

05,12

## Проявление низкоразмерного магнетизма в $K\alpha$ -спектрах С, N, O карбонатов и нитратов, полученных при рентгеноспектральном микрозондовом анализе (РСМА)

© И.М. Куликова, О.А. Набелкин, В.А. Иванов, И.А. Филенко

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов,  
Москва, Россия

E-mail: imkulikova@gmail.com, mulderfw@yandex.ru

Поступила в Редакцию 25 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 17 мая 2021 г.

Принята к публикации 18 мая 2021 г.

Зарегистрированы первичные  $SK\alpha$ -,  $NK\alpha$ - и  $OK\alpha$ -спектры монокристаллов карбонатов, нитритов и нитратов с помощью метода рентгеноспектрального микрозондового анализа (РСМА). Сдвиг и ширину  $K\alpha$ -линий использовали для установления закономерностей изменений зарядовой и спиновой плотности на излучающем атоме в низкоразмерных магнетиках. Метод позволил экспериментально получить представления о наличии косвенного обменного взаимодействия в исследованных образцах монокристаллах (в том числе микронных размеров) при комнатной температуре. В спектрах азота в нитратах и нитрите в полосе проводимости выявлена структура резонансных уровней (плазмонов).

**Ключевые слова:**  $K\alpha$ -спектры углерода, азота, кислорода, карбонаты, нитраты, нитриты, спиновая плотность, зарядовая плотность, суперобмен, рентгеноспектральный микрозондовый анализ.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51397.274

### 1. Введение

Низкоразмерные магнетики являются объектами усиленного экспериментального и теоретического изучения [1–4]. В таких системах спины магнитных ионов взаимодействуют преимущественно вдоль одного или двух направлений по отношению к кристаллографическим осям и существенно слабее в других. Данная работа посвящена изучению явлений с проявлением низкоразмерного магнетизма в карбонатах переходных металлов и нитрате натрия. Нитраты и, особенно, карбонаты проявляют большую склонность к образованию соединений с протяженной структурой. Магнитные ионы в этих соединениях взаимодействуют между собой через карбонатные  $\text{CO}_3^{2-}$  или нитратные  $\text{NO}_3^-$  анионы (косвенное обменное взаимодействие).

Мы сообщаем результаты о магнитных свойствах исследованных образцов монокристаллов (минералов и синтетических соединений), полученные с помощью рентгеноспектрального микрозондового анализа (РСМА) при исследовании закономерности изменения зарядовой и спиновой электронной плотности атомов С, N, O, излучающих первичные  $K\alpha$ -спектры.  $K\alpha$ -спектры атомов С, N, O возникают при переходе исследуемого атома из начального состояния с вакансией в  $1s$ -уровне в конечное состояние с вакансией в  $2p$ -уровне валентной полосы. Наличие рентгеновской вакансии — это сильное локальное возмущение. Поэтому  $K\alpha$ -линия несет информацию об электронной структуре излучающего атома, который в „ $Z + 1$ -приближении“ эквивалентен примеси, находящейся в центре кластера, и о влиянии на ее атомов ближайших одной или двух координационных сфер.

При комнатных температурах на близких расстояниях в пределах кластеров магнитный порядок сохраняется за счет обменных сил, хотя в кристалле общий магнитный порядок разрушается. Зарядовая и спиновая плотность такого атома зависит как от величины „мгновенной“ (средней по состояниям системы) ориентации спинов атомов ближайшего окружения, так и от плотности состояний в зоне проводимости. В окрестности подобной „примеси“ может образоваться резонансный уровень, заполняемый при экранировании потенциала внутренней вакансии электронами зоны проводимости. Время жизни состояний с внутренней вакансией в  $K\alpha$ -спектрах ( $\sim 1$  fs) мало по сравнению с теоретическим пределом для времени спиновой переориентации (2 ps [5]). В этом заключено преимущество рентгеновской спектроскопии перед резонансными методами, с помощью которых из-за большого периода прецессии ядерного спина ( $\sim 10$  ns) удается исследовать только среднее по времени значение спина электронов. Существенным преимуществом анализа с помощью метода РСМА является локальность излучающей поверхности, позволяющая изучать монокристаллы микронных размеров.

Ранее в некоторых ромбоэдрических антиферромагнетиках ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$  и др.) была обнаружена аномальная зависимость магнитной восприимчивости от магнитного поля [6–8]; теоретическое объяснение аномалии было дано Дзялошинским [9]. А именно, при установлении вдоль тригональной оси антиферромагнитного упорядочения у ряда магнитных структур, в которых все магнитные ионы в элементарной ячейке занимают кристаллографически эквивалентные позиции, возникает слабый ферромагнитный момент, направленный

перпендикулярно к тригональной оси [6,7]. Известно, что слабый ферромагнетизм антиферромагнетиков, при котором устанавливается неколлинеарное упорядочение спинов, является весьма распространенным явлением.

Структура исследованных карбонатов — минералов группы кальцита (кальцит  $\text{CaCO}_3$ , родохрозит  $\text{MnCO}_3$ , сферокобальтит  $\text{CoCO}_3$ ) относится к ромбоэдрической сингонии  $C\bar{3}m$ . Каждая группа  $\text{CO}_3$  состоит из трех атомов кислорода, образующих равносторонний треугольник, в центре которого расположен атом углерода. Расстояния между атомами кислорода в треугольнике составляют около 2.3 Å. Все группы  $\text{CO}_3$  лежат в плоскостях, перпендикулярных тройной оси  $c$  [10]. В минералах группы кальцита атомы металла находятся в вершинах ячейки и в ее центре, две группы  $\text{CO}_3$ , связанные одна с другой центром инверсии, расположены на центральной тройной оси.

Кутнагорит  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$  относится к группе доломита, которую представляют двойные углекислые соли  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Mn}$ . Кристаллизуются эти минералы в ромбоэдрическом виде симметрии тригональной сингонии  $C\bar{3}$ . Структура кутнагорита аналогична структуре кальцита, но вдоль каждой из тройных осей атомы  $\text{Ca}$  через один заменены атомами  $\text{Mn}$ . В доломите  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  наличие двух различных катионов приводит к превращению плоского карбонат-иона в пирамидальный с высотой 0.018 Å и развороту его на  $6.35^\circ$  относительно оси третьего порядка [11].

Нитрат натрия  $\text{NaNO}_3$  кристаллизуется в виде симметрии тригональной сингонии. В  $\text{NO}_3$ -группе три атома  $\text{O}$  располагаются в вершинах треугольника с короткими расстояниями  $\text{O}-\text{O}$  ( $\approx 2.17$  Å) и с ионом  $\text{N}^{5+}$  в центре, лежащем с ними в одной плоскости. Кристаллические состояния нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $\beta$ -ромбическая (бипирамидальная) в диапазоне температур от  $-16.8$  до  $32.3^\circ\text{C}$  и  $\alpha$ -ромбическая (моноклинная) в диапазоне от  $32.3$  до  $84.2^\circ\text{C}$ .

