

Влияние атомных магнитных моментов на относительную интенсивность L_β и L_α компонентов рентгеновских эмиссионных спектров оксидов $3d$ -переходных элементов

© В.И. Гребенников, В.Р. Галахов, Л.Д. Финкельштейн, Н.А. Овечкина, Э.З. Курмаев

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: greben@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 9 сентября 2002 г.)

Измерены величины отношения интегральных интенсивностей рентгеновских эмиссионных L_β - и L_α -линий в оксидах $3d$ -переходных металлов. Обнаружена немонотонная зависимость величины их отношения от порядкового номера $3d$ -элементов с резким подъемом в середине ряда. На основе одноэлектронной теории резонансного рентгеновского рассеяния в твердом теле получена простая формула, связывающая величину указанного отношения со спиновой поляризацией занятых и пустых d -состояний. Расчетные величины R качественно передают ход зависимостей измеренных отношений $I(L_\beta)/I(L_\alpha)$ от порядкового номера $3d$ -элементов. Таким образом, установлено, что существует зависимость отношения интегральных интенсивностей L_β - и L_α -линий от величины атомного магнитного момента. Все расчетные кривые R смещены к большим значениям по сравнению с $I(L_\beta)/I(L_\alpha)_{\text{exp}}$ вследствие неучета методических факторов, сопровождающих процесс рентгеновской эмиссии.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 02-02-16440, 02-02-16674, 00-15-96575 и 00-03-33049).

В соединениях переходных металлов наблюдается мультиплетное расщепление эмиссионных спектров на две линии: L_α и L_β (рис. 1). Первая линия происходит от радиационного перехода электрона из валентных $3d$ -состояний на внутренний $2p_{3/2}$, или иначе L_3 -уровень, а L_β -линия излучается при переходе $3d$ -электрона на $2p_{1/2}$ -уровень, или L_2 -уровень. Расщепление энергии состояний с полным моментом количества движения $j = l + s$, равным $1/2$ или $3/2$ (l — орбитальный момент, s — спин $2p$ -дырки), вызвано спин-орбитальным взаимодействием и лежит в интервале от 5 в Sc до 17 eV в Ni. Число состояний с различными проекциями полного момента определяется фактором $2j + 1$, следовательно, L_2 -подоболочка содержит два состояния, а L_3 -подоболочка — четыре состояния. В простой схеме вероятность возбуждения L_2 -уровня в 2 раза меньше, чем вероятность возбуждения L_3 -уровня, отсюда следует, что отношение интенсивностей эмиссионных линий L_β и L_α должно быть одинаковым для всех переходных элементов и равным статистическому значению $1/2$. Однако эксперименты дают совершенно иную картину: отношение интегральных интенсивностей линий зависит от сорта атома, и его величина изменяется в широких пределах от 0.2 до 0.7.

Аналогично проблема отношения интенсивности L_2 - и L_3 -линий изучалась в спектрах поглощения (см., например, [1]). Причиной отклонения величины отношения от его статистического значения $1/2$ является взаимодействие основной дырки с валентными электронами, которое частично разрушает спин-орбитальную связь или, на другом языке, смешивает состояния с полными моментами $j = 1/2$ и $3/2$, что приводит к пере-

распределению интенсивности между двумя главными линиями. Количественно данные интенсивности могут быть получены только в результате полного численного расчета свободного атома или атома, находящегося в кристаллическом поле. В таком многоэлектронном подходе довольно трудно установить основные физические причины, определяющие величину отношения интенсивностей.

Отношение интенсивностей L_β - и L_α -рентгеновской эмиссии в соединениях меди исследовалось в [2]. Величина его обычно меньше статистической из-за более сильного поглощения L_β , чем L_α -излучения в веществе (эффект самопоглощения), а также за счет меньшего времени жизни L_2 -дырки. Последнее определяется дополнительным каналом затухания, вызванным L_2L_3V -переходом Костера–Кронига [3,4]. В нем принимают участие валентные электроны и, следовательно, можно ожидать, что вероятность перехода зависит от типа химической связи.

Основные усилия исследователей были сосредоточены на выявлении тонких отличий в L_β - и L_α -эмиссии для различных соединений одного и того же переходного элемента и установления эмпирической корреляции величины отношения с валентностью в химических соединениях. У оксидов марганца отношение $I(L_\beta)/I(L_\alpha)$ уменьшается в ряду $\text{MnO}-\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$, т. е. с увеличением степени окисления ионов марганца [5,6]. В оксидах меди, наоборот, величина $I(L_\beta)/I(L_\alpha)$ возрастает при переходе от Cu_2O к CuO . Этот эффект использован в работах [7–11] для анализа химического состояния меди. Было показано, что возрастание степени ковалентности в купратах при одной и той же фор-

мальной валентности ионов меди ведет к уменьшению величины $I(L_\beta)/I(L_\alpha)$ [10].

