

Разделение локальных магнитных вкладов в монокристалле Co_2FeVO_5 посредством ХМСД-спектроскопии

М. С. Платунов⁺¹⁾, С. Г. Овчинников^{+*×}, Н. В. Казак⁺, Н. Б. Иванова^{*}, В. Н. Заблуда⁺, И. Весчке^{°2)},
И. Счайле^{°2)}, К. В. Ламонова[∇]

⁺ Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

^{*} Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

[×] Сибирский государственный аэрокосмический университет им. Решетнева, 660014 Красноярск, Россия

[°] BESSY II, Helmholtz-Zentrum Berlin, 12489 Berlin, Germany

[∇] Донецкий физико-технический институт им. Галкина НАНУ, 83114 Донецк, Украина

Поступила в редакцию 5 октября 2012 г.

Проведены температурные измерения спектров рентгеновского поглощения (XAS) и рентгеновского магнитного кругового дихроизма (ХМСД) вблизи $L_{3,2}$ -краев поглощения Co и Fe на монокристалле людовгита Co_2FeVO_5 . Обнаружена антипараллельная ориентация магнитных моментов кобальта и железа. Определены величины коэрцитивных полей, обусловленных ионами кобальта и железа. Разделены орбитальный (m_l) и спиновый (m_s) вклады в полные магнитные моменты ионов кобальта и железа. Определены соотношение и направление m_l и m_s .

1. Введение. Оксидораты с общей формулой $M_2M'\text{VO}_5$ (где $M = M^{2+} = \text{Ni, Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Mg, ...}$; $M' = M^{3+} = \text{Ti, V, Cr, Fe, Co, Ga, ...}$) имеют ромбическую симметрию (пространственная группа $Pbam$) и изоструктурны минералу людовгиту. Металлические ионы занимают четыре неэквивалентные кристаллографические позиции, $1(2d)-2(2a)-3(4h)-4(4g)$, и находятся в октаэдрическом окружении кислорода [1]. Октаэдры, соединенные общей гранью, образуют зигзагообразные цепочки, распространяющиеся вдоль кристаллографического направления [001]. Известно только два гомометаллических ($M=M'$) людовгита, Fe_3VO_5 и Co_3VO_5 , магнитные свойства которых заметно отличаются.

Людовгит Fe_3VO_5 является наиболее изученным. Он и демонстрирует чрезвычайно сложное магнитное поведение. Измерения рентгеновской дифракции, намагниченности, теплоемкости, сопротивления, а также эффекта Мессбауэра указывают на серию фазовых переходов. Два из них – магнитные ($T_{N1} = 115$ К и $T_{N2} = 70$ К). Структурный переход при 283 К сопровождается зарядовым упорядочением [2, 3]. Согласно нейтронографическим данным [4] магнитные моменты ионов железа в позициях 4-2-4 и 3-1-3 упорядочиваются ортогонально при температурах T_{N1} и T_{N2} соответственно.

Людовгит Co_3VO_5 проявляет свойства 3D-ферромагнетика с $T_N = 42$ К. Неожиданные магнитные свойства обнаружены при замещении части ионов кобальта на железо. Так, исследования монокристаллов $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ (где $x = 0.75$ и 1.00) выявили, что их магнитное поведение ближе к Fe_3VO_5 , нежели к Co_3VO_5 [1, 5]. Оба железосодержащих материала демонстрируют ярко выраженную одноосную магнитную анизотропию и испытывают два магнитных перехода при 110 и 70 К. Введение железа вызывает резкое возрастание коэрцитивной силы вдоль [010] по сравнению с исходным составом Co_3VO_5 [1]. Сложная картина магнитных взаимодействий, возникающая при замещении ионов кобальта на железо, на сегодняшний день до конца не выяснена. Вопрос о том, какую роль играют ионы железа в установлении магнитного порядка, остается открытым.

Целью данной работы является исследование вкладов, обусловленных ионами кобальта и железа в отдельности, в полный магнитный момент. В качестве метода исследования использована элементарно-чувствительная спектроскопия рентгеновского поглощения, основанная на синхротронном излучении.