Определение химического состава исследуемых монокристаллов провели методом РСМА. В минералах группы кальцита содержания изоморфных примесей  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  не превышали 0.04% wt и только в сферокобальтите содержание  $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Ni}$  составило, соответственно, 0.08, 0.10 и 0.15% wt. В кутнагорите установили наличие примеси  $\text{Fe}$  и  $\text{Ni}$  в количестве 0.18 и 0.24% wt, соответственно. В исследованных синтетических монокристаллах нитратов и нитрите примесных элементов не обнаружено.

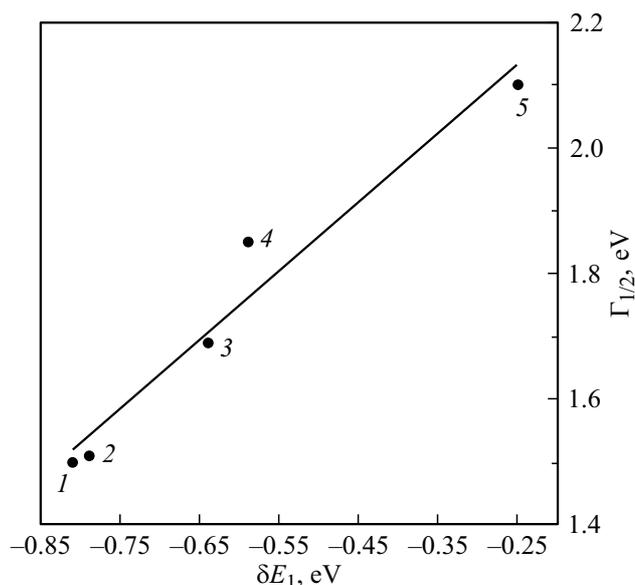
В ряде ромбоэдрических антиферромагнетиков вдоль тригональной оси  $c$  кристалла наблюдалась [3,6] нормальная зависимость намагниченности от величины магнитного поля. В то же время, в плоскости, перпендикулярной этой оси, при температурах ниже  $T_c = 31.5$  К для  $\text{MnCO}_3$  и  $T_c = 17.5$  К для  $\text{CoCO}_3$  магнитная восприимчивость резко возрастает и сильно зависит от напряженности поля. Острый максимум восприимчивости  $\chi_\perp$  наблюдали в  $\text{CoCO}_3$ . Величина спонтанного ферромагнитного момента составляла небольшую долю (от 0.1

до 10%) номинального момента. Наблюдаемая аномалия объясняется тем, что ниже  $T_c$  магнитные моменты двух магнитных ионов ориентируются не строго антипараллельно, а повернуты относительно друг друга на небольшой угол  $\varphi$  (например,  $\varphi = 5^\circ$  для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [8]; наибольшим значением угла  $\varphi \approx 7^\circ$  обладает  $\text{CoCO}_3$  [3,6,7]). В ряду кристаллографически изоморфных карбонатов с ионами  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  первые три обладают аномальными свойствами, в то время как  $\text{FeCO}_3$  ведет себя как обычный антиферромагнетик.

Цепочка косвенных обменных взаимодействий в магнитных диэлектриках с участием валентных оболочек немагнитных атомов (суперобмен) [7] может включать и более одного промежуточного иона. В металлах и сплавах косвенное магнитное взаимодействие может осуществляться через коллективизированные электроны проводимости (например, по  $K\alpha_1$ -линии титана в сплавах с ниобием, ванадием и молибденом установлен вклад в спиновую плотность на атоме  $\text{Ti}$  электронов полосы проводимости [12]). Это косвенное обменное взаимодействие может иметь дальнедействующий характер [7,13]. Во многих твердых телах магнитные ионы расположены достаточно далеко друг от друга, из-за чего непосредственное обменное взаимодействие между электронами магнитных атомов слабое.

## 2. Рентгеноспектральный метод

Известно, что сдвиг центра тяжести  $K\alpha$ -линии ( $\delta E_{c.g.}$ ) отражает изменение величины зарядовой плотности. Уширение  $K\alpha$ -линии ( $\Gamma_{1/2}$ ) диамагнитных ионов в значительной степени связано с проявлением мультиплетной структуры  $2p$ -уровня, возникающей за счет косвенного обменного взаимодействия (сверхобмен) с парамагнитными ионами. Например, титанаты со структурой ильменита  $\text{MTiO}_3$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) обладают антиферромагнитными свойствами, которые индуцируют появление слабого ферромагнетизма [14]. Структура ильменита (гексагональная пространственная группа  $R\bar{3}$ ) с катионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ , полностью упорядоченными вдоль оси  $c$ , близка к структуре гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ранее, в работе [15] установили, что параметры внутренней  $K\alpha_1$ -линии диамагнитного иона  $\text{Ti}^{4+}$  (вторичные спектры) в титанатах со структурой ильменита (рис. 1)  $\text{FeTiO}_3$  (ильменит) и  $\text{MnTiO}_3$  (пирофанит) занимают промежуточное положение между параметрами спектров диамагнитных гейкилита  $\text{MgTiO}_3$  (рутила  $\text{TiO}_2$ ) и парамагнитного  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{эф}}(\text{Ti}^{3+}) = 1.8 \mu_B$  [13]). Это свидетельствует о наличии в  $\text{FeTiO}_3$  и  $\text{MnTiO}_3$  спиновой плотности на титане за счет косвенного обменного взаимодействия через  $2p$ -орбитали кислорода с магнитными ионами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , находящимися во второй координационной сфере. Долю неспаренной спиновой плотности на титане в  $\text{FeTiO}_3$  и  $\text{MnTiO}_3$  оценили как 0.33 и 0.24, соответственно [15].



**Рис. 1.** Изменения ширины  $\Gamma_{1/2}$  и сдвига  $\delta E_1$   $K\alpha_1$ -линии Ti (относительно чистого металла Ti) в соединениях  $MgTiO_3$  (1),  $TiO_2$  (2),  $MnTiO_3$  (3),  $FeTiO_3$  (4) и  $Ti_2O_3$  (5) [15]. Точность определения параметров  $\pm 0.02$  eV [12].

В работе [16] рентгеновские эмиссионные  $OK\alpha$ -спектры были использованы для получения информации о характере электронных взаимодействий атомов кислорода нитроксильной и нитронной групп: о величине зарядовой и спиновой плотности валентной полосы.

