS Spectroscopy*, Riga, 13-14 June, 2024; oral presentation.

Maģistratūras studiju laikā darba autors piedalījās 6 sinhrotronu eksperimentos DESY PETRA III sinhrotronā P64 un P65 sinhrotrona līnijās (Hamburga, Vācija).

NiO paraugu difraktogrammu Ritvelda analīzes rezultāti

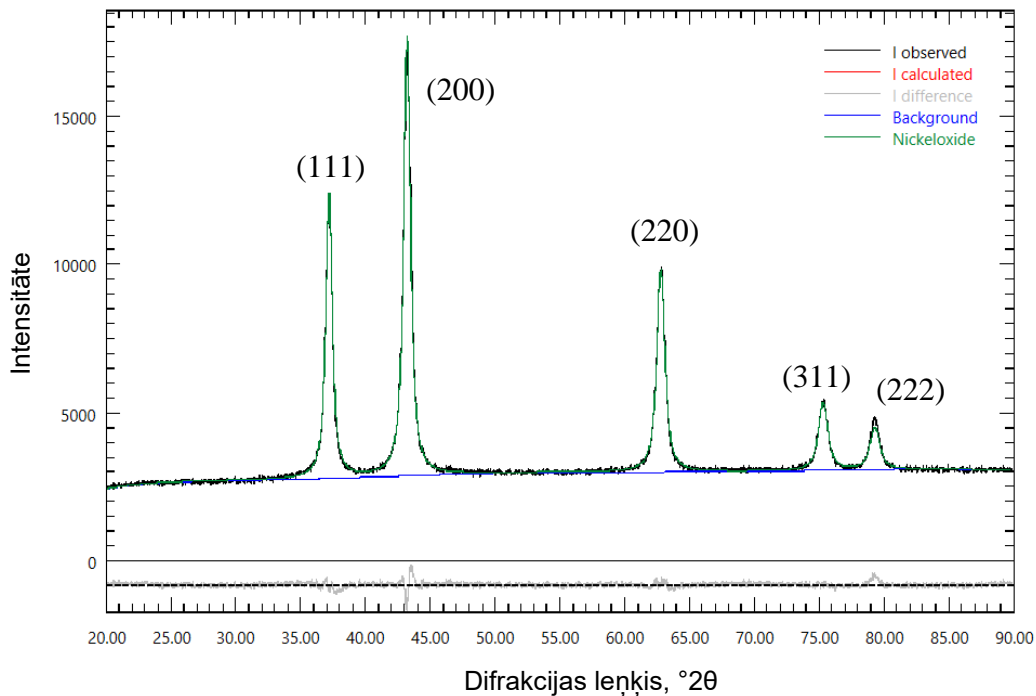


1. att. Nanokristāliskā NiO (līdz 300 °C karsēts 370 sērijas paraugs) rentgendifraktogrammas Ritvelda analīzes rezultāts un Millera indeksi

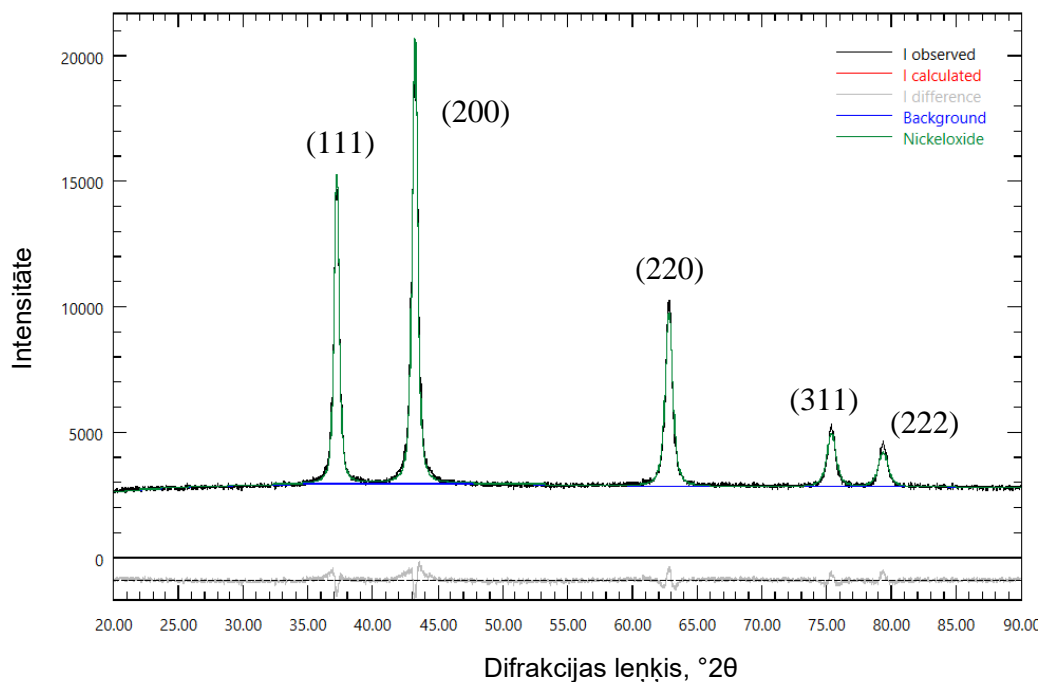


2. att. Nanokristāliskā NiO (līdz 350 °C karsēts 370 sērijas paraugs) rentgendifraktogrammas Ritvelda analīzes rezultāts un Millera indeksi

NiO paraugu difraktogrammu Ritvelda analīzes rezultāti

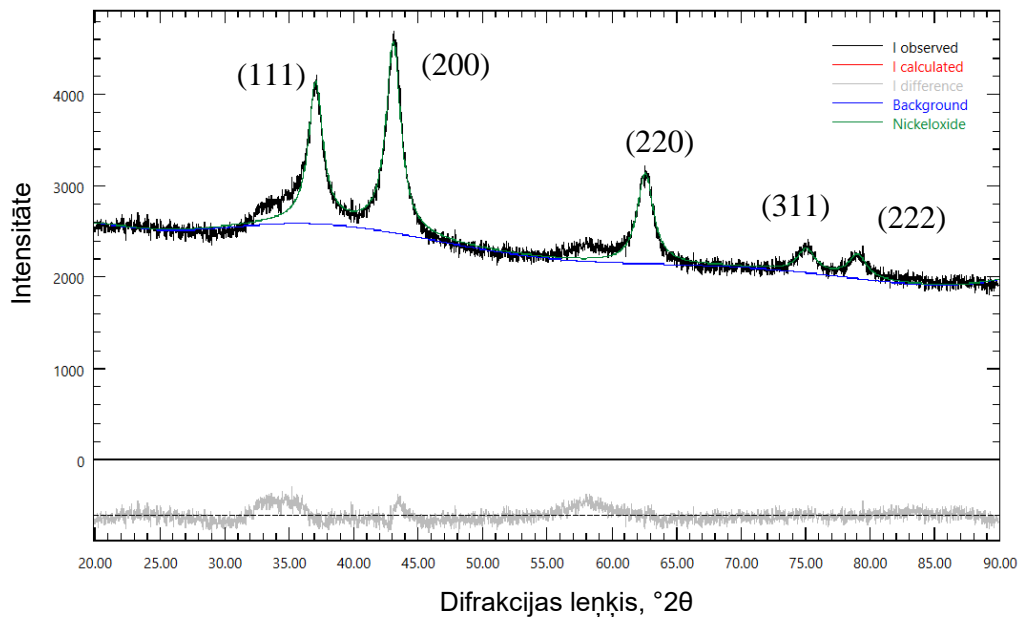


3. att. Nanokristāliskā NiO (līdz 400 °C karsēts 370 sērijas paraugs) rentgendifraktogrammas Ritvelda analīzes rezultāts un Millera indeksi

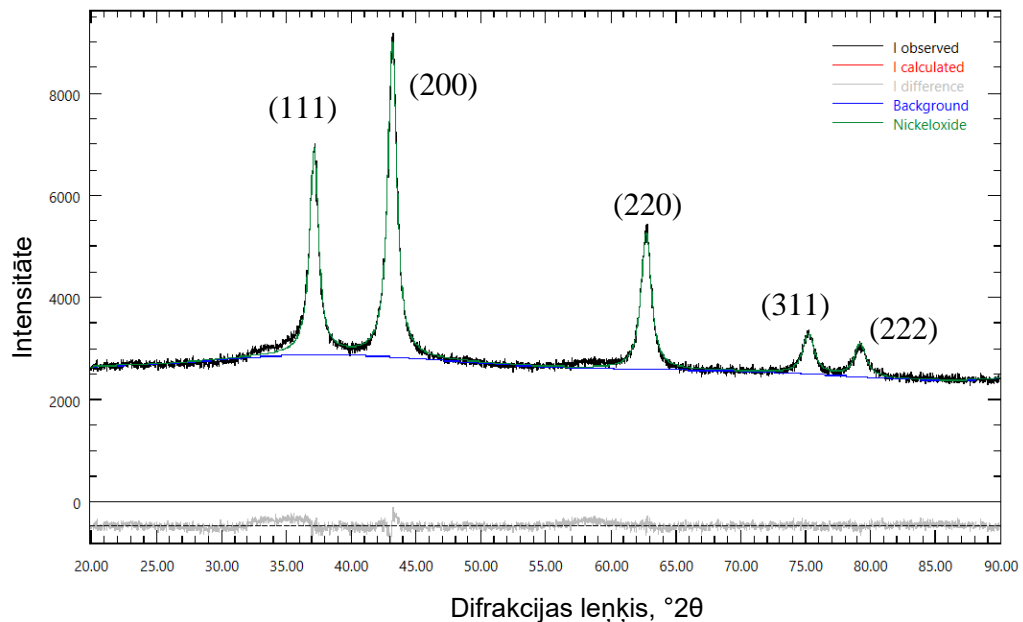


4. att. Nanokristāliskā NiO (līdz 450 °C karsēts 370 sērijas paraugs) rentgendifraktogrammas Ritvelda analīzes rezultāts un Millera indeksi