Насколько нам известно, экспериментальных исследований оксидоратов переходных металлов методами измерения спектров рентгеновского (XAS) и рентгеновского магнитного кругового дихроизма

¹⁾ e-mail: platunov@iph.krasn.ru

²⁾ E. Weschke, E. Schierle.

(XMCD) до сегодняшнего дня еще не проводилось. Также не существует теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению локальной магнитной структуры данных материалов и ее эволюции в зависимости от внешних воздействий. Поэтому исследование локального магнетизма на $L_{3,2}$ -краях $3d$ -элементов в монокристалле Co_2FeVO_5 вблизи температур магнитных переходов представляют несомненный интерес.

2. Образцы и методика эксперимента. Высококачественные монокристаллы Co_2FeVO_5 были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава ($a = 9.3818 \text{ \AA}$, $b = 12.3445 \text{ \AA}$, $c = 3.0578 \text{ \AA}$). Подробное описание примененной методики дано в работе [1]. Полученные монокристаллы имели форму пластинок с типичным размером $1.5 \times 0.25 \times 4 \text{ мм}^3$. Длинная сторона такой пластинки совпадала с кристаллографическим направлением [001], а короткая – с направлением [010].

Измерения спектров рентгеновского поглощения на $L_{3,2}$ -краях кобальта и железа были выполнены на специализированной станции UE46-PGM1 синхротрона BESSY II при Научно-исследовательском центре им. Гельмгольца (г. Берлин). Источником поляризованного излучения являлся геликоидальный ондулятор. В качестве монохроматора использовался плоский дифракционный монохроматор PGM-типа. Измерения проводились в магнитном поле до 60 кЭ с использованием сверхпроводящего магнита в температурном интервале $5\text{--}130 \text{ К}$. Спектры записывались в режиме полного выхода электронов (TEY) через ток, вытекающий с образца [6]. Дихроизм XMCD измерялся как разность $\mu_{\text{XMCD}} = \mu_+ - \mu_-$, где μ_+ и μ_- – коэффициенты рентгеновского поглощения, измеренные с правой и левой круговой поляризацией. Согласно измерениям статической намагниченности направление [010] является направлением легкого намагничивания. При этом предполагается, что ферромагнитный момент направлен вдоль данной оси [1]. Поэтому геометрия эксперимента была выбрана так, чтобы направление магнитного поля и падающего излучения совпадало с кристаллографическим направлением [010]. Обработка экспериментальных данных была проведена с учетом эффекта самопоглощения.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рис. 1 и 2 представлены нормализованные XAS- и XMCD-спектры, полученные на монокристалле Co_2FeVO_5 при температуре 5 К в магнитном поле $H = 60 \text{ кЭ}$. Спектры демонстрируют сложную мультиплетную структуру. Анализируя спектры поглощения в мягкой рентгеновской области, можно оценить электронную конфигурацию пере-