Цель настоящей работы — выяснение общих закономерностей формирования L_β - и L_α -эмиссионных линий, поэтому исследуются спектры соединений элементов всего переходного ряда. Сопоставление полученных экспериментальных результатов для эмиссии с подобными результатами для поглощения [12,13] демонстрирует явное отличие в поведении спектров эмиссии и поглощения. Наибольшая величина отношения L_2/L_3 -поглощения наблюдается в начале переходного ряда, в атомах с малым числом $3d$ -электронов, в то время как максимум отношения L_β - и L_α -эмиссии приходится на атом марганца, расположенный в середине ряда и обладающий большим магнитным моментом; отношение спадает по мере продвижения к краям ряда. Это, по видимому, означает, что эмиссия формируется под действием некоторого дополнительного физического механизма, который не работает в процессе поглощения; причем этот механизм играет активную роль: он не понижает величину отношения $I(L_\beta)/I(L_\alpha)$, как упомянутые выше релаксационные механизмы (самопоглощение, переход Костера–Кронига), а, наоборот, увеличивает ее по сравнению со статистическим значением. Это механизм атомных магнитных моментов. Интенсивность поглощения для каждого из состояний, входящих в подгруппу, зависит от спиновой поляризации \bar{M} пустых $3d$ -состояний, в которые переходит электрон с внутреннего $2p_{j,m_j}$ состояния. Точно так же сечение эмиссии содержит вклад от спиновой поляризации $3d$ -электронов M . Однако суммирование по состояниям, составляющим энергетический уровень, вместе с усреднением по поляризации фотонов приводит к сокращению этого нечетного по M вклада в результирующий сигнал как для поглощения, так и для эмиссии. Это происходит, если эмиссионный переход рассматривается как обычно в отрыве от процесса возбуждения остальной дырки. На самом деле излучение фотона является лишь заключительным актом единого процесса резонансного рассеяния возбуждающих первичных фотонов или электронов с участием внутренних состояний. Такой подход приводит к объяснению ряда новых особенностей в спектрах эмиссии [14,15], которые невозможно описать в рамках схемы независимых актов поглощения и эмиссии. В данном случае будет показано, что процесс второго порядка приводит к явной зависимости интенсивности спектра эмиссии от величины атомного магнитного момента, поскольку сечение эмиссии зависит от произведения $M\bar{M}$. Этот четный вклад сохраняется при последующем суммировании по состояниям с разными проекциями механического момента m_j .

В работе дано количественное описание неупругого резонансного рентгеновского рассеяния в твердом теле, учитывающее угловую зависимость сечения процесса и его зависимость от поляризации возбуждающего излучения. Теоретические результаты могут быть использованы для постановки новых экспериментов по резо-

нансному рассеянию синхротронного излучения и для извлечения из них информации о локальных характеристиках соединений. Далее рассматриваются усредненные по углам выхода и по поляризации эмиссионные спектры и выводятся простые формулы для отношения интегральных интенсивностей L_β - и L_α -линий. Они используются для интерпретации экспериментальных данных, полученных в оксидах переходных металлов. Показано, что величина этого отношения связана с величиной атомных магнитных моментов.

1. Методика получения рентгеновских спектров

Все исследованные соединения, кроме Co_2O_3 и „ Ni_2O_3 “, были однофазными и близкими к стехиометрии за исключением FeO , который всегда содержит дефицит по металлу. В Co_2O_3 имеется примесь Co_3O_4 , а так называемый реактив „ Ni_2O_3 “ содержит на воздухе некоторое количество воды [16]. Образцы бинарных оксидов приготовлены методом твердофазного синтеза. Методика приготовления и характеристика этих образцов подробно описаны в работах [17–19]. Образцы FeO и CuFeO_2 представляли собой монокристаллы [20,21].

Рентгеновские эмиссионные $L_{\alpha,\beta}$ -спектры измерены на рентгеновском спектрометре РСМ-500 при электронном возбуждении. Рентгеновское излучение разлагалось в спектр с помощью дифракционной решетки, имеющей 600 штрихов на 1 мм и радиус кривизны 6 м. Для калибровки спектров использовались L_α -линии соответствующих металлов, энергии которых были взяты из работы [22]. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 4 keV при токе примерно 0.3 mA, что предохраняло материалы от разложения при воздействии на них электронного пучка. Рентгеновское излучение регистрировалось вторичным электронным умножителем открытого типа ВЭУ-6 с CsI-фотокатодом. Спектры были скорректированы с учетом эффективности детектора.

2. Рентгеновские эмиссионные L -спектры оксидов переходных металлов

На рис. 1, *a* приведены рентгеновские эмиссионные Mn $L_{\alpha,\beta}$ -спектры оксидов марганца MnO , Mn_2O_3 , $LiMnO_2$, $LaMnO_3$, Li_2MnO_3 , $SrMnO_3$, MnO_2 . На примере MnO показано выделение L_α - и L_β -составляющих. Рентгеновские эмиссионные Fe $L_{\alpha,\beta}$ -спектры оксидов FeO , $FeTiO_3$, Fe_2O_3 , $LiFeO_2$, $CuFeO_2$, $La_{0.85}Sr_{0.15}FeO_3$ и $SrFeO_3$ даны на рис. 1, *b*.

У оксидов марганца отношение $I(L_\beta)/I(L_\alpha)$ уменьшается с увеличением степени окисления ионов марганца (на рис. 1, *a* сверху вниз). В оксидах железа эффект менее яркий, хотя также наблюдается уменьшение от-