NiO paraugu difraktogrammu Ritvelda analīzes rezultāti

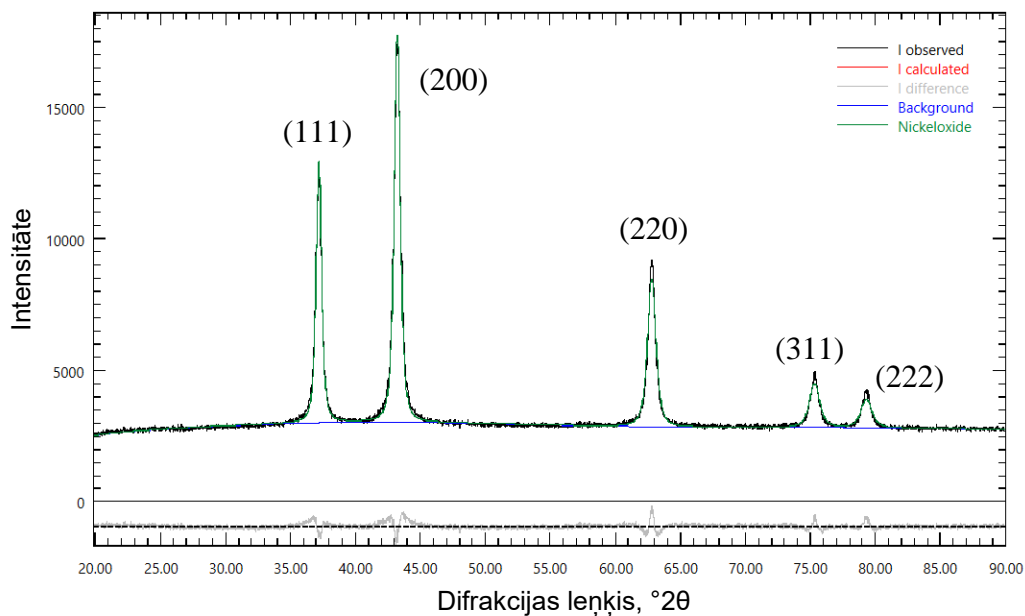


5. att. Nanokristāliskā NiO (līdz 300 °C karsēts 369-2 sērijas paraugs) rentgendifraktogrammas Ritvelda analīzes rezultāts un Millera indeksi

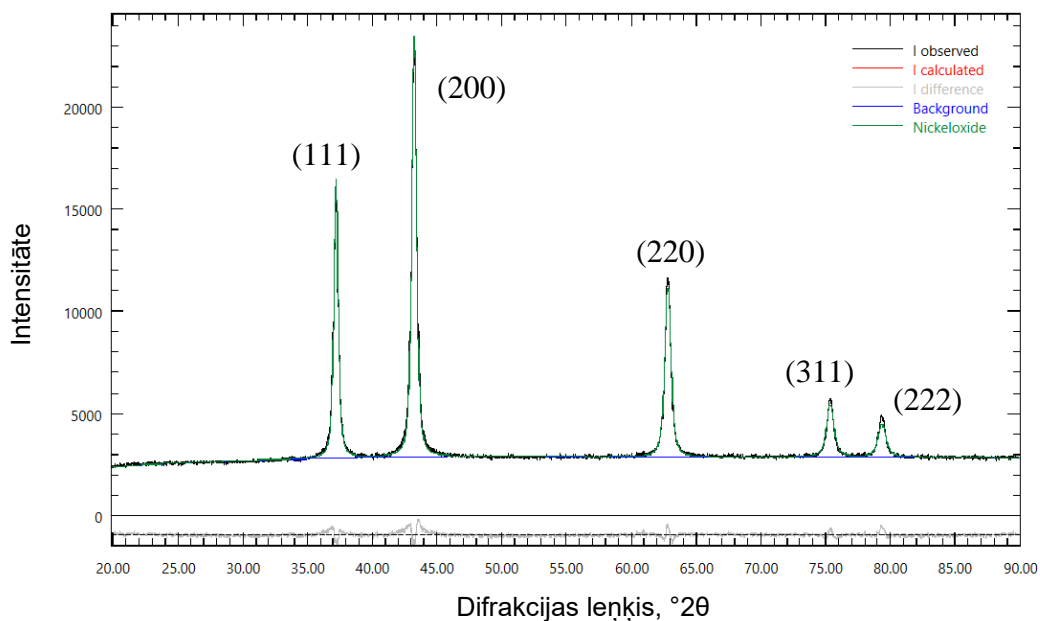


6. att. Nanokristāliskā NiO (līdz 350 °C karsēts 369-2 sērijas paraugs) rentgendifraktogrammas Ritvelda analīzes rezultāts un Millera indeksi

NiO paraugu difraktogrammu Ritvelda analīzes rezultāti

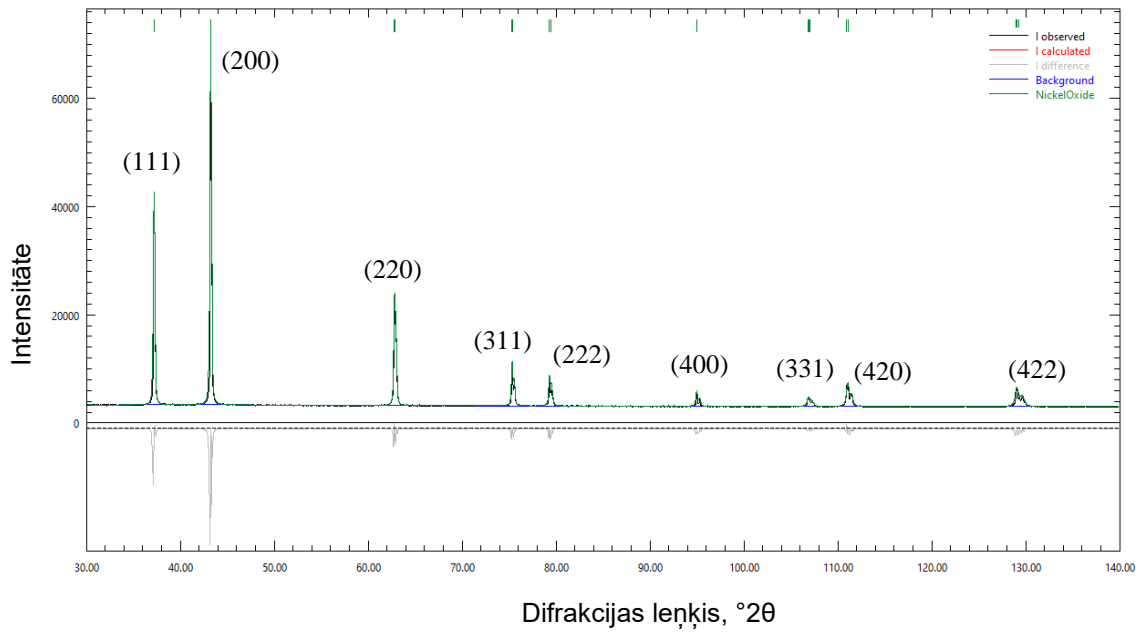


7. att. Nanokristāliskā NiO (līdz 400 °C karsēts 369-2 sērijas paraugs) rentgendifraktogrammas Ritvelda analīzes rezultāts un Millera indeksi

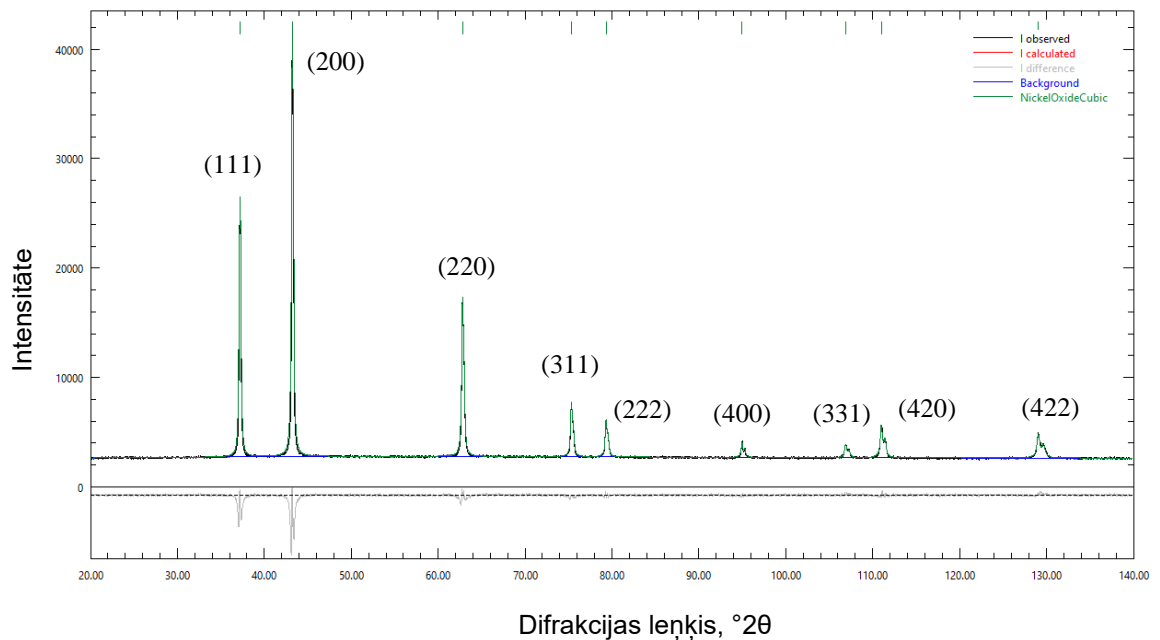


8. att. Nanokristāliskā NiO (līdz 450 °C karsēts 369-2 sērijas paraugs) rentgendifraktogrammas Ritvelda analīzes rezultāts un Millera indeksi