### 3. Экспериментальная часть

Приведенные ниже аналитические и технические параметры анализа получены на микрондовом анализаторе „Camebax-microbeam“ (Франция) с кристаллом-анализатором ODPB ( $2d = 99.98 \text{ \AA}$ ), при ускоряющем напряжении 10 kV в режиме раstra [17]. Чтобы исключить образование на поверхности образцов электрического заряда, максимальный ток пучка электронов при измерении в режиме раstra  $20 \times 20 \mu m^2$  ограничивали величиной 50 nA, а при растре  $40 \times 40 \mu m^2$  величиной 120–150 nA. При использовании в качестве образцов сравнения N, O и C синтетических  $BN_{cub}$ ,  $Fe_2O_3$  и ультрадисперсных алмазов статического синтеза (с линейным размером 20–40  $\mu m$ ), они, а также и образцы минералов, были упакованы в шашку из эпоксидной смолы и отполированы. Монокристаллы нитрита и нитрата натрия, нитрата аммония с линейными размерами 3–5 mm, проявляющие в поле свободных электронов зонда сегнетоэлектрическую неустойчивость [18], крепили на двусторонний углеродный скотч; на поверхность кристаллов наносили тонкий токопроводящий слой антистатика (аэрозоль). Чтобы сбалансировать спонтанную поляризацию монокристаллов, ток пучка электронов выбирали конкретно для каждого образца в

**Таблица 1.** Энергии связи  $E_{1s}$  (в eV) в исследованных соединениях [19]

Соединение	N1s	O1s	C1s
$(NH_2)_2CO$	400.0	531.9	289.4
$NaNO_2$	404.0	532.9	–
$NaNO_3$	407.3	533.0	–
$(NH_4)NO_3$	402.0*, 407.4**	533.1	–
BN	398.2	–	–
$Fe_2O_3$	–	530.2	–
алмаз	–	–	285.0
$CaCO_3$	–	–	289.3

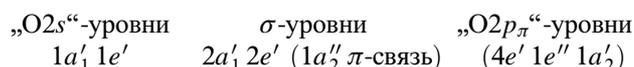
Примечание. \* Атом азота в ионе  $NH_4^+$ . \*\* Атом азота в ионе  $NO_3^-$ .

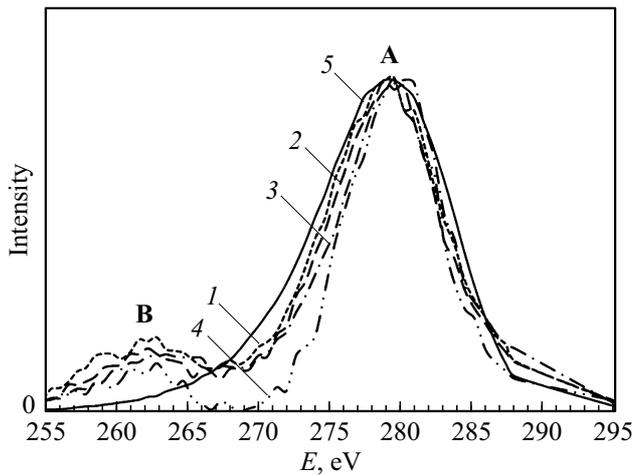
области линейного изменения интенсивности аналитических линий [17]. Для измерений выбрали размер раstra  $40 \times 40 \mu m^2$  с перемещением образца под пучком электронов в пределах площадки  $\approx 120 \times 120 \mu m^2$  под контролем отсутствия кратеров повреждения поверхности образцов в оптическом микроскопе (увеличение  $\times 500$ ). Все спектры — результат усреднения 3–4<sup>x</sup> экспериментальных спектрограмм, полученных в спектральном диапазоне, разбитом на равные участки (50–85 точек).

Спектр кислорода изучался во 2-ом порядке отражения от кристалла-анализатора. Энергия максимумов  $K\alpha$ -линий C, O, N используемых образцов сравнения — ультрадисперсных алмазов статического синтеза, гематита  $Fe_2O_3$  и  $BN_{cub}$ , — равна 279.5, 525.0 и 396.7 eV, соответственно. Величины энергии связи внутренних 1s-уровней атомов N, O, C, использованные для представления спектров различных элементов в единой энергетической шкале, в которой ноль соответствует уровню вакуума, приведены в табл. 1.

### 4. Результаты и их обсуждение

В исследуемых соединениях конечные состояния  $SK\alpha$ -,  $NK\alpha$ -,  $OK\alpha$ -спектров связаны с вакансией в 2p-уровне валентной полосы и поэтому спектры имеют большую ширину по сравнению с шириной внутренних  $K\alpha_1$ -линий 3d-элементов (например, в титанатах, ванадатах [12,15]). Валентная зона карбонатов и нитратов имеет преимущественно анионный характер; внутри анионных групп  $CO_3^{2-}$  и  $NO_3^-$  реализуется ковалентная связь, а между анионом и катионом связь в значительной степени ионная. Порядок следования уровней в анионах  $CO_3^{2-}$  и  $NO_3^-$  следующий [20]:



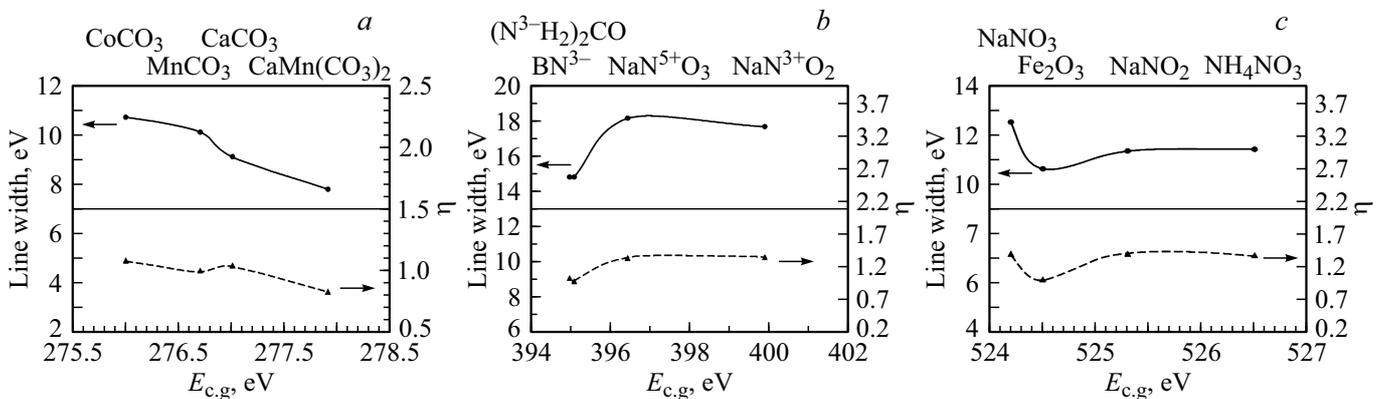


**Рис. 2.** К $\alpha$ -спектры углерода в образцах:  $\text{CoCO}_3$  (1),  $\text{MnCO}_3$  (2),  $\text{CaCO}_3$  (3),  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$  (4), алмаз (5). Спектры на рисунке нормированы по интенсивности.