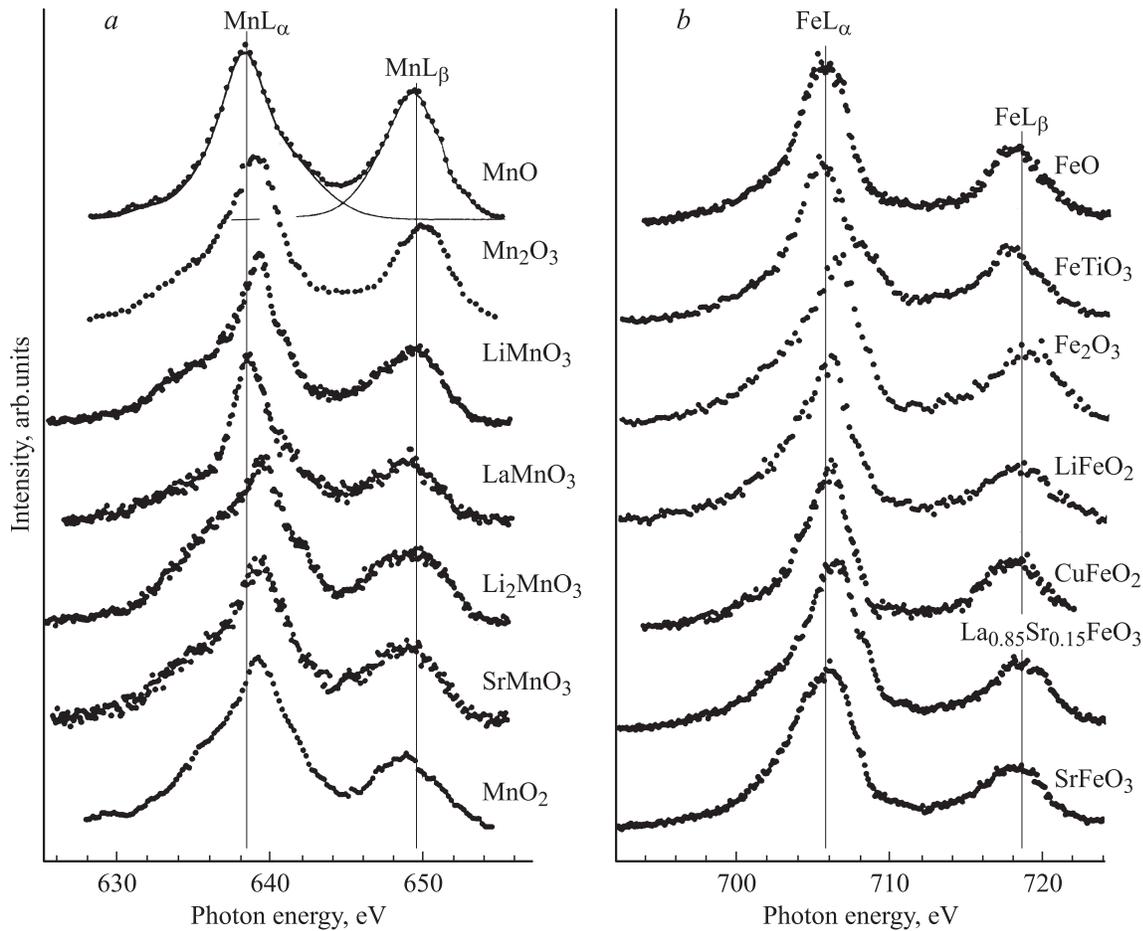


Рис. 1. *a* — Рентгеновские эмиссионные Mn $L_{\alpha,\beta}$ -спектры оксидов марганца MnO, Mn_2O_3 , $LiMnO_3$, $LaMnO_3$, $SrMnO_3$, MnO_2 . На примере MnO показано выделение L_{α} - и L_{β} -составляющих. *b* — Fe $L_{\alpha,\beta}$ -спектры оксидов железа FeO, $FeTiO_3$, Fe_2O_3 , $LiFeO_2$, $CuFeO_2$, $La_{0.85}Sr_{0.15}FeO_3$, $SrFeO_3$.

носительной интенсивности $I(L_{\beta})/I(L_{\alpha})$ с увеличением формальной валентности ионов железа в оксидах.

Сопоставление значений $I(L_{\beta})/I(L_{\alpha})$, полученных для одного образца при разных способах возбуждения спектров (фотонами и электронами), показало, что систематического различия между ними нет. Наблюдаемое расхождение не превышает среднюю погрешность каждого метода $\pm(0.03 - 0.04)$.

Для определения величины отношения $I(L_{\beta})/I(L_{\alpha})$ в TiO , Ti_2O_3 мы воспользовались спектрами, приведенными в работе [23], для V_2O_3 — в работе [24] и для Cr_2O_3 кроме оригинальных использовали данные [25].

3. Теоретический анализ

Запишем выражение для сечения процесса рассеяния монохроматического излучения, сопровождающегося эмиссией кванта с энергией $\hbar\omega'$ и вектором поляризации \mathbf{u}' в телесный угол $d\Omega'$ в направлении \mathbf{k}' , которая происходит в результате перехода электрона из занятого валентного состояния m' , обладающего энергией ε'_m , во

внутреннее состояние c с энергией E_c ,

$$\frac{d\sigma_c(\mathbf{k}', \mathbf{k})}{d\Omega'd(\hbar\omega')} = \alpha^2 \frac{\hbar^2 \omega'^3 \omega}{c^2} \sum_{m'm} \left| \frac{\langle c | \mathbf{u}' \mathbf{r}' | m' \rangle \langle m | \mathbf{u} \mathbf{r} | c \rangle}{E_c + \hbar\omega - \varepsilon_m - i\Gamma_c} \right|^2 \times \delta(\varepsilon_{m'} + \hbar\omega - \varepsilon_m - \hbar\omega'). \quad (1)$$

Здесь $\alpha = e^2/\hbar c$ — постоянная тонкой структуры, c — скорость света, \hbar — постоянная Планка, e — заряд электрона. Процесс начинается с возбуждения внутреннего состояния посредством дипольного перехода электрона в пустые состояния валентной полосы с квантовыми числами m и энергиями ε_m за счет поглощения фотона с энергией $\hbar\omega$ и вектором поляризации \mathbf{u} , распространяющегося в направлении \mathbf{k} . Мнимая часть энергии Γ_c задает ширину (затухание) дырки на внутреннем уровне. Матричные элементы переходов записаны в дипольном приближении.

Энергетическая схема процесса неупругого рассеяния представлена на рис. 2. Как видно из уравнения (1), в случае нормальной эмиссии процесса возбуждения внутренней дырки и собственно эмиссии разделяются.