NiO paraugu difraktogrammu Ritvelda analīzes rezultāti

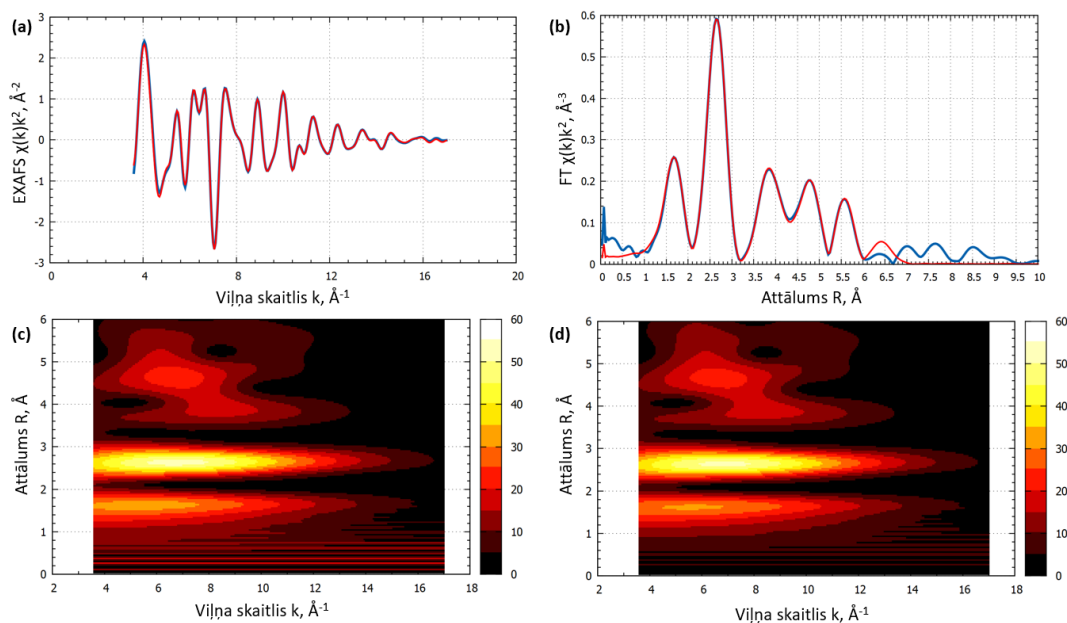


9. att. Polikristāliskā stehiometriskā NiO rentgendifraktogrammas Ritvelda analīzes rezultāts un Millera indeksi

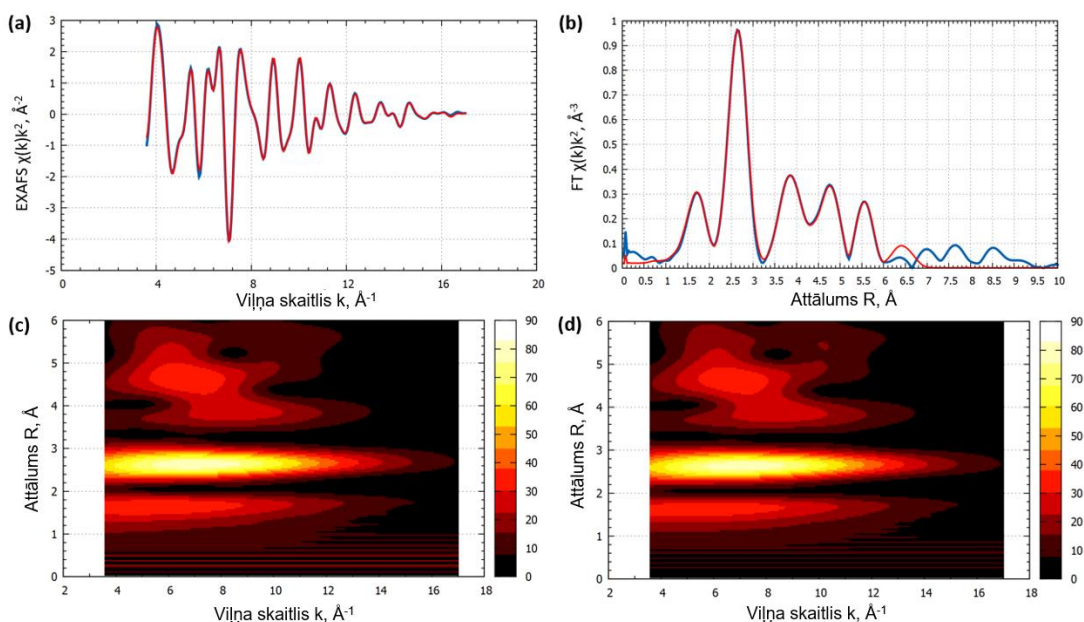


10. att. Polikristāliskā nestehiometriskā NiO rentgendifraktogrammas Ritvelda analīzes rezultāts un Millera indeksi

NiO K malas EXAFS spektru RMC modelēšanas rezultāti

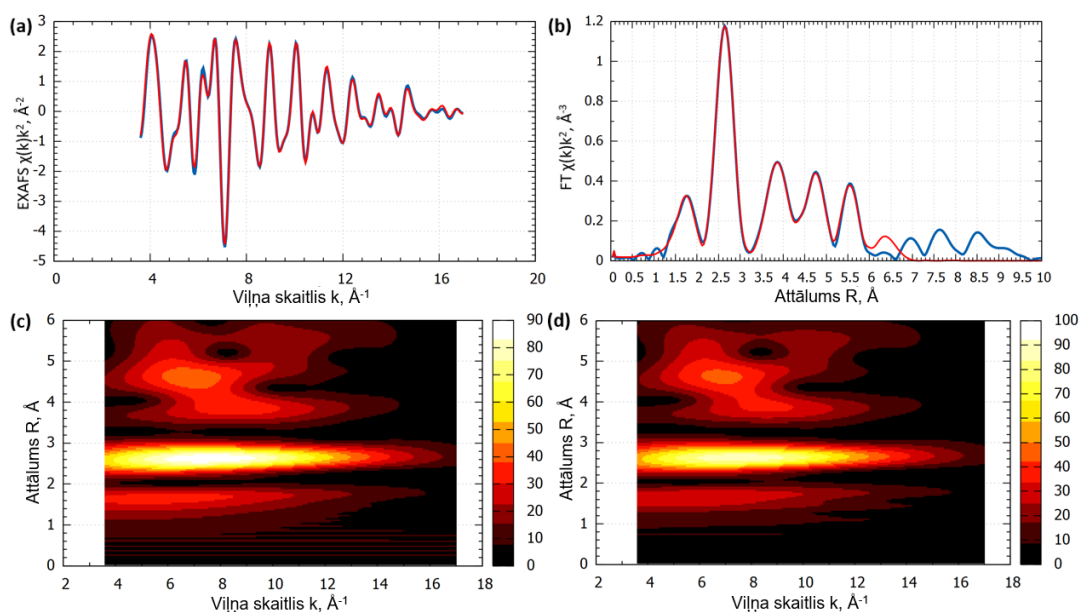


11. att. Eksperimentālā spektra (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanas līnijas) 369-2 sērijas pie 300 °C karsētam paraugam. EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT

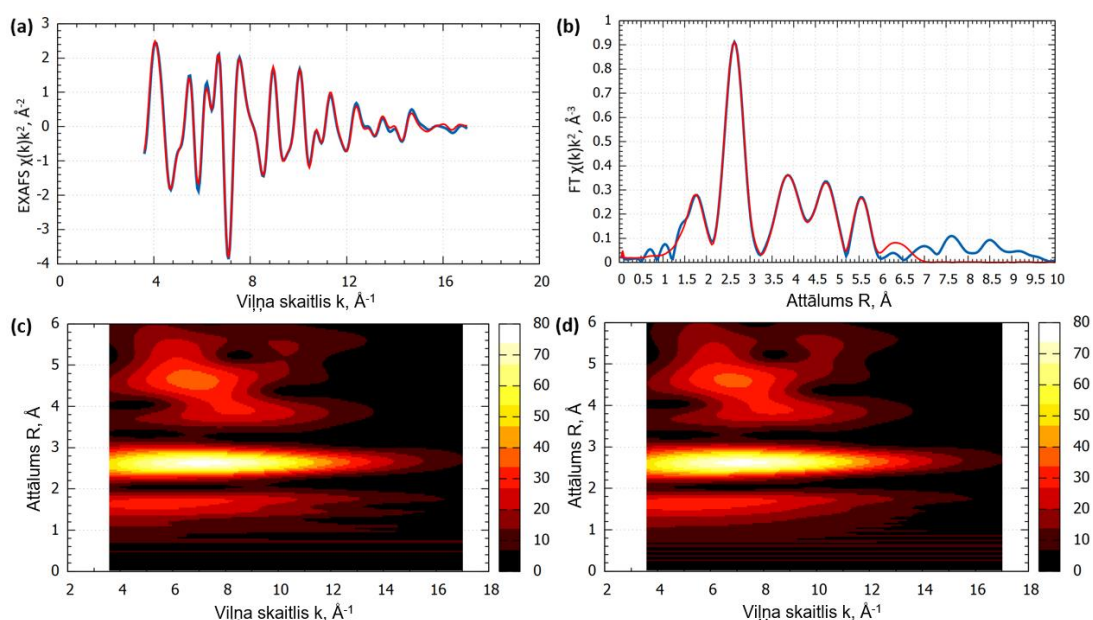


12. att. Eksperimentālā spektra (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanas līnijas) 370 sērijas pie 300 °C karsētam paraugam. EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT

NiO K malas EXAFS spektru RMC modelēšanas rezultāti

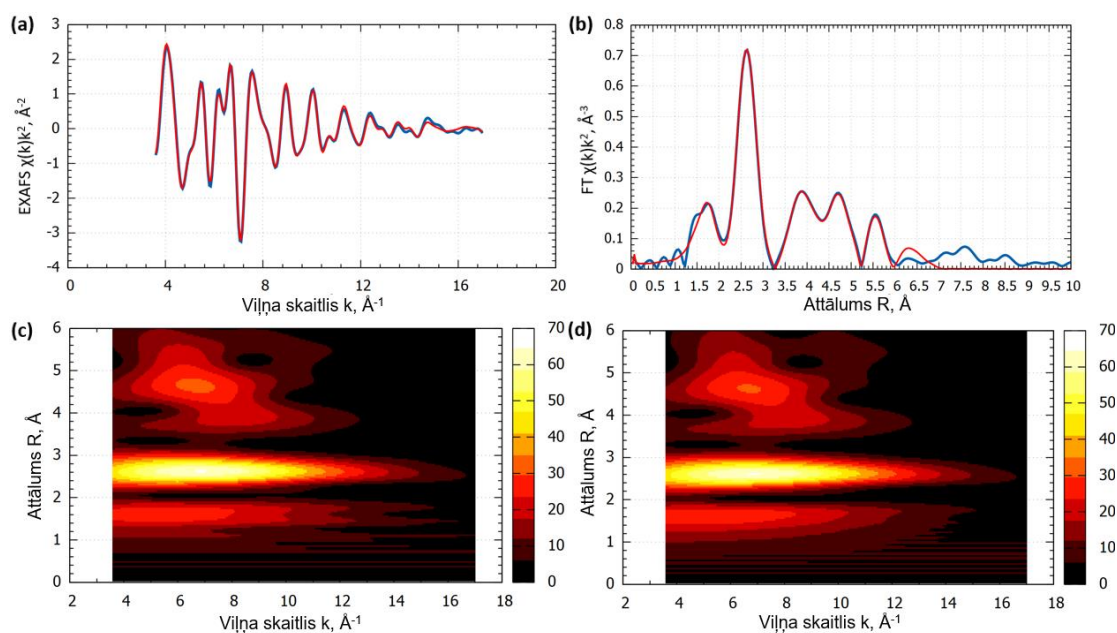


13. att. Eksperimentālā spektra (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanas līnijas) polikristāliskajam stehiometriskajam NiO (300 K). EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT

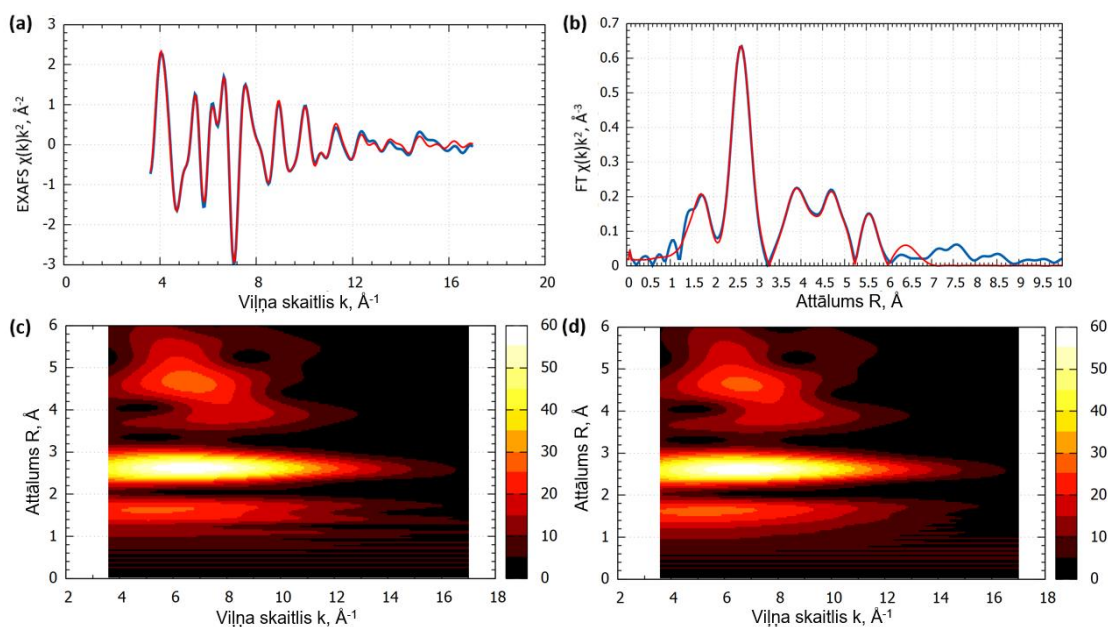


14. att. Eksperimentālā spektra (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanas līnijas) polikristāliskajam stehiometriskajam NiO (400 K). EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT

NiO K malas EXAFS spektru RMC modelēšanas rezultāti

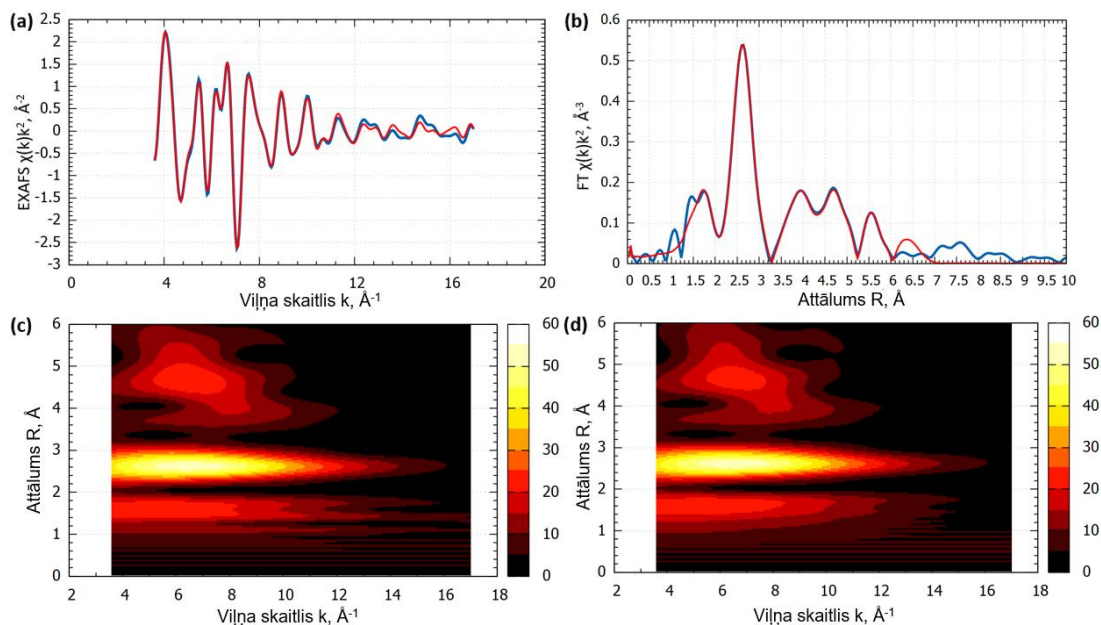


15. att. Eksperimentālā spektra (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanas līnijas) polikristāliskajam stehiometriskajam NiO (500 K). EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT

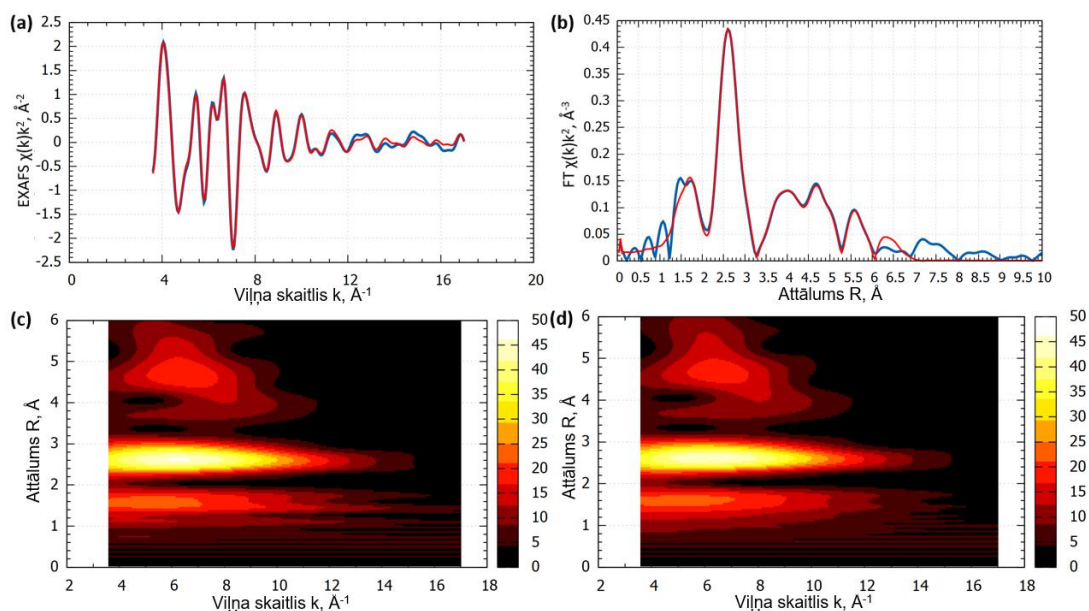


16. att. Eksperimentālā spektra (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanas līnijas) polikristāliskajam stehiometriskajam NiO (550 K). EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT

NiO K malas EXAFS spektru RMC modelēšanas rezultāti

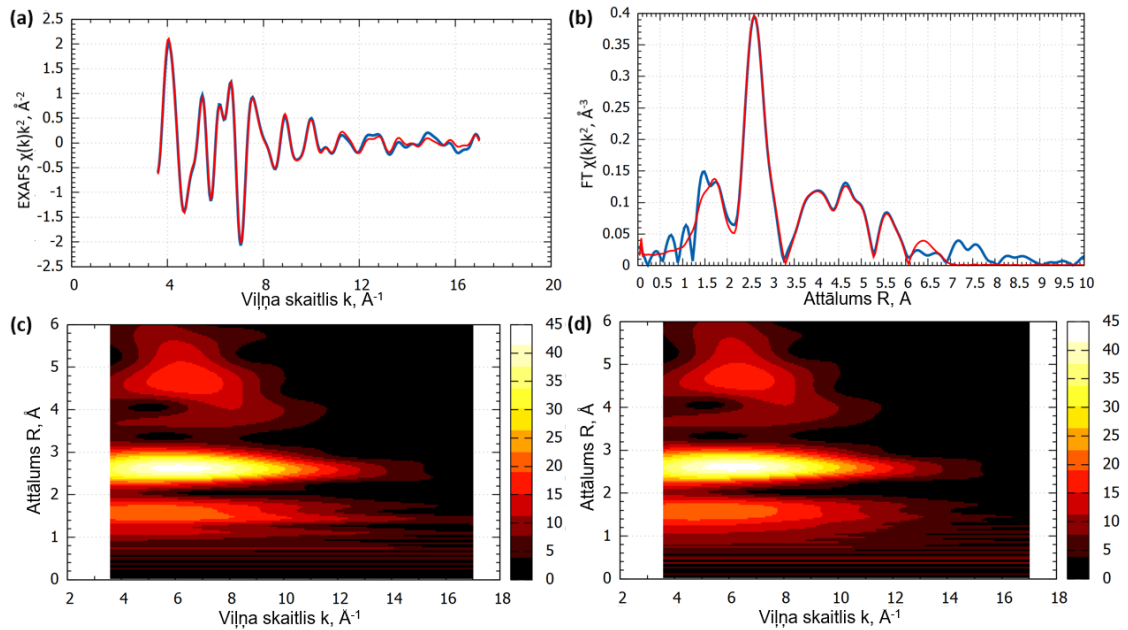


17. att. Eksperimentālā spektra (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanas līnijas) polikristāliskajam stehiometriskajam NiO (625 K). EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT

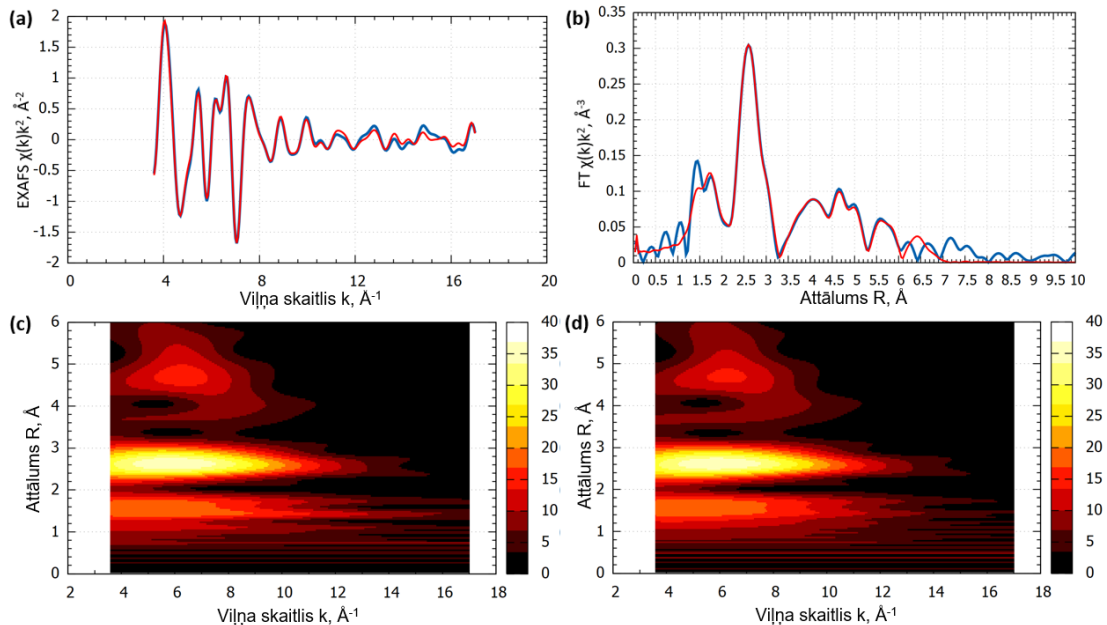


18. att. Eksperimentālā spektra (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanas līnijas) polikristāliskajam stehiometriskajam NiO (725 K). EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT

NiO K malas EXAFS spektru RMC modelēšanas rezultāti

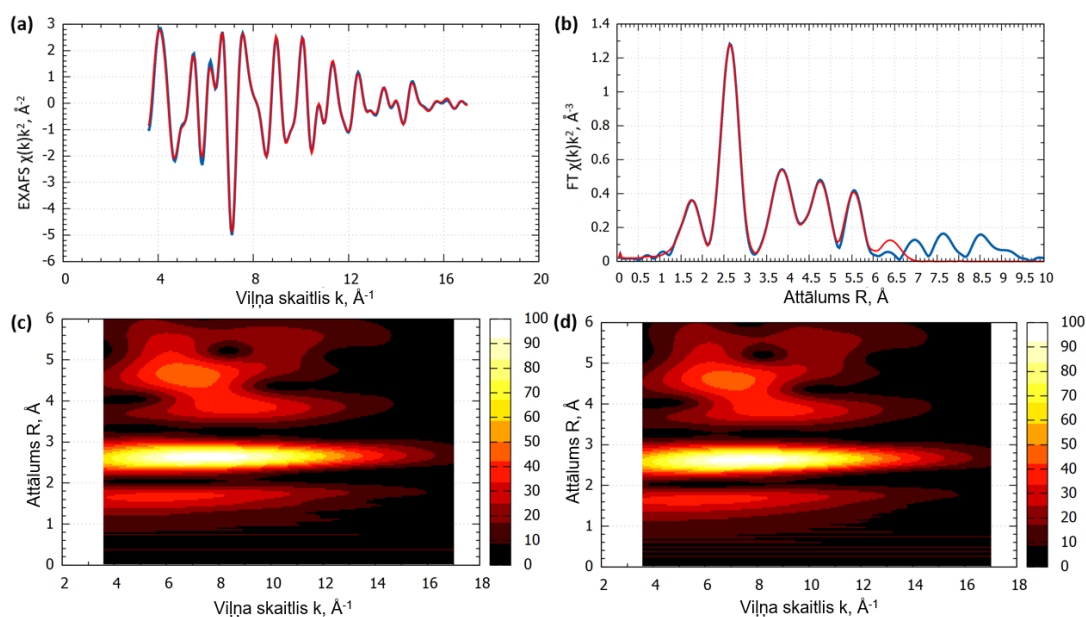


19. att. Eksperimentālā spektra (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanas līnijas) polikristāliskajam stehiometriskajam NiO (775 K). EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT

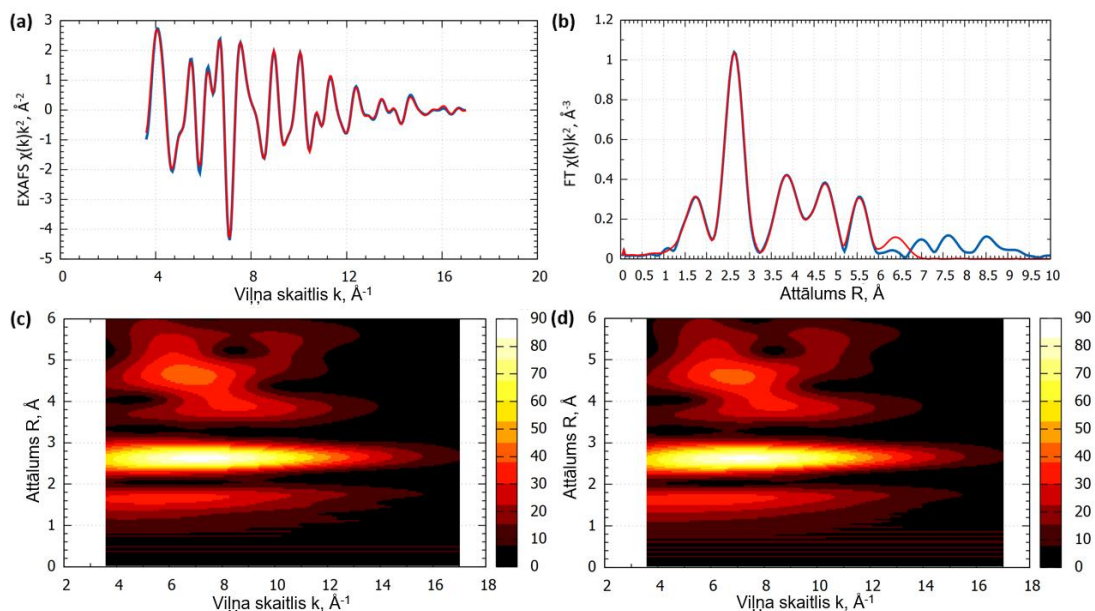


20. att. Eksperimentālā spektra (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanas līnijas) polikristāliskajam stehiometriskajam NiO (900 K). EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT

NiO K malas EXAFS spektru RMC modelēšanas rezultāti

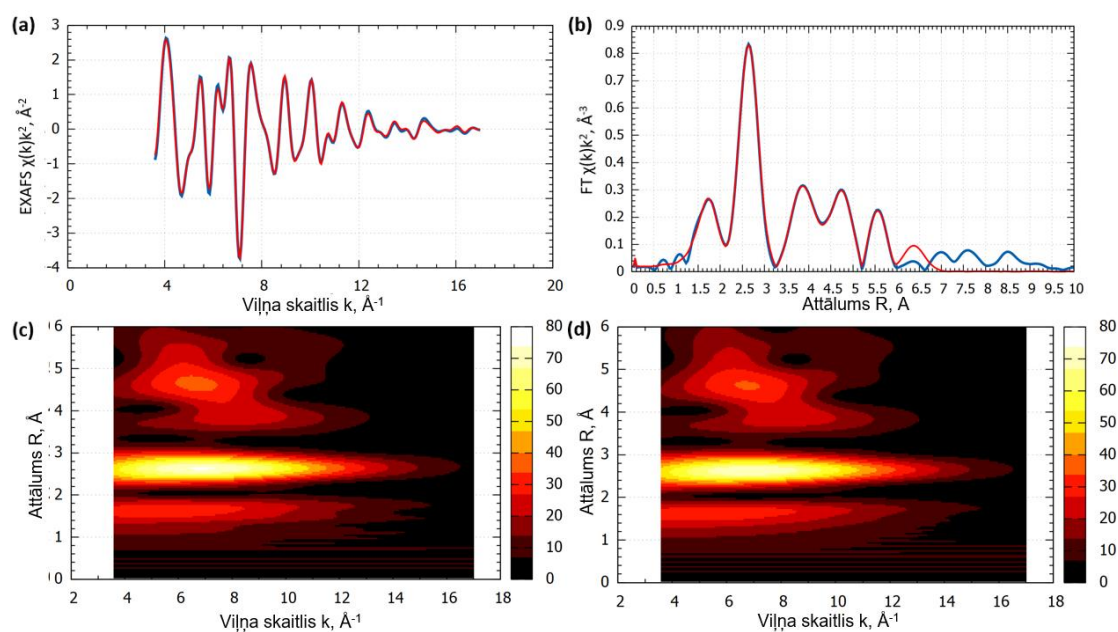


21. att. Eksperimentālā spektra (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanas līnijas) polikristāliskajam nestehiometriskajam NiO (300 K). EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT

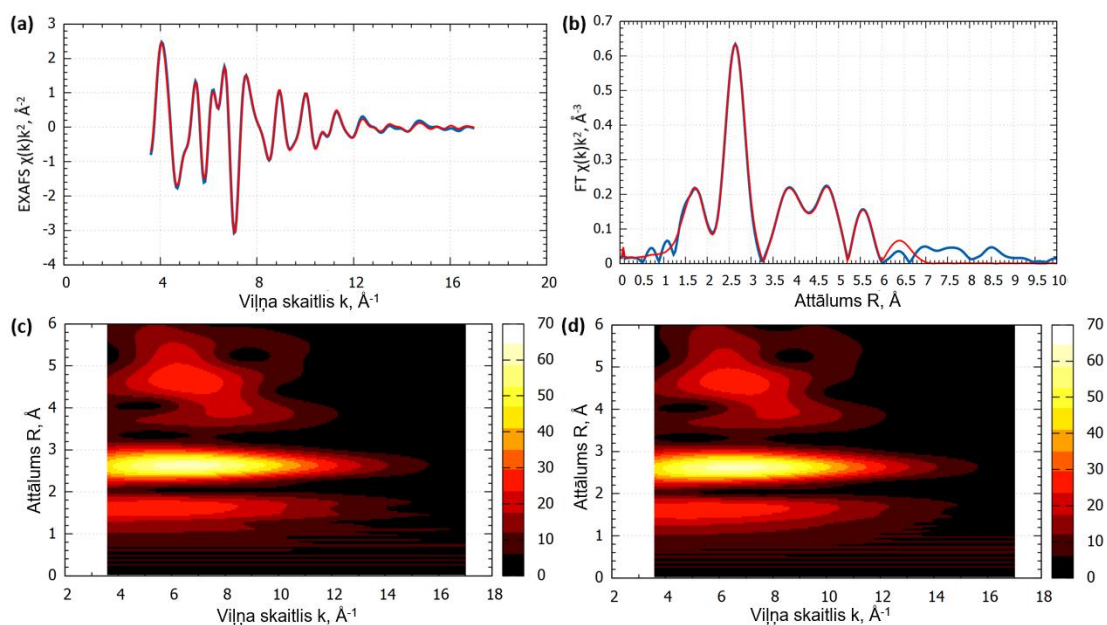


22. att. Eksperimentālā spektra (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanas līnijas) polikristāliskajam nestehiometriskajam NiO (400 K). EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT

NiO K malas EXAFS spektru RMC modelēšanas rezultāti

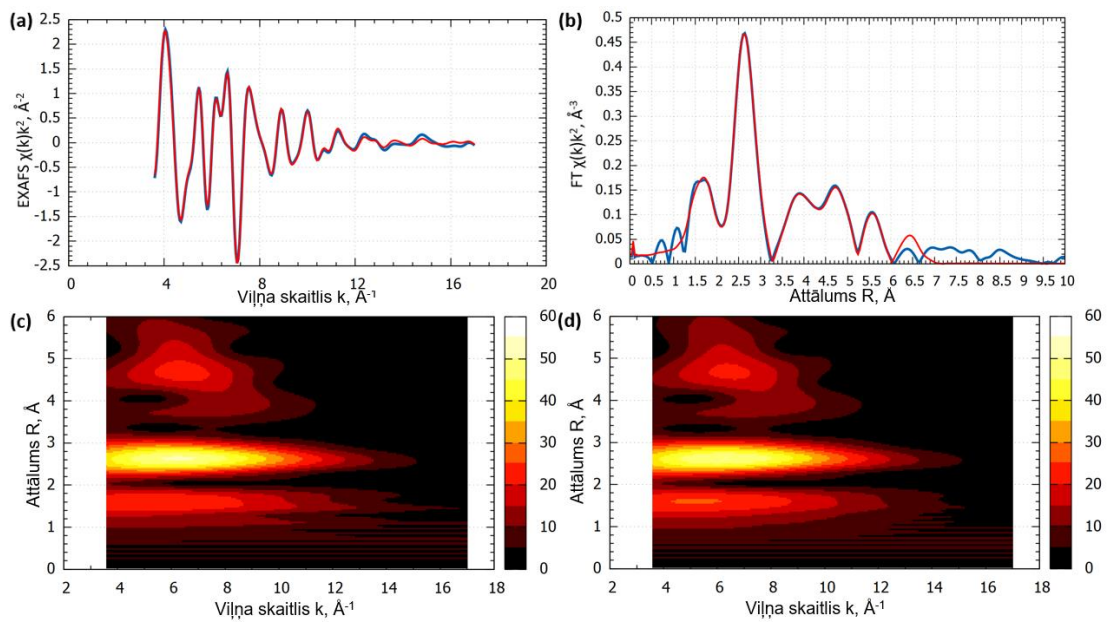


23. att. Eksperimentālā spektra (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanas līnijas) polikristāliskajam nestehiometriskajam NiO (500 K). EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT



24. att. Eksperimentālā spektra (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanas līnijas) polikristāliskajam nestehiometriskajam NiO (625 K). EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT

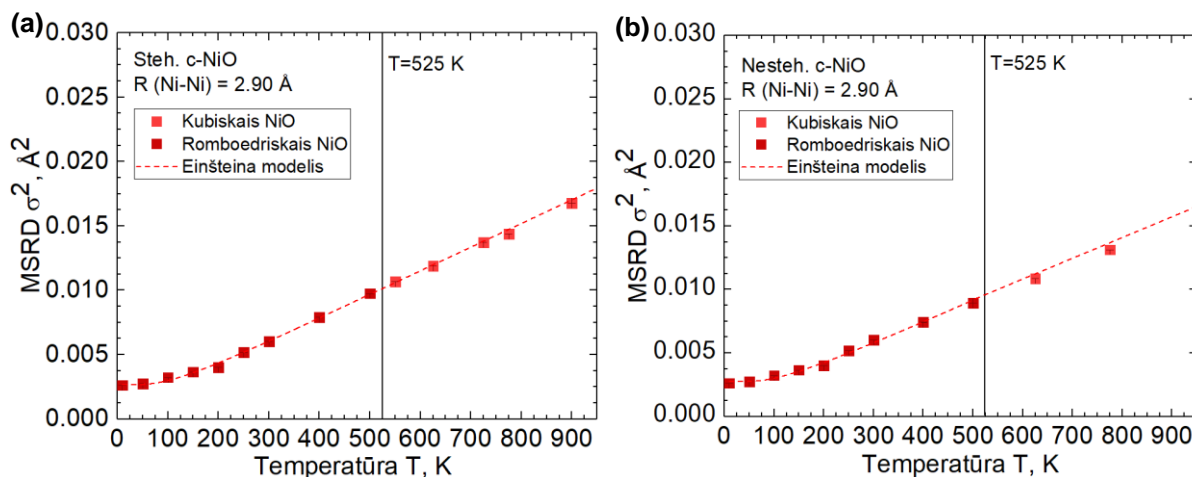
NiO K malas EXAFS spektru RMC modelēšanas rezultāti