В рамках теории функционала локальной электронной плотности вычислено [21,22], что в карбонатах (нитратах) валентная полоса образована гибридованными  $s$ - и  $p$ -состояниями атомов аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{NO}_3^-$ ). Самый верх валентной области образован полностью  $\text{O}2p$ -состояниями, в середине — зоны с наибольшей степенью гибридизации состояний С (N) и O, ниже расположены зоны  $\text{O}2s$ -орбиталей. В изоэлектронном ряду  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{NO}_3^-$  разности энергий валентных уровней увеличиваются, и, как следствие, значительно вырастает ширина К $\alpha$ -линии азота по сравнению с К $\alpha$ -линией углерода.

### 4.1. Карбонаты

На рис. 2 показаны СК $\alpha$ -линии (за вычетом фона) в различных карбонатах (спектры 1–4), полученные в настоящем исследовании: максимум А — уров-



**Рис. 3.** Сопоставление изменений ширины  $\Gamma_{1/2}$  СК $\alpha$  (a), НК $\alpha$  (b), ОК $\alpha$  (c) и параметра  $\eta$  при изменении центра тяжести  $E_{c.g.}$  линий в указанных на рисунке соединениях.

**Таблица 2.** Параметры К $\alpha$ -линий азота и кислорода:  $E_{c.g.}$  и  $\Gamma_{1/2}$  (в eV)

Соединение		O		N	
		$E_{c.g.}$	$\Gamma_{1/2}$	$E_{c.g.}$	$\Gamma_{1/2}$
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$		—	—	395.0	14.8
Образцы сравнения	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	524.5	10.5	—	—
	$\text{BN}_{\text{cub}}$	—	—	395.1	14.8
$\text{NaNO}_3$		524.2	12.5	396.5	18.1
$\text{NH}_4\text{NO}_3$		526.5	11.5	398.1	14.8

ни  $\pi + \sigma$ , максимум В — примесь  $\text{C}2p$ -состояний к  $\text{O}2s$ -орбиталям.

В табл. 2 представлены параметры спектров НК $\alpha$  и ОК $\alpha$  монокристаллов исследованных азотсодержащих соединений: энергетические положения центров тяжести  $E_{c.g.}$  и величины ширины К $\alpha$ -линий на половине высоты  $\Gamma_{1/2}$ .

Величину параметра  $\eta$ , характеризующую относительную интегральную интенсивность спектров  $2p$ -электронов атомов С, N, O, сопоставили с  $\Gamma_{1/2}$  в исследуемых соединениях (рис. 3). В методе РСМА параметр  $\eta$  определялся следующим образом:  $\eta = (S_x/I_x)/(S_{\text{ref}}/I_{\text{ref}})$ , где  $I_{\text{ref}}, I_x$  — интенсивность излучения (за вычетом фона) в максимуме аналитической линии в образце сравнения и в исследуемом образце, соответственно;  $S_{\text{ref}}, S_x$  — суммарная интенсивность К $\alpha$ -линии (за вычетом суммарного фона) по всем точкам измерения (50–85 точек). Из рис. 3 следует, что изменения величины  $\eta$  являются показателем соответствия расщепления уровней основной полосы и уровней всего спектра (коэффициенты корреляции для С, N и O равны, соответственно, 0,88, 0,98 и 0,74).

На рис. 4 представлен график изменения параметров СК $\alpha$ -линии в карбонатах  $\text{M}(\text{CO}_3)_x$ : сдвиг  $\delta E_{c.g.}$  центра

тяжести  $K\alpha$ -линий углерода относительно линии в алмазе и ширины  $\Gamma_{1/2}$ .

Характер изменения электронной структуры лигандов в этих соединениях позволил выделить следующие закономерности.

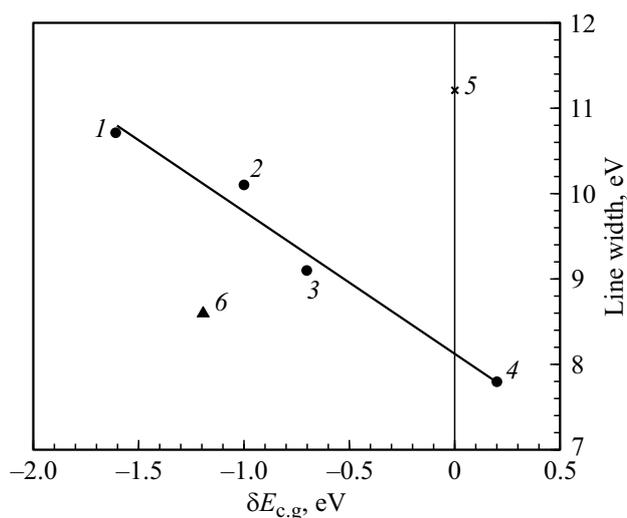
С ростом степени ионности связи углерода в кутнагорите  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$  относительно алмаза резко уменьшается расщепление полосы А с 11.2 до 7.8 eV, появляется примесь  $C2p$ -состояний к  $O2s$ -состояниям (максимум В на рис. 2) при практически неизменной энергии центра тяжести  $K\alpha$ -линии (рис. 4). (Энергия связи  $C1s$  приведена в табл. 1).

В ряду карбонатов  $M(\text{CO}_3)_x$ , где  $M = (\text{CaMn}) \rightarrow \text{CaMn} \rightarrow \text{Co}$  по изменениям парциальных вкладов в спектр углерода установлен рост электронного переноса между катионами  $M^{2+}$  и анионами  $\text{CO}_3^{2-}$ , а также внутри анионных групп между  $\pi$ - и  $\sigma$ -полосами (в область низкоэнергетичного склона полосы А) (рис. 2). В этом ряду карбонатов увеличивается примесь  $C2p$  к  $O2s$  (максимум В). Результат дополнительного переноса  $2p$  электронной плотности представлен на рис. 5 выделением в области  $\sigma$ -полосы и в области  $O2s$  дополнительной разностной интенсивности (полосы  $\alpha$  и  $\beta$ ) в спектрах  $\text{CoCO}_3$  по сравнению с  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ .

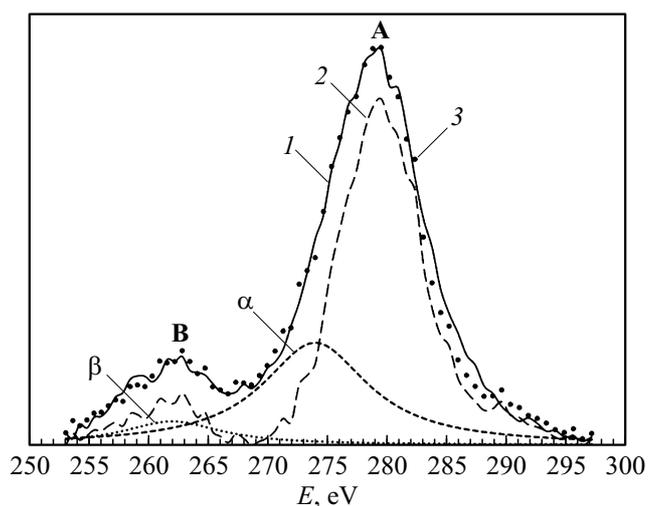
Известно [24], что в ряду катионов  $M^{2+}$  повышение переноса электронной плотности от катионов к атомам кислорода в анионах  $\text{CO}_3^{2-}$  уменьшает их способность оттягивать электроны от рассматриваемого атома углерода. Таким образом и появилась в исследуемых карбонатах дополнительная, по сравнению с  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ , электронная плотность углерода  $\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta$  (растет общая спаренная и неспаренная спиновая плотность). Вклад дополнительной интенсивности в спектр  $2p$ -состояний углерода (плотности  $\rho$ ) в  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{CoCO}_3$  составляет 29.3 и 34.5%, соответственно. Ростом  $\rho$  обусловлен отрицательный сдвиг центра тяжести  $K\alpha$ -линии углерода в карбонатах (рис. 4) относительно  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ .

В работе [21] из расчетов зонной структуры, плотности состояний карбонатов металлов установлено, что основным механизмом образования химической связи является электронный перенос между  $\pi$ - и  $\sigma$ -орбиталями кислорода в связевую C–O область и в области драми атомов.

Рост ширины линий углерода  $\Gamma_{1/2}$ , а также разностных полос  $\alpha, \beta$  (с 7.8 в  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$  до 10.7 и 10.1 eV в  $\text{CoCO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$ , соответственно) связан с проявлением мультиплетной структуры  $C2p$ -уровня, возникающей за счет сверхобмена атомов углерода с парамагнитными ионами  $M^{2+}$  через  $p$ -орбитали кислорода (растет перекрытие  $d$ -орбиталей ионов  $M^{2+}$  с  $p$ -орбиталями кислорода). Спиновая плотность  $\rho_s$  на атомах углерода, возникающая при сверхобмене за счет  $\sigma$ -связей атомов углерода с  $p$ -орбиталями кислорода,  $\propto \rho$  ( $\Gamma_{1/2} \propto \delta E_{c.g.}$  углерода см. на рис. 4).

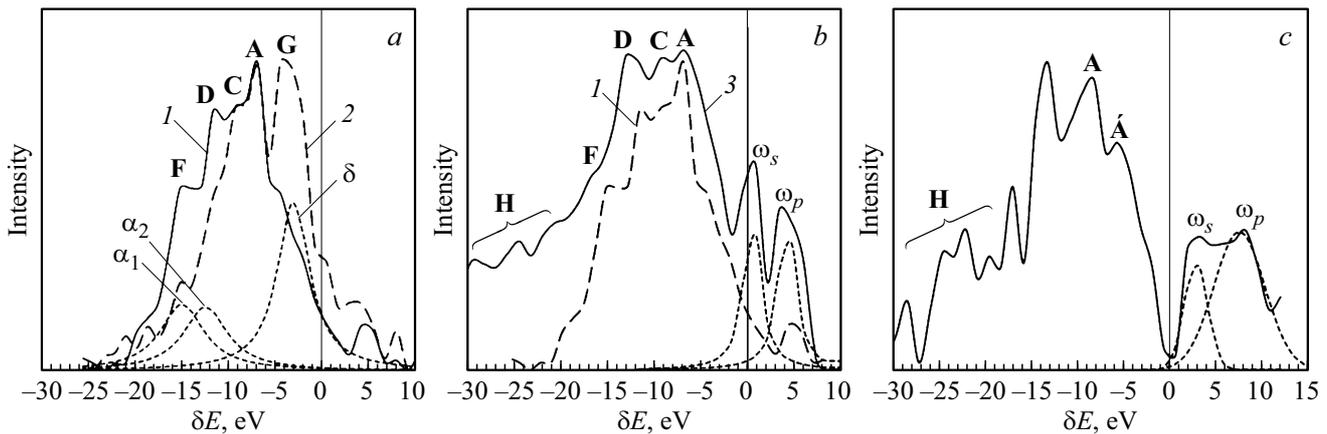


**Рис. 4.** Изменения параметров  $CK\alpha$ -спектров в соединениях  $\text{CoCO}_3$  (1),  $\text{MnCO}_3$  (2),  $\text{CaCO}_3$  (3),  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$  (4), алмазе (5) и карбамиде  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (6). Стандартное отклонение величин 0.3 eV.



**Рис. 5.**  $CK\alpha$  спектры  $\text{CoCO}_3$  (1) и  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$  (2). Суммарная интенсивность (3) линии  $CK\alpha$  в  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$  и интенсивности полос  $\alpha, \beta$  ( $\Gamma_{1/2}^{\alpha, \beta} = 10.8$  eV, форма — спектральное распределение Лоренца).

В структуре исследованных карбонатов парамагнитные ионы  $M^{2+}$  и анионы  $\text{CO}_3^{2-}$  расположены на одной прямой. В работе [1] было установлено, что магнитные взаимодействия (сила и тип ориентации магнитных моментов) и возможность их переориентации (переход антиферромагнетик  $\leftrightarrow$  ферромагнетик) определяются в значительной степени геометрическим расположением и размером промежуточных ионов в локальном пространстве между двумя магнитными ионами. Так, при большем радиусе катиона  $\text{Co}^{2+}$  по сравнению с  $\text{Mn}^{2+}$  расщепление полосы А в спектре углерода в  $\text{CoCO}_3$  больше, чем в  $\text{MnCO}_3$  (рис. 4), несмотря на эффектив-



**Рис. 6.**  $OK\alpha$  спектры  $NaNO_3$  (1),  $NH_4NO_3$  (2),  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\delta$  — разностные спектральные интенсивности в области максимумов F, D и G этих спектров (a);  $NK\alpha$  (3) и  $OK\alpha$  (1) в  $NaNO_3$  (b); линия  $NK\alpha$  в  $NH_4NO_3$  (c);  $\omega_s$  и  $\omega_p$  — поверхностный и объемный плазмоны (распределение Лоренца (b) и Гаусса (c)).