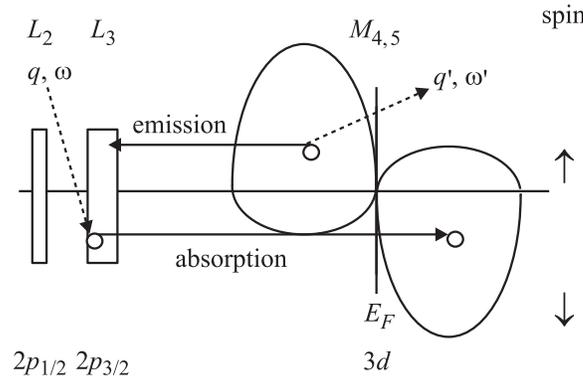


Рис. 2. Энергетическая схема неупругого рассеяния рентгеновских квантов ($q, \omega \rightarrow q', \omega'$) с участием внутренних $L_{2,3}$ и спин-поляризованных валентных $M_{4,5}$ состояний.

Используя соотношение

$$\left| \frac{1}{E_c + \hbar\omega - \varepsilon_m - i\Gamma_c} \right|^2 \cong \frac{\pi}{\Gamma_c} \delta(E_c + \hbar\omega - \varepsilon_m), \quad (2)$$

можно представить сечение процесса резонансного рассеяния на одном из внутренних уровней c в виде

$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega'd\varepsilon'} = \sigma_c(\varepsilon) \frac{d\gamma_c(\varepsilon')}{\Gamma_c d\Omega'd\varepsilon'}. \quad (3)$$

Здесь

$$\sigma_c(\varepsilon) = \alpha 4\pi^2 \hbar\omega \sum_m |\langle m | \mathbf{ur} | c \rangle|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon) \quad (4)$$

сечение возбуждения дырки на внутреннем уровне с переходом электрона в пустые валентные состояния с энергией $\varepsilon = \hbar\omega - |E_c|$.

Величина

$$\frac{d\gamma_c(\varepsilon')}{d\Omega'd\varepsilon'} = \frac{\alpha \hbar\omega'^3}{4\pi^2 c^2} \sum_m |\langle c | \mathbf{u}'\mathbf{r}' | m' \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{m'} - \varepsilon') \quad (5)$$

описывает вероятность радиационных переходов валентных электронов из состояний с энергией $\varepsilon' = \hbar\omega' - |E_c|$ на внутренний уровень. В формулах (4) и (5) энергию квантов можно заменить на энергию связи внутреннего уровня $\hbar\omega \cong \hbar\omega' \cong |E_c|$.

В атомах переходных элементов внутренние $2p$ -состояния расщеплены спин-орбитальным взаимодействием на две группы с полным моментом $j = l + s$, принимающим два значения $j = 1/2$ и $3/2$. Их угловые и спиновые функции определяются известными комбинациями сферических гармоник и спиновых функций [15]. Валентные состояния $|m\rangle = \Phi_{ik}^s(\mathbf{k}$ — волновой вектор, i — зонный индекс, s — спин) в твердом теле можно также разложить по сферическим гармоникам Y_{lm} , центрованным на возбужденном атоме

$$\Phi_{ik}^s(\mathbf{r}) = \sum_{lm} a_{lm,ik}^s R_{el,ik}(r) Y_{lm}^s(\mathbf{r}). \quad (6)$$

Здесь $R_{el,ik}(r)$ — радиальные части решения уравнения Шредингера с орбитальным моментом l и энергией

$\varepsilon = \varepsilon_{ik}^s$ внутри МТ-сферы. Коэффициенты разложения $a_{lm,ik}^s$ находятся в зонных расчетах.

Представляя скалярное произведение векторов в дипольных матричных элементах через сферические функции

$$\mathbf{ur} = \sum_{q=\pm 1,0} (-1)^1 u_{-q} r_q, \quad (7)$$

запишем квадрат амплитуды поглощения

$$\sum_m |\langle m | \mathbf{ur} | c \rangle|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon') = f_q^c(\varepsilon) u_{-q} u_{-q}^* \quad (8)$$

через функции

$$f_q^c(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{ik s} |\langle \Phi_{ik}^s | r_q | \Phi_c \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{ik}^s - \varepsilon). \quad (9)$$

Интегралы от угловых частей в (9) вычисляются явным образом. Квадраты коэффициентов $a_{lm,ik}^s$, просуммированные с δ -функцией от энергии, дают спиновые парциальные плотности электронных состояний (ПЭС)

$$g_{lm}^s(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{ik} |a_{bm,ik}^s|^2 \delta(\varepsilon_{ik}^s - \varepsilon). \quad (10)$$

Согласно дипольным правилам в случае рассеяния на $L_{2,3}$ -уровне можно ограничиться d -состояниями с орбитальным моментом $l = 2$, поэтому в дальнейшем будем опускать этот индекс. Функции $f_q^c(\varepsilon)$ выражаются через парциальные ПЭС $3d$ -состояний с орбитальными проекциями m и направлениями спина $s = \uparrow, \downarrow$. Например, для перехода электрона из состояния $c = 2p_{1/2,1/2}$ в $3d$ -полосу находим

$$f_q^c(\varepsilon) = (R^2/15) \begin{cases} 4g_2^\downarrow + g_1^\uparrow, & q = 1, \\ (2/3)g_0^\downarrow + g_1^\uparrow, & q = -1, \\ 2g_1^\downarrow + (4/3)g_0^\uparrow, & q = 0. \end{cases} \quad (11)$$

Квантовые числа орбитальных проекций $m = 0, \pm 1, \pm 2$ определяются дипольными правилами отбора, а их

вес — матричными элементами от угловых частей (коэффициентами Клебша–Гордона). Величина R обозначает радиальный матричный элемент $2p-3d$ дипольного перехода, который примем одинаковым для всех шести $2p$ -состояний.

В дальнейшем зависимостью парциальных ПЭС от проекции орбитального момента m на ось атома будем пренебрегать, сохраняя только их зависимость от спина. Это приближение отражает тот факт, что в валентной полосе основным является обменное взаимодействие электронов.