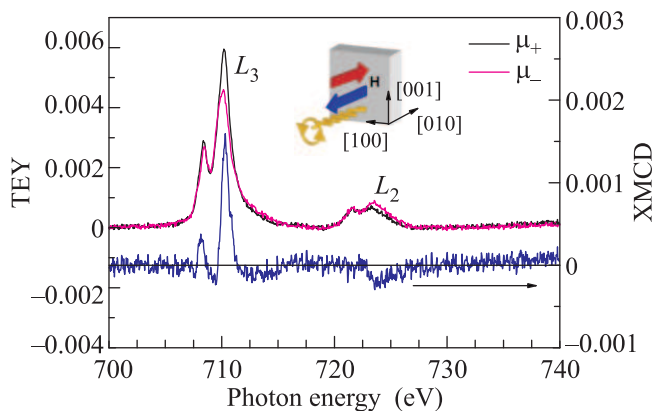


Рис. 1. XAS- и XMCD-спектры $L_{3,2}$ -края Fe, $T = 5 \text{ К}$

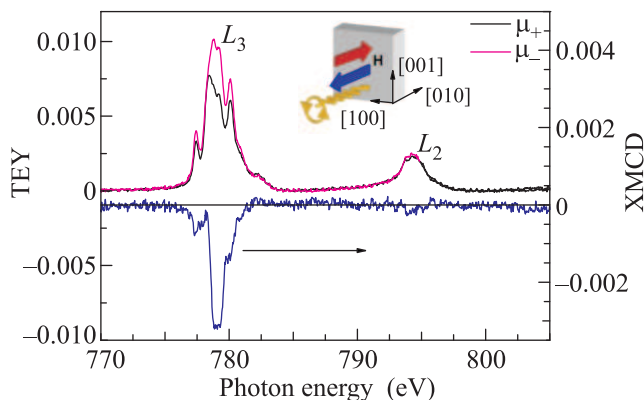


Рис. 2. XAS- и XMCD-спектры $L_{3,2}$ -края Co, $T = 5 \text{ К}$

ходных ионов. В работе [7] проведен теоретический *ab initio* расчет спектров поглощения на $L_{3,2}$ -краях переходных металлов в кристаллическом поле различной симметрии. Показано, что форма спектров сильно зависит от валентного состояния, симметрии, величины кристаллического поля, а также спинового состояния иона. Учитывая октаэдрическую координацию металлических ионов в Co_2FeVO_5 , мы провели сравнение полученных экспериментальных спектров XAS с теоретическими. Наилучшее совпадение возникает, если предположить, что ионы Co и Fe преимущественно находятся в оксидных состояниях $2+$ и $3+$ соответственно.

Экспериментальные спектры демонстрируют сильный XMCD-сигнал на L_3 -крае как Co, так и Fe. Это является признаком спин-орбитального взаимодействия в конечных состояниях и вместе с тем отличного от нуля орбитального магнитного момента (различные конечные $3d$ -состояния заметны на L_3 - и L_2 -краях согласно дипольным правилам отбора).

При всех температурах величина XMCD-сигнала для Co больше, чем для Fe. Знаки эффекта для этих двух металлов противоположны, что указывает на взаимную антипараллельную ориентацию магнитных моментов соответствующих ионов. При повышении температуры форма XMCD-спектров обоих ионов меняется слабо. При этом знаки эффектов сохраняются.

Если поглощающий атом имеет магнитный спиновый момент, то конечные состояния будут обменно расщеплены и величина XMCD-сигнала окажется пропорциональной локальной спиновой плотности [8]:

$$\mu_{\text{XMCD}} \sim |M(E)|^2 [\rho_+(E) - \rho_-(E)], \quad (1)$$

где $M(E)$ – матричный элемент дипольного перехода, а $\rho_+(E)$ и $\rho_-(E)$ – плотность незанятых состояний для спина вверх и вниз соответственно. На рис. 3 приведены температурные зависимости вели-

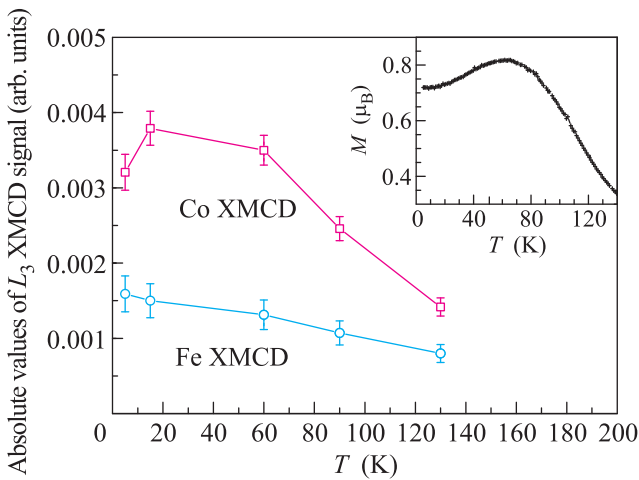


Рис. 3. Температурная зависимость абсолютной величины XMCD-сигнала на L_3 -крае Co и Fe. На вставке – температурная зависимость намагниченности Co_2FeBO_5 в поле $H = 50$ кЭ [1]

чины XMCD-сигнала на L_3 -крае Co и Fe. Видно, что поведение кривых различно. На Co XMCD-сигнал демонстрирует широкий максимум в области температур 20–60 К. Сигнал же на Fe монотонно убывает с температурой.