ные магнитные моменты  $\mu_{\text{eff}}$  ионов  $Co^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , равные, соответственно,  $4.8 \mu_B$  и  $5.9 \mu_B$  [13].

В работе [24] на основе анализа экспериментальных данных показано, что сдвиги энергии внутреннего уровня  $1s$ -электрона атома углерода в неорганических и органических соединениях могут быть представлены в виде аддитивной функции параметров, характеризующих связи атомов углерода с ближайшими атомами. Однако, как видно из рис. 4, в кунтагорите  $CaMn(CO_3)_2$  отсутствует аддитивность вкладов от Ca и Mn не только в спиновой плотности на атомах углерода, но и в электронной плотности. Это — результат разрушения магнитного порядка в цепочке атомов, связанных обменным взаимодействием, при замене в структуре доломита, по сравнению с кальцитом, атомов Ca через один атомами Mn вдоль каждой из трояных осей.

## 4.2. Нитраты

В работе [23] были исследованы некоторые особенности электронной структуры азотсодержащих соединений методом РСМА (параметры спектров O, N представлены в табл. 2).

По своему положению последняя полоса G в  $O2p$  спектре нитрата аммония  $NH_4NO_3$  (рис. 6, a), соответствующая электронной плотности, участвующей в  $\pi$ -связи, в  $NaNO_3$  резко уменьшается по интенсивности на величину  $\delta$ -полосы. При этом в области  $\sigma$ -полосы  $NaNO_3$  (максимумы D и F на рис. 6, a) появилась дополнительная электронная плотность кислорода  $\rho_{\alpha_1}$  и  $\rho_{\alpha_2}$  (расщепление  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  полос  $2.5 \text{ eV}$ , ширина каждой полосы в спектре  $5.8 \text{ eV}$ ). Суммарная интегральная интенсивность полос  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  равна интегральной интенсивности  $\delta$  полосы и составляет 26.6% от всего спектра  $NaNO_3$ . Ширины  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  полос больше, чем у  $\delta$  полосы, ширина которой  $4.2 \text{ eV}$ . Как следствие, ширина  $\Gamma_{1/2}$  линии  $OK\alpha$  в нитрате натрия увеличена на  $2.0 \text{ eV}$  по сравнению с гематитом  $Fe_2O_3$  и на  $1.0 \text{ eV}$  по сравнению

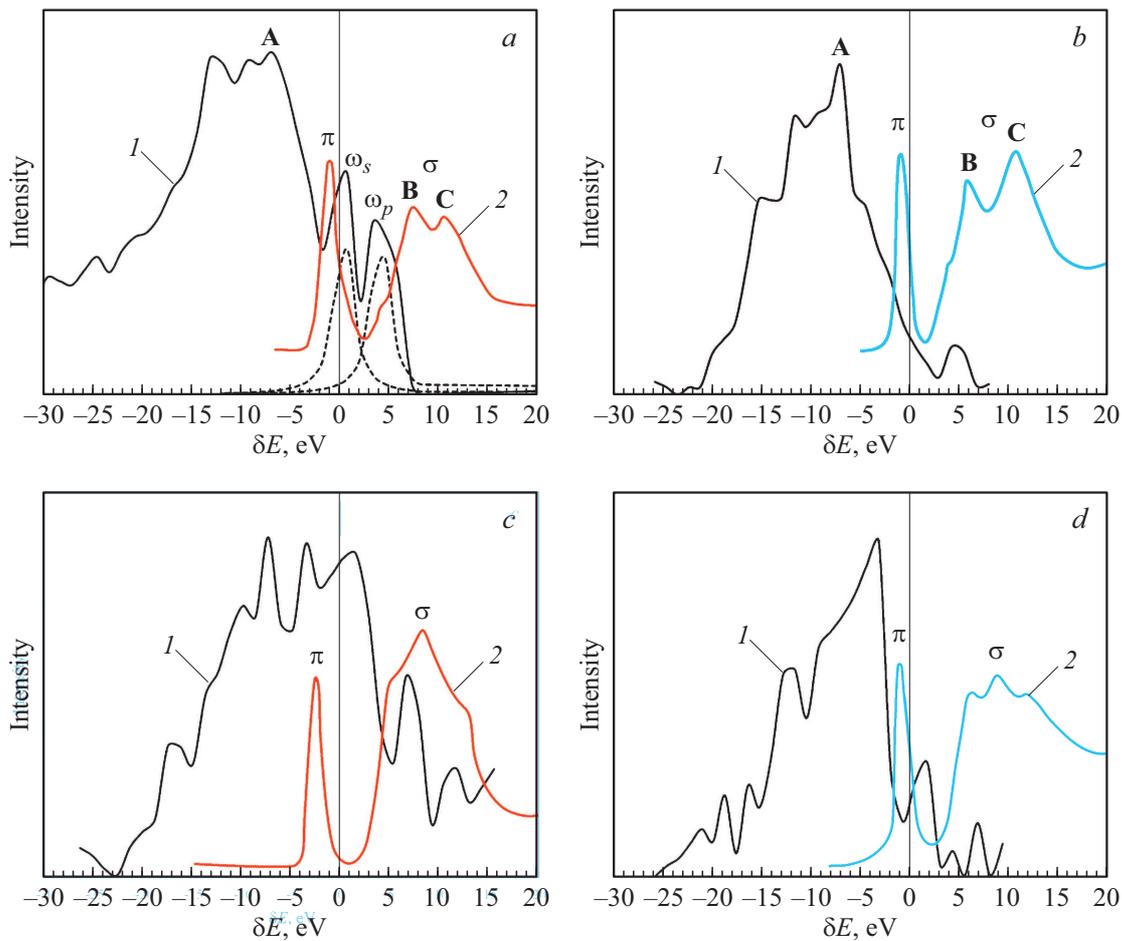
с нитратом аммония  $NH_4NO_3$  и свидетельствует о спиновой поляризации электронной плотности на ионах кислорода в нитрате натрия. (В гематите  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$  в результате косвенного обменного взаимодействия между атомами железа ( $\mu_{\text{eff}}(Fe^{3+}) = 5.9 \mu_B$  [13] через кислород у атомов последнего имеется спиновая плотность.)

На рис. 6, b совместили в единой энергетической шкале  $K\alpha$ -спектры азота и кислорода в нитрате натрия  $NaNO_3$ . Соответствие положения парциальных вкладов A, C, D, F азота и кислорода в спектрах определяет зону с наибольшей степенью гибридизации  $2p$ -состояний N и O. В области затянутого низкоэнергетического склона H линии азота в нитратах  $NaNO_3$  и  $NH_4NO_3$  (рис. 6, c) не удалось выделить примесь  $N2p$ -состояний к  $O2s$ -орбиталиям (аналог максимуму B на рис. 2) из-за наложения сателлитов, обусловленных неупругим рассеянием выбитого  $1s$ -электрона [19].