В результате сечение поглощения (на одном из внутренних уровней c) принимает вид

$$\sigma_c(\varepsilon) = \sigma_0 [S + P_3 D \cos \theta + (Q/2)((1+P_1)(3/2) \sin^2 \theta - 1)], \quad (12)$$

где $\sigma_0 = 4\pi^2 \alpha |E_c|$ — константа, а зависящие от плотности состояний величины

$$S = (1/3)(f_1 + f_{-1} + f_0), \quad D = (1/2)(f_1 - f_{-1}), \\ Q = (1/3)(2f_0 - f_1 - f_{-1}) \quad (13)$$

определяют вклад скалярного, дипольного и квадрупольного моментов атома. Компоненты вектора Стокса

$$P_3 = |u_-|^2 - |u_+|^2, \quad P_1 = u_- u_+^* + u_+ u_-^* \quad (14)$$

характеризуют соответственно степень круговой и линейной поляризации падающей электромагнитной волны.

Угол θ между направлением спиновой поляризации атома и направлением возбуждающего излучения определяет анизотропию сечения поглощения. В случае неполяризованного излучения (вектор Стокса $\mathbf{P} = 0$) угловая зависимость определяется малой величиной квадрупольного момента перехода Q

$$\sigma_c(\varepsilon) = \sigma_0 [S + (Q/2)((3/2) \sin^2 \theta - 1)]. \quad (15)$$

Для „магического“ угла $\theta = 55^\circ$ ($\sin^2 \theta = 2/3$) сечение (12) определяется только скалярной частью $\sigma_c(\varepsilon) = \sigma_0 S$. К такому же результату приводит полное усреднение по всем углам падения θ .

Аналогичные выражения получаются и для коэффициента эмиссии (5). Поскольку в экспериментах не регистрируется поляризация испущенных фотонов, необходимо провести суммирование по обеим их поляризациям. Кроме того, обычно наблюдение ведется под углом, близким к $\theta = 55^\circ$, при котором вклад квадрупольного перехода пренебрежимо мал, что позволяет записать вероятность эмиссии в виде

$$\frac{d\gamma_c}{\Gamma_c d\Omega' d\varepsilon} = \frac{\alpha E_c^3}{\Gamma_c 2\pi \hbar^2 c^2} S'_c(\varepsilon'), \\ S'_c(\varepsilon') = (1/3)(f'_1 + f'_{-1} + f'_0). \quad (16)$$

Штрих указывает на эмиссионные переходы электронов из заполненной части валентной полосы.

3.1. Интегральная интенсивность линий. Для одного внутреннего состояния сечение процесса нормальной эмиссии (3) задается произведением вероятностей поглощения и излучения. В экспериментах определяется суммарный сигнал от двух состояний ($m_j = \pm 1/2$) с полным моментом $j = 1/2$ и от четырех состояний ($m_j = \pm 1/2, \pm 3/2$) с моментом $j = 3/2$. Поскольку сумма произведений не сводится к произведению сумм, эмиссионный сигнал отнюдь не пропорционален спектру поглощения, а имеет более сложный вид. В дальнейшем будем рассматривать интегральные интенсивности эмиссионных линий L_β (переход $2p_{1/2} \leftrightarrow 3d$) и L_α (переход $2p_{3/2} \leftrightarrow 3d$), которые определяются интегралами по энергии от суммы выражений типа (3) по соответствующим внутренним состояниям $c = (j, m_j)$

$$I_j^e = \int d\varepsilon d\varepsilon' \sum_{m_j} \frac{d\sigma_{j,m_j}}{d\Omega' d\varepsilon'}. \quad (17)$$

Интегралы (10) по пустой, $\varepsilon > \varepsilon_F$, части плотности состояний $3d$ -полосы (10), входящей в функции $f_c^e(\varepsilon)$ (9), дают число свободных d -состояний \bar{N}_s (на один атом), а интегрирование по заполненной части ПЭС, $\varepsilon' < \varepsilon_F$, дает число d -электронов N_s со спиновыми проекциями $s = \uparrow, \downarrow$. Обозначая сумму и разность через $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ и $M = N_\uparrow - N_\downarrow$, и, аналогично, для пустых состояний $\bar{N} = \bar{N}_\uparrow + \bar{N}_\downarrow$ и $\bar{M} = \bar{N}_\uparrow - \bar{N}_\downarrow$, получим (в пренебрежении различием в заселенности состояний с разными орбитальными проекциями m) выражения для интегральных сечений L_β - и L_α -линий

$$I_\beta^e = 2I_{1/2}^{0e} [(N\bar{N} + (1/9)M\bar{M}) \\ - ((1/2)N\bar{M} + (1/6)M\bar{N})P_3 \cos \theta \\ - (1/45)M\bar{M}((1+P_1)(3/2) \sin^2 \theta - 1)], \quad (18)$$

$$I_\alpha^e = 4I_{3/2}^{0e} [(N\bar{N} + (5/9)M\bar{M}) \\ + ((1/4)N\bar{M} + (5/12)M\bar{N})P_3 \cos \theta \\ - (1/90)M\bar{M}((1+P_1)(3/2) \sin^2 \theta - 1)], \quad (19)$$

где

$$I_j^{0e} = \frac{a_0^2 E_{2p}^4}{m^2 c^4} \left(\frac{2}{90} \frac{R^2}{a_0^2} \right)^2 \frac{2\pi}{\Gamma_j}, \quad (20)$$

a_0 — радиус Бора, E_{2p} — энергия связи $2p$ -уровня, R — радиальный матричный элемент дипольного перехода, Γ_j — полуширина уровня $j = 1/2, 3/2$, а P_3 и P_1 — степени круговой и линейной поляризации возбуждающего излучения.