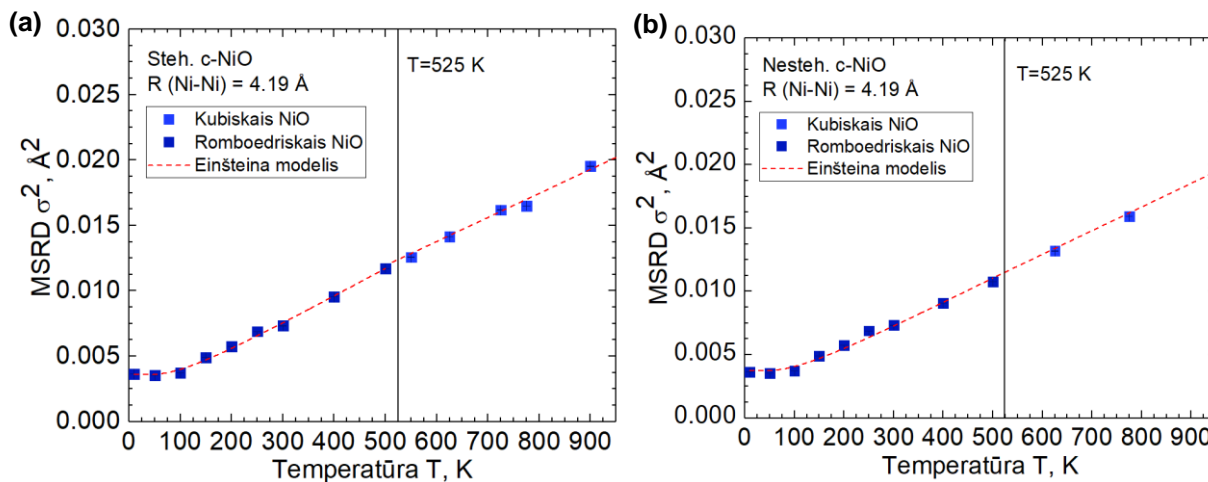
24. att. Eksperimentālā spektra (zilas līnijas) salīdzinājums ar RMC simulēto modeli (sarkanas līnijas) polikristāliskajam nestehiometriskajam NiO (775 K). EXAFS spektru salīdzinājums k telpā (a) un R telpā (b), eksperimentāli iegūtā (c) un RMC metodi simulētā modeļa (d) EXAFS spektru WT

Stehiometriskā un nestehiometriskā NiO paraugu Ni-Ni un Ni-O atomu pāru

MSRD vērtības ar Einšteina modeli

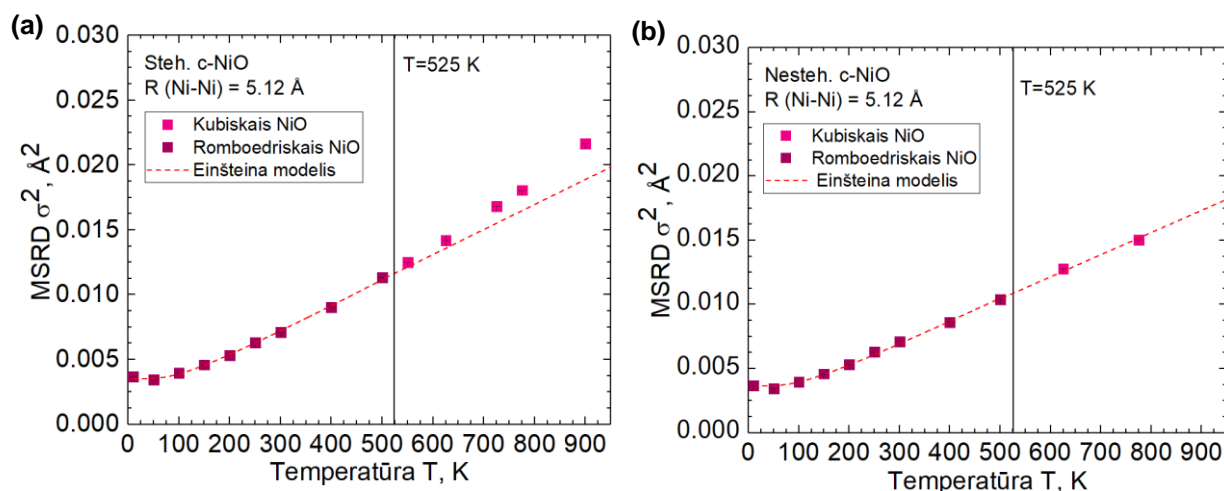


26. att. Ni-Ni atomu pāru ar starpatomu attālumu $2,90 \text{ \AA}$ MSRD vērtības (kvadrāti) un to Einšteina modelis (sarkana līnija). Dati stehiometriskajam (a) un nestehiometriskajam (b) NiO

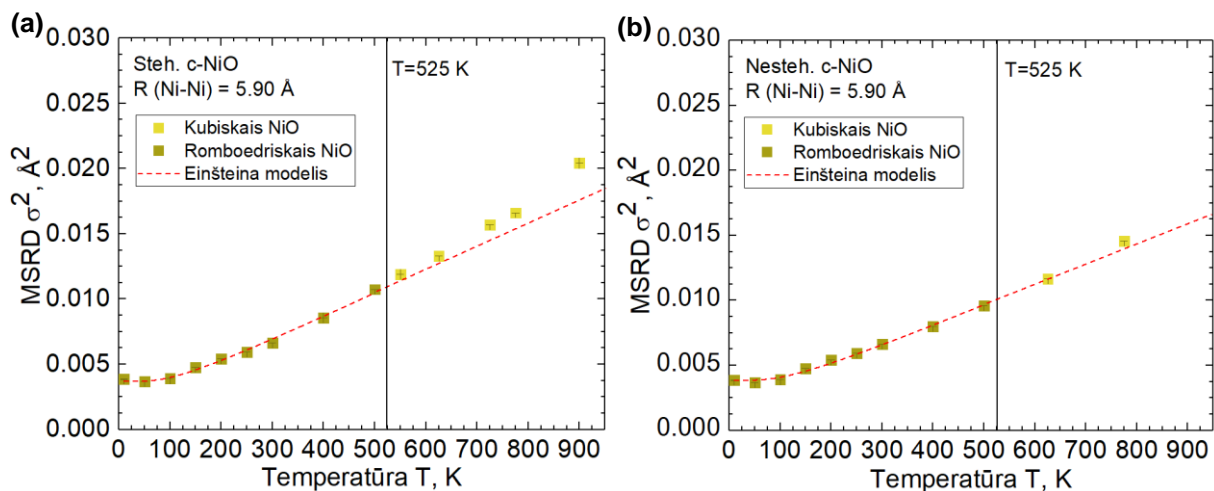


27. att. Ni-Ni atomu pāru ar starpatomu attālumu $4,19 \text{ \AA}$ MSRD vērtības (kvadrāti) un to Einšteina modelis (sarkana līnija). Dati stehiometriskajam (a) un nestehiometriskajam (b) NiO

**Stehiometriskā un nestehiometriskā NiO paraugu Ni-Ni un Ni-O atomu pāru
MSRD vērtības ar Einšteina modeli**

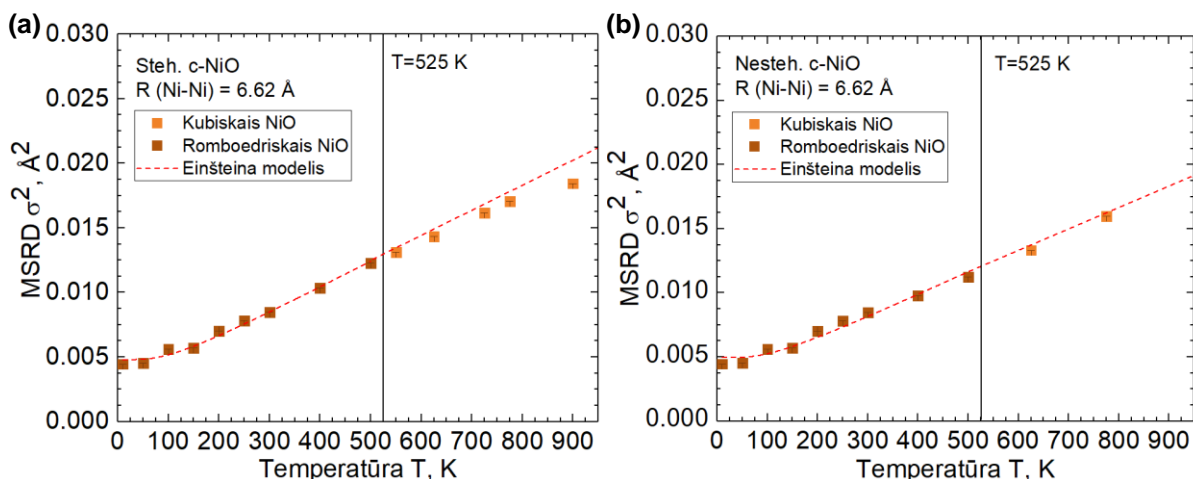


28. att. Ni-Ni atomu pāru ar starpatomu attālumu 5,12 Å MSRD vērtības (kvadrāti) un to Einšteina modelis (sarkana līnija). Dati stehiometriskajam (a) un nestehiometriskajam (b) NiO