Характерная особенность спектров атомов азота с формально положительной степенью окисления в монокристаллах  $NaNO_3$ ,  $NH_4NO_3$  и  $NaNO_2$ , исследованных в работе [23], — это наличие интенсивных дискретных максимумов  $\omega_s$  и  $\omega_p$  в тонком слое по границе полосы проводимости (рис. 6, b, c). Исследованные соединения характеризуются ковалентно-ионной связью; электропроводность чистого поликристаллического  $NaNO_2$  в сегнетоэлектрической фазе возрастает в 100 раз.<sup>1</sup>

Максимумы — спектры коллективных электронных возбуждений в полосе проводимости за счет экранирования потенциала  $2p$ -вакансии атома азота в конечном состоянии при испускании им  $K\alpha$ -линии. Эти сателлиты в спектре азота соответствуют резонансам поверхностных и объемных плазмонов ( $\omega_s$  и  $\omega_p$  на рис. 6, b, соответственно). Параметры плазмонных резонансов в  $NaNO_3$

<sup>1</sup> Е.В. Стукова исследовала зависимость свойств сегнетоэлектрических материалов от спонтанной поляризации, наличия проводимости и размерных эффектов. Дис. докт. физ.-мат. наук (Диэлектрические свойства неоднородных микро- и наноразмерных сегнетоэлектрических систем. СПб, 2014).



**Рис. 7.** Спектры азота (*a, c*) и кислорода (*b, d*) в  $\text{NaNO}_3$  (*a, b*) и  $\text{NaNO}_2$  (*c, d*): совмещение  $K\alpha$ -линий (*1*) и  $K$ -края поглощения (*2*) [26] в единой энергетической шкале.

и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , определенные из спектров на рис. 6, *b, c*, представлены в табл. 3. В этой таблице  $\gamma$  — это ширина на половине высоты линии,  $E_{\omega_s}$  и  $E_{\omega_p}$  расстояния между высшим занятым уровнем валентной полосы **A** ( $\pi$ -уровни аниона  $\text{NO}_3^-$ ) и резонансными уровнями поверхностных и объемных плазмонов, соответственно,  $\omega_p/\omega_s$  — отношение частот колебаний электронов объемных и поверхностных плазмонов. (Максимум **A** на рис. 6, *c* соответствует компоненте  $\text{NH}_4$ -группы [23].) Величина  $E_{\omega}$  поверхностного плазмона в  $\text{NaNO}_3$  соответствует экспериментальным данным начала роста фотэмиссии (7.5 eV) [25].

Из табл. 3 видно, что частота объемного плазмона  $\omega_p$  в  $\sim \sqrt{2}$  больше, чем частота  $\omega_s$  поверхностного плазмона.

Аналогичные максимумы, локализованные в зоне проводимости  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_2$ , близкие к резонансам формы и проявляющиеся в  $K$ -спектрах поглощения N и O, подробно исследовались В.Н. Сивковым.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> В.Н. Сивков Дис. докт. физ.-мат. наук (Распределение сил осцилляторов в области резонансной структуры ультрамягких рентгеновских спектров поглощения молекул и твердых тел. СПб (2003).

На рис. 7 мы совместили по энергии  $K\alpha$ -спектры и  $K$ -края поглощения [26] азота (7, *a, c*) и кислорода (7, *b, d*) в  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{NaNO}_2$ . Из спектров азота прослеживается идентичность формы резонансов: в  $\text{NaNO}_3$  расстояние  $E_{\omega_p} - E_{\omega_s} = 3.5$  eV соответствует расстоянию между максимумами **B–C** ( $\sigma$ -резонансы), проявляющимися в  $K$ -спектрах поглощения N [26]. В  $\text{NaNO}_3$  резонансы в спектрах поглощения жестко смещены относительно резонансов в эмиссионном спектре на 6.2 eV (на 6 eV в  $\text{NaNO}_2$ );  $\pi$ -резонанс в спектре поглоще-

**Таблица 3.** Параметры плазмонных резонансов на рис. 6, *b, c*:  $\gamma$ ,  $E_{\omega_s}$ ,  $E_{\omega_p}$  в eV;  $\omega_p/\omega_s$

Образец	$\text{NaNO}_3$			$\text{NH}_4\text{NO}_3$		
	$\gamma$	$E_{\omega}$	$(\omega_p/\omega_s)^2$	$\gamma$	$E_{\omega}$	$(\omega_p/\omega_s)^2$
Поверхностный плазмон $\omega_s$	2.3	7.3	2.19	3.0	11.1	2.03
Объемный плазмон $\omega_p$	2.3	10.8		6.5	15.8	

ния смещен на 5.2 eV относительно максимума  $A$  в  $K\alpha$ -спектре. В  $K\alpha$ -спектрах атомов кислорода слабый резонанс выявлен только в полосе проводимости  $\text{NaNO}_2$  (см. рис. 7, *d*), в отличие от резонансов формы в  $K$ -спектре поглощения  $O$ . Резонансы формы — метастабильное состояние системы, которое распадается путем туннелирования частицы, удерживаемой потенциальным барьером, сквозь него в континуум, или связано с „надбарьерным“ рассеянием фотоэлектрона. Контур резонансов существенно зависит от величины взаимодействия дискретного состояния с континуумом.

Плазменная частота  $\omega$  определяется осцилляциями валентных электронов в металле по отношению к положительно заряженным остовам атомов и в большинстве металлов составляет порядка  $1 \text{ fs}^{-1}$ , что совпадает с обратной величиной времени жизни внутренней вакансии в  $K\alpha$ -спектрах. Из-за наличия релаксационных процессов направленное движение электронов плазмонов затухает. За эффекты релаксации, в первую очередь, ответственно взаимодействие между электронами проводимости и кристаллической структурой, которое существенно влияет на форму резонансной линии [13]. Затухание плазмонов определяется аддитивными механизмами потерь, т.е. полная ширина линии для каждого плазмона представляется в виде суммы трех компонент: объемными (выражаются через эффективную частоту соударений электронов), поверхностными (упругое отражение от границы плазмы) и радиационными потерями [27,28].

Если хундовская обменная энергия больше естественной ширины резонансного уровня „примесного“ атома, то на нем в полосе проводимости возникает спиновая плотность ( $\rho_s^{\text{imp}}$ ) [13] ( $\gamma$  в табл. 3 включает также аппаратные искажения, достаточно большие при РСМА). Из измерений ширины  $K\alpha$ -линии мы получаем информацию о спиновой плотности  $\rho_s$ , представляющей собой сумму трех аддитивных вкладов: локального (обусловленного как потенциалом вакансии, так и собственным магнитным моментом, если он есть), дополнительного за счет обмена с соседними парамагнитными атомами и вклада, обусловленного спиновой поляризацией электронов в зоне проводимости.