Для сравнения приведем выражения для интегральной интенсивности линий поглощения, полученные в таком же подходе,

$$I_{1/2}^a = 2I_0^a [\bar{N} - (1/2)\bar{M}P_3 \cos \theta], \quad (21)$$

$$I_{3/2}^a = 4I_0^a [\bar{N} - (1/4)\bar{M}P_3 \cos \theta], \quad (22)$$

$$I_0^a = a_0^2 4\pi^2 \alpha E_{2p} \left(\frac{2}{90} \frac{R^2}{a_0^2} \right). \quad (23)$$

Интегральная интенсивность линий поглощения определяется числом пустых спиновых $3d$ -состояний в полосе. В случае неполяризованного возбуждения ($\mathbf{P} = 0$), или даже линейно поляризованного, она не зависит от магнитного момента атома. Эмиссионные линии задаются суммой произведений числа заполненных и пустых состояний в полосе. И даже для неполяризованного возбуждения (или при усреднении по всем углам падения) интенсивность эмиссии зависит от величины атомных магнитных моментов

$$I_\beta^e = 2I_{1/2}^{0e} [N\bar{N} + (1/9)M\bar{M}], \quad (24)$$

$$I_\alpha^e = 4I_{3/2}^{0e} [N\bar{N} + (5/9)M\bar{M}]. \quad (25)$$

Приведенные соотношения позволяют записать формулу для отношения интегральных интенсивностей $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$, или L_β - и L_α -линий,

$$\frac{I_\beta}{I_\alpha} = \frac{\Gamma_3}{2\Gamma_2} \frac{N\bar{N} + (1/9)M\bar{M}}{N\bar{N} + (5/9)M\bar{M}}, \quad (26)$$

где Γ_2 и Γ_3 — полуширина (затухание) соответствующего уровня, $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ — число d -электронов на возбужденном атоме, $M = N_\uparrow - N_\downarrow$ — его магнитный момент (в магнетонах Бора), $\bar{N} = \bar{N}_\uparrow + \bar{N}_\downarrow$ — число пустых состояний, а $\bar{M} = \bar{N}_\uparrow - \bar{N}_\downarrow$ — разность числа пустых состояний со спином вверх и вниз.

Оценка (26) вполне пригодна также для описания рентгеновской эмиссии, полученной электронным возбуждением, поскольку и в этом случае наиболее вероятен переход внутреннего $2p$ -электрона в валентные $3d$, а не более высокие nd -состояния, так как интенсивность кулоновского возбуждения обратно пропорциональна квадрату переданной энергии. В данном случае роль вектора поляризации играет переданный импульс высокоэнергетического электрона, который также (примерно) перпендикулярен направлению луча, как и вектор поляризации электромагнитной волны.

При выведении (26) не учитывалось влияние эффекта самопоглощения на интенсивность L_β -линии, а расчет величины Γ_2 требует знания механизма перехода $K-K$ в твердом теле. Эти процессы рассматриваются в работах [26–28], но в настоящее время остаются дискуссионными. Предполагая, что упомянутые факторы слабо меняются вдоль $3d$ -периода, мы исключили их из рассмотрения и для анализа зависимости отношения интенсивностей L_β - и L_α -линий от спиновой поляризации занятых и пустых d -состояний использовали (26) в упрощенной форме

$$R = (1/2) \frac{N\bar{N} + (1/9)M\bar{M}}{N\bar{N} + (5/9)M\bar{M}}. \quad (27)$$

Оценки R *a priori* являются завышенными по указанным причинам, но зависимость R от порядкового номера d -элементов, как видно, хорошо передает экспериментальную зависимость $I(L_\beta)/I(L_\alpha)$.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Рассмотрим ряд монооксидов переходных элементов. В табл. 1 приведены измеренные значения отношения интенсивностей линий L_β/L_α , а также величины магнитных моментов атомов по данным нейтронографии [29–35].

На примере монооксида железа FeO будет показано, как вычисляется соотношение интенсивностей спектральных линий. Атом железа отдает два s -электрона атому кислорода, и у него остается шесть электронов d -типа, значит $N = 6$, а число пустых состояний $\bar{N} = 10 - 6 = 4$. Экспериментальное значение магнитного момента равно 3.36 магнетонах Бора. Таким образом, разность числа пустых состояний со спином вверх и вниз равна $\bar{M} = \bar{N}_\uparrow - \bar{N}_\downarrow = (5 - N_\uparrow) - (5 - N_\downarrow) = -M = -3.36$ и их произведение равно $M\bar{M} = -M^2$. Подстановка указанных значений в равенство (27) дает величину отношения $R = 0.65$.

Полученные таким способом результаты представлены на рис. 3, *a* вместе с экспериментально измеренными отношениями интегральных интенсивностей линий для монооксидов $3d$ -металлов и соединения FeTiO₃. Как видно, оценка (27) правильно передает общий характер изменения данной величины вдоль всего ряда двухвалентных ионов переходных элементов. Максимальное значение отношения наблюдается для соединения MnO, обладающего наибольшим магнитным моментом. Экспериментальная кривая на рис. 3 идет ниже теоретической по уже обсуждавшимся причинам.

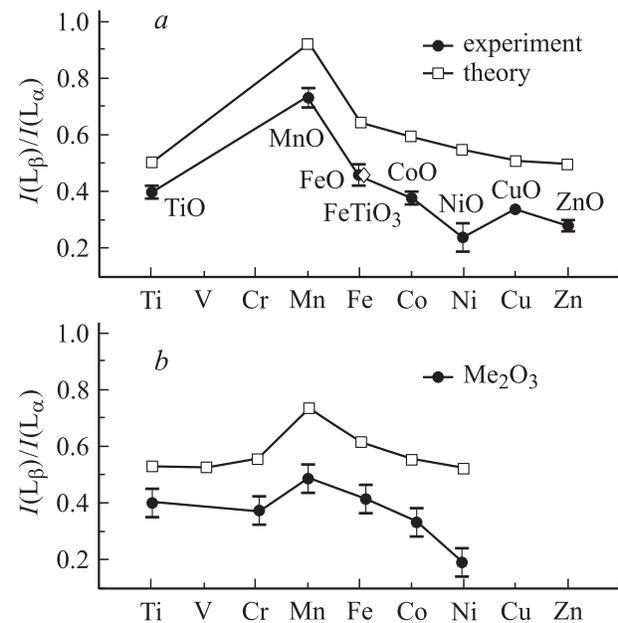


Рис. 3. Относительные интегральные интенсивности $I(L_\beta)/I(L_\alpha)$ для двухвалентных оксидов переходных металлов (*a*) и для трехвалентных соединений Me_2O_3 (*b*). Вертикальные отрезки показывают экспериментальную точность определения величины.