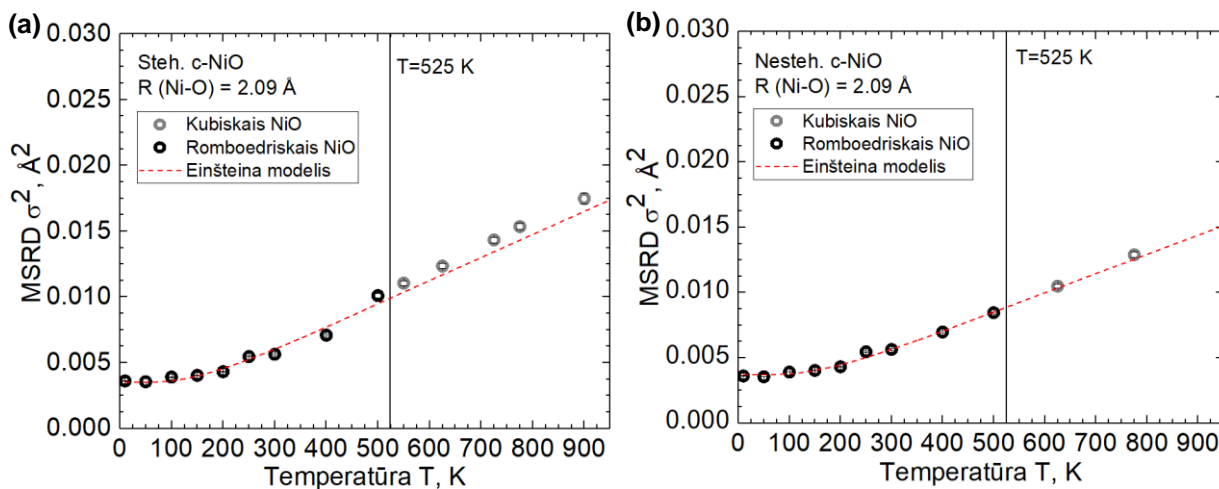


29. att. Ni-Ni atomu pāru ar starpatomu attālumu 5,90 Å MSRD vērtības (kvadrāti) un to Einšteina modelis (sarkana līnija). Dati stehiometriskajam (a) un nestehiometriskajam (b) NiO

**Stehiometriskā un nestehiometriskā NiO paraugu Ni-Ni un Ni-O atomu pāru
MSRD vērtības ar Einšteina modeli**

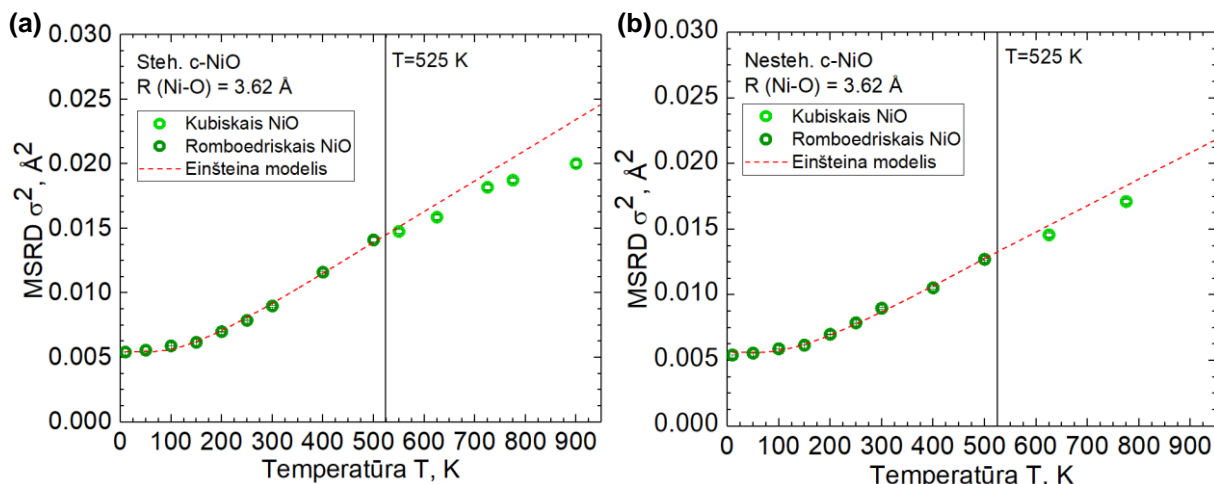


30. att. Ni-Ni atomu pāru ar starpatomu attālumu 6,62 Å MSRD vērtības (kvadrāti) un to Einšteina modelis (sarkana līnija). Dati stehiometriskajam (a) un nestehiometriskajam (b) NiO

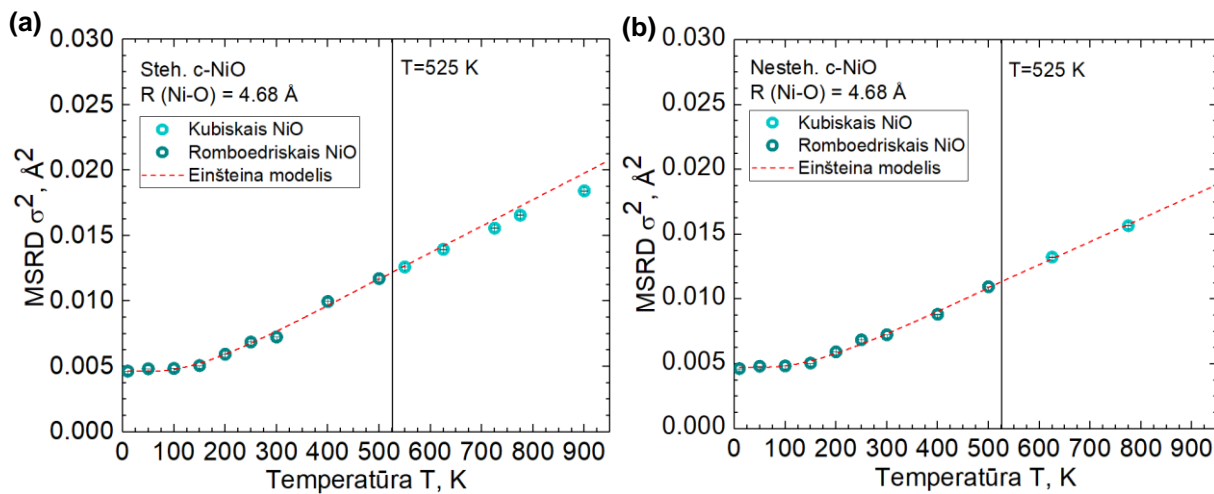


31. att. Ni-O atomu pāru ar starpatomu attālumu 2,09 Å MSRD vērtības (apļi) un to Einšteina modelis (sarkana līnija). Dati stehiometriskajam (a) un nestehiometriskajam (b) NiO

**Stehiometriskā un nestehiometriskā NiO paraugu Ni-Ni un Ni-O atomu pāru
MSRD vērtības ar Einšteina modeli**

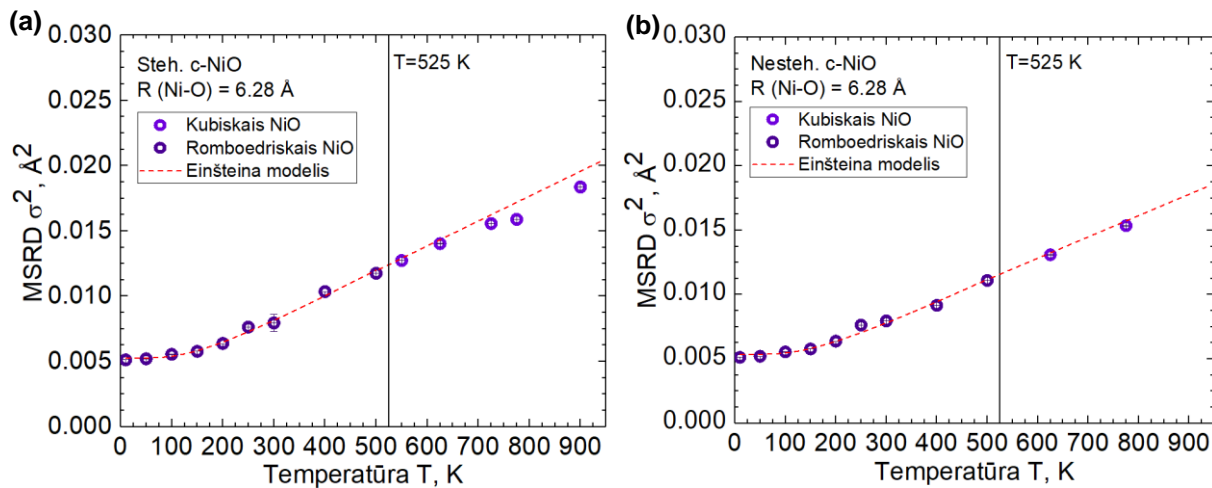


32. att. Ni-O atomu pāru ar starpatomu attālumu 3,62 Å MSRD vērtības (apļi) un to Einšteina modelis (sarkana līnija). Dati stehiometriskajam (a) un nestehiometriskajam (b) NiO



33. att. Ni-O atomu pāru ar starpatomu attālumu 4,68 Å MSRD vērtības (apļi) un to Einšteina modelis (sarkana līnija). Dati stehiometriskajam (a) un nestehiometriskajam (b) NiO

**Stehiometriskā un nestehiometriskā NiO paraugu Ni-Ni un Ni-O atomu pāru
MSRD vērtības ar Einšteina modeli**



34. att. Ni-O atomu pāru ar starpatomu attālumu 6,28 Å MSRD vērtības (apļi) un to Einšteina modelis (sarkana līnija). Dati stehiometriskajam (a) un nestehiometriskajam (b) NiO