Мы считаем, что уширение  $K\alpha$ -линии азота в  $\text{NaNO}_3$  ( $\Gamma_{1/2} = 18.1 \text{ eV}$  в табл. 2) связано с мультиплетной структурой  $2p$ -уровня, возникающей за счет спиновой плотности локального уровня, обусловленного потенциалом вакансии  $\rho_s^{\text{imp}}$ . Судя по ширине  $\gamma$  в табл. 3, спиновая плотность  $\rho_s^{\text{imp}}$  в нитрате натрия больше, чем в нитрате аммония и, как следует из табл. 2 (ширина  $\Gamma_{1/2}$ ), больше спиновая поляризация  $2p$ -электронов.

## 5. Заключение

При исследовании антиферромагнетиков при комнатной температуре с помощью рентгеновских спектров можно получить информацию о локальной спиновой плотности, так как время жизни состояний с внутренней

вакансией в  $K\alpha$ -спектрах порядка 1 fs мало по сравнению со временем спиновой переориентации. Наиболее пригодны для исследования косвенного обменного взаимодействия формально диамагнитные ионы, так как в них отсутствует эффект от своих собственных неспаренных электронов. Основной вклад в спиновую плотность при косвенном обменном взаимодействии возникает за счет  $\sigma$ -связей электронов исследуемого атома с лигандами. В рентгеновских спектрах азота в нитратах выявлена структура резонансных уровней (плазмонов), возникающих в низкоэнергетичной части зоны проводимости и участие их в косвенном обменном взаимодействии.

В рентгеновских спектрах наряду с косвенным обменным взаимодействием проявляется широкий круг неупругих взаимодействий, связанных друг с другом: неупругие столкновения выбитых фотоэлектронов, возбуждение плазменных сателлитов в рентгеноэлектронных спектрах [19] и в первичных эмиссионных спектрах [23], резонансы в спектрах поглощения, локализованные в зоне проводимости и близкие к резонансам формы [26] и другие. Для этих процессов очень существенна роль рентгеновской вакансии. Спектры дают информацию, отвечающую среднему по состояниям системы, включающей исследуемый атом и атомы ближайших соседей, а не среднему по времени. Совокупность этих процессов позволяет изучать связь между состояниями электронной, спиновой и атомной подсистем с данными о магнитной структуре.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у нас нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Л.М. Волкова. Журн. структур. химии. **50**, 7, S55 (2009).
- [2] A.N. Vasilev, M.M. Markina, E.A. Popova. *Low Temper. Phys.* **31**, 3–4, 203 (2005).
- [3] А.С. Боровик-Романов, Н.М. Крейнс, А.А. Панков, М.А. Талалаев. *ЖЭТФ* **66**, 2, 782 (1974).
- [4] O.S. Volcova, V.V. Mazurenko, I.V. Solovyev, E.B. Deeva, I.V. Morozov, J.-Y. Lin, C.K. Wen, J.M. Chen, M. Abdel-Hafie, A.N. Vasilev. *Phys. Rev. B* **90**, 134407 (2014).
- [5] I. Tudosa, C. Stamm, A.B. Kashuba, F. King, H.C. Siegmann, J. Stöhr, G. Ju, B. Lu, D. Weller. *Nature* **428** (6985), 831 (2004).
- [6] А.С. Боровик-Романов, М.П. Орлова. *ЖЭТФ* **31**, 4 (10), 579 (1956).
- [7] Е.А. Туров. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. Изд. АН СССР, М. (1963). 223 с.
- [8] А.И. Дмитриев, О.В. Коплак, А. Namai, Н. Tokoro, S. Ohkoshi, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **55**, 11, 2140 (2013).
- [9] И.Е. Дзялошинский. *ЖЭТФ* **32**, 1547 (1957).
- [10] У.Л. Брэгг, Г.Ф. Кларингбулл. Кристаллическая структура минералов. Мир. М. (1967). 391 с.
- [11] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. *Журн. структур. химии.* **44**, 3, 553 (2003).
- [12] Р.Л. Баринский, И.В. Кошелева, И.М. Куликова. *Журн. структур. химии* **30**, 6, 122 (1989).

- [13] Р. Уайт. Квантовая теория магнетизма. Мир М. (1985). 303 с.
- [14] Г.В. Базуев, А.В. Королев, Б.Г. Головкин. ФТТ **58**, 7, 1289 (2016).
- [15] Р.Л. Баринский, И.М. Куликова, Е.П.Шевченко. Изв. АН СССР. Сер. физ. **46**, 4, 724 (1982).
- [16] Л.Н. Мазалов, А.Д. Федоренко, Н.А. Крючкова, Ю.П. Диков, Ю.Ф. Полиенко, Н.А. Григорьев. Журн. структур. химии **55**, 6, 1100 (2014).
- [17] И.М. Куликова, О.А. Набелкин, Ю.Г. Лаврентьев, В.А. Иванов. Завод. лаб. Диагностика материалов **85**, 11, 5 (2019).
- [18] Е.В. Стукова. Изв. РАН. Сер. физ. **77**, 8, 1122 (2013).
- [19] В.И. Нефедов, Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. изд. Химия, М. (1984). 255 с.
- [20] V.I. Nefedov, Ju.A. Buslaev, N.P. Sergushin, K. Bayer, Ju.V. Kokunov, V.V. Kovalev. J. Electron Spectrosc. **6**, 221 (1975).
- [21] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. Журн. структур. химии **42**, 6, 1056 (2001).
- [22] И.А. Федоров, Ю.Н. Журавлев, Д.В. Корабельников. Изв. вузов. Физика. **49**, 10, 61 (2006).
- [23] И.М. Куликова, О.А. Набелкин, В.А. Иванов. Журн. структур. химии. **61**, 11, 1795 (2020).
- [24] В.И. Нефедов, М.А. Порай-Кошиц. Журн. структур. химии **13**, 5, 864 (1972).
- [25] М.Б. Миклин. Вестн. Кемеровского гос. ун-та. **3**, 3 (59), 234 (2014).
- [26] С.В. Некипелов, А.С. Виноградов, В.Н. Сивков. Изв. Коми научного центра УрО РАН **2**, 6, 12 (2011).
- [27] V.B. Goldenburg, V.A. Kostin, I.A. Pavlichenko. Phys. Plasmas **18**, 092101 (2011).
- [28] V.B. Goldenburg, I.A. Pavlichenko, A.I. Simatov. Phys. Plasmas **21**, 012301 (2014).

Редактор Ю.Э. Китаев