Таблица 1. Отношение интегральных интенсивностей в монооксидах переходных металлов: экспериментальное $I(L_\beta)/I(L_\alpha)$ и рассчитанное по формуле (27) R ; величина m^{exp} — экспериментальное значение атомного магнитного момента

Соединение	TiO	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO
$I(L_\beta)/I(L_\alpha)$	0.40	0.73	0.46	0.38	0.24	0.34	0.28
$M = m^{\text{exp}}, \mu_B$	0.51 [29]	4.79 [30]	3.36 [31]	3.35* [32]	1.77 [33]	0.65 [34]	0
R	0.5	0.92	0.65	0.59	0.55	0.5	0.5

* С учетом вычета орбитального вклада $2.6 \mu_B$ [35].

Таблица 2. Отношение интегральных интенсивностей в полупрозрачных оксидах переходных металлов: экспериментальное $I(L_\beta)/I(L_\alpha)$ и рассчитанное по формуле (27) R ; величина m^{exp} — экспериментальное значение атомного магнитного момента, $N \uparrow N \downarrow$ — спиновые конфигурации электронов на атом + d -электрон в химической связи в моменты поглощения и эмиссии

Соединение	Ti ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃
$I(L_\beta)/I(L_\alpha)$	0.40		0.37	0.48	0.41	0.34	0.19
m^{exp}, μ_B		2.0* [36]	2.76* [36]	4.0* [36]	4.64 [37]	1.4* [36]	
$N \uparrow N \downarrow$ + связь:							
поглощение	1 \uparrow + 1 \uparrow	1.5 \uparrow 0.5 \downarrow + 1 \uparrow	2.5 \uparrow 0.5 \downarrow + 1 \uparrow	4 \uparrow + 1 \uparrow	4 \uparrow 1 \downarrow + 1 \uparrow	4 \uparrow 2 \downarrow + 1 \uparrow	4 \uparrow 3 \downarrow + 1 \uparrow
эмиссия	2 \uparrow	2.5 \uparrow 0.5 \downarrow	3.5 \uparrow 0.5 \downarrow	5 \uparrow	5 \uparrow 1 \downarrow	5 \uparrow 2 \downarrow	5 \uparrow 3 \downarrow
R	0.53	0.52	0.55	0.74	0.61	0.55	0.52

* Атомный момент определен по величине эффективного момента в законе Кюри–Вейсса.

Особенностью трехвалентных соединений Me_2O_3 является непосредственное участие d -электрона в химической связи. В табл. 2 приведены измеренные значения отношения интенсивностей L_β - и L_α -линий, экспериментальные величины магнитных моментов атомов [36,37], рассчитанное по формуле (27) отношение интенсивностей, а также электронные конфигурации атомов на моменты возбуждения и эмиссии, использованные в расчете. Величины атомных магнитных моментов M , отмеченные звездочкой, получены из эффективных моментов $M_{\text{эф}}$, извлекаемых из измерений температурной зависимости парамагнитной восприимчивости по формуле $M(M+2) = M_{\text{эф}}^2$.

В соединении Mn_2O_3 величина магнитного момента составляет четыре магнетона Бора. Пятый d -электрон со спином \uparrow участвует в связи с кислородом. Данное обстоятельство отмечено в третьей строке таблицы как сумма $4 \uparrow + 1 \uparrow$. Таким образом, на стадии поглощения получаем $\bar{M} = -4$ и $\bar{N} = 10 - 4 = 6$. К моменту эмиссии d -электрон из связи переходит на атом металла, экранируя рентгеновскую дырку, в итоге получается состояние $5 \uparrow$ со значениями $M = 5$ и $N = 5$. Подстановка этих величин в формулу (27) приводит к значению отношения $R = 0.74$.

Согласно нейтронным данным, в соединении Fe_2O_3 основное состояние имеет магнитный момент $m = 4.64 \mu_B$. Представляется, что описанное состояние не очень устойчиво, во всяком случае, при возникновении рентгеновской дырки на внутреннем уровне атом может переходить в состояние типа $4 \uparrow 1 \downarrow$ (плюс один электрон \uparrow в связи). В этом случае интересующие нас величины принимают следующие значения: $\bar{M} = -3$ и $\bar{N} = 5$. Аналогично для кобальта и никеля брались указанные в таблице конфигурации $4 \uparrow 2 \downarrow$ и $4 \uparrow 3$.

Рассчитанные и экспериментальные значения величины отношения интегральных интенсивностей линий показаны на рис. 3, *b*. Снова наибольшая величина отношения L_β - и L_α -линий достигается в середине переходного ряда, на атомах с большими магнитными моментами. Из формулы (27) следует, что магнитное влияние становится не очень существенным для атомов с магнитными моментами, меньшими двух магнетонов Бора на атом. В таких веществах относительная интенсивность линий определяется другими механизмами, контролирующими, прежде всего, время жизни дырки на L_2 -уровне [28].

Таким образом, анализ спектров на основе предложенного подхода приводит к выводу, что в соединениях с участием d -электрона в химической связи для эмиссионных процессов становятся существенными эффекты, связанные с образованием рентгеновской дырки на внутреннем уровне. Они включают как переворот спина, так и зарядовый переход d -электрона из связи на возбужденный атом, а для тяжелых $3d$ -элементов еще и переворот одного спина.

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования показывают, что магнитные моменты атомов непосредственно влияют на интенсивности L_β - и L_α -линий. В атомах с большими моментами магнитный механизм является основным. Именно он обуславливает аномально большое отношение L_β - и L_α -линий в ряде соединений переходных элементов. Теоретические оценки показывают, что магнитное влияние на эмиссионные спектры должно особенно отчетливо проявляться в экспериментах по зависимости флюоресценции от угла падения и поляризации возбуждающего синхротронного излучения.

Список литературы

- [1] B.T. Thole, G. van der Laan. Phys. Rev. B **38**, 3, 3158 (1988).
- [2] J. Kawai, K. Maeda, K. Nakajima, Y. Goshi. Phys. Rev. B **52**, 6129 (1995).
- [3] E.J. McGuire. Phys. Rev. A **5**, 1043 (1972).
- [4] J.C. Fuggle, S.F. Alvarado. Phys. Rev. A **22**, 1615 (1980).
- [5] В.Р. Галахов, Э.З. Курмаев, В.М. Черкашенко. Изв. АН СССР. Сер. физ. **49**, 1513 (1985).
- [6] E.Z. Kurmaev, A. Moewes, V.R. Galakhov, D.L. Ederer, T. Kobayashi. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **168**, 395 (2000).
- [7] J. Ribble. Phys. Stat. Sol. **A6**, 2, 473 (1971).
- [8] R.C.C. Perera, B.L. Henke, P.J. Batson, J.A. Kerner, D.J. Berkeland. Physique, Coll. **C9**, 1185 (1987).
- [9] M. Fujinami, H. Hamada, Y. Hashiguchi, T. Ohtsubo. Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 11, L1959 (1989).
- [10] S.M. Butorin, V.R. Galakhov, E.Z. Kurmaev, V.I. Glazyrina. Sol. State Commun. **81**, 12, 1003 (1992).
- [11] J. Kawai, J. Nakajima, Y. Gohsji. Spectrochimica Acta **48 B**, 10, 1281 (1993).
- [12] R.D. Leapman, L.A. Grunes, P.L. Fejes. Phys. Rev. B **26**, 614 (1982).
- [13] C.N.R. Rao, J.M. Thomas, B.G. Williams, T.G. Sparrow. J. Phys. Chem. **88**, 57 69 (1984).
- [14] M.V. Yablonskikh, V.I. Grebennikov, Yu.M. Yarmoshenko, E.Z. Kurmaev, S.M. Butorin, L.-C. Duda, C.Säthe, T. Käambre, M. Magnuson, J. Nordgren, S. Plogmann, M. Neumann. Sol. State Commun. **117**, 79 (2001).
- [15] M.V. Yablonskikh, Yu.M. Yarmoshenko, V.I. Grebennikov, E.Z. Kurmaev, S.M. Butorin, L.-C. Duda, J. Nordgren, S. Plogmann, M. Neumann. Phys. Rev. B **63**, 23, 235 117 (2001).
- [16] Н.Г. Ключников. Руководство по неорганическому синтезу. Химия, М. (1965).
- [17] V.R. Galakhov, E.Z. Kurmaev, St. Uhlenbrock, M. Neumann, D.G. Kellerman, V.S. Gorshkov. Sol. State Commun. **95**, 6, 347 (1995).
- [18] V.R. Galakhov, E.Z. Kurmaev, St. Uhlenbrock, M. Neumann, D.G. Kellerman, V.S. Gorshkov. Sol. State. Commun. **99**, 4, 221 (1996).
- [19] Д.Г. Келлерман, В.С. Горшков, В.Г. Зубков, В.А. Переляев, В.Р. Галахов, Э.З. Курмаев, С. Уленброк, М. Нойманн. ЖНХ **42**, 6, 1012 (1997).
- [20] T.R. Zhao, M. Hasegawa, M. Koike, H. Takei. J. Crystal Growth **148**, 189 (1995).
- [21] V.R. Galakhov, A.I. Poteryaev, E.Z. Kurmaev, V.I. Anisimov, St. Bartkowski, M. Neumann, Z.W. Lu, B.M. Klein, T.R. Zhao. Phys. Rev. B **56**, 8, 4584 (1997).
- [22] J.A. Bearden. Rev. Mod. Phys. **39**, 1 (1967).
- [23] D.W. Fischer, W.L. Baun. J. Appl. Phys. **39**, 4757 (1968).
- [24] D.W. Fischer, W.L. Baun. J. Appl. Phys. **40**, 4151 (1969).
- [25] D.W. Fischer, W.L. Baun. Chem. Solid. **32**, 2455 (1971).
- [26] В.И. Гребенников. Физика металлов и металловедение **89**, 5, 5 (2000).
- [27] M.O. Krause. J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 2, 307 (1979).
- [28] J. Kawai. Rigaku Journal **18**, 1, 1 (2001).
- [29] P.K. Khowash, D.E. Ellis. J. Appl. Phys. **65**, 4815 (1989).
- [30] B.E.F. Fender, A.J. Jacobson, F.A. Wegwood. J. Chem. Phys. **48**, 990 (1968).
- [31] P. Wei, Z.Q. Qi. Phys. Rev. B **49**, 16, 10864 (1994).
- [32] D.C. Kahn, R.A. Ericson. Phys. Rev. B **1**, 2243 (1970).
- [33] O.K. Andersen, O. Jepsen. Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
- [34] J.B. Forsyth, P.J. Brown, B.M. Wanklyn. J. Phys. **C21**, 2917 (1988).
- [35] I.V. Soliviyev, A.I. Liechtenstein, K. Terakura. Phys. Rev. Lett. **80**, 5758 (1998).
- [36] J.B. Goodenough. Progress in Sol. Stat. Chem. **5**, 145 (1971).
- [37] J.M.D. Coey, G.A. Sawatzky. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **4**, 2386 (1971).