Изменение величины XMCD-сигнала, полученного на данном поглощающем атоме, указывает на изменение локальной намагниченности, связанной с Co или Fe. Сравнение температурных зависимостей XMCD-сигнала и статической намагниченности (вставка к рис. 3) показывает, что форма кривой XMCD-сигнала, полученного на Co, качественно повторяет форму макроскопической намагниченности $M(T)$.

На рис. 4 представлены изотермы элементно-селективной намагниченности, измеренные на

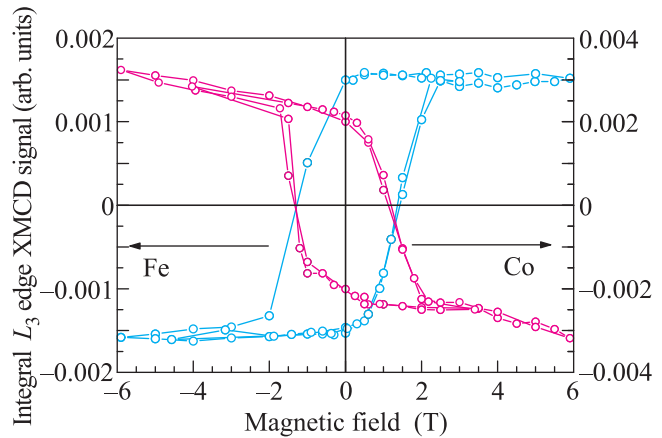


Рис. 4. Элементно-селективные кривые намагничивания, записанные на L_3 -крае поглощения Co и Fe, $T = 5$ К

L_3 -краях Co и Fe. Кривые представляют собой противоположно ориентированные петли гистерезиса. При $T = 5$ К подрешетка Fe находится в состоянии магнитного насыщения. Намагниченность, связанная с Co, демонстрирует выраженный парапроцесс, свидетельствующий о вращении нескомпенсированного магнитного момента в направлении внешнего поля.

Величины коэрцитивных полей H_c весьма неожиданны. Предыдущие магнитостатические измерения объемных образцов выявили экстраординарное увеличение коэрцитивной силы Co_2FeBO_5 по сравнению с исходным Co_3VO_5 [1]. При ориентации внешнего магнитного поля вдоль кристаллографического направления $[010]$ величина коэрцитивной силы при $T = 15$ К превышала 90 кЭ. Ниже этой температуры максимальное внешнее поле оказалось недостаточным для перемагничивания образца. Значения коэрцитивных полей, полученные из XMCD-исследований, много меньше. Они составляют при 5 К 12.4 и 13.3 кЭ для кобальта и железа соответственно.

Такое различие в значениях коэрцитивных сил, полученных интегральным и поверхностно-чувствительным XMCD-методом, может быть связано с влиянием доменных границ, неколлинеарностью магнитных подсистем Co и Fe и особенностью свойств ионов Co и Fe вблизи поверхности. Подобное различие коэрцитивных полей, измеренных XMCD и статическими методами, известно [9, 10]. В нашем случае глубина проникновения мягкого рентгеновского излучения составляет порядка 10 нм.

При этом толщина исследуемого образца – около 250 нм.

Важную информацию о поведении магнитных подсистем можно получить путем разделения спинового (m_s) и орбитального (m_l) магнитных моментов.

Для переходов с $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ в $3d$ валентную зону отношения орбитальных и спиновых магнитных моментов (m_l/m_s) могут быть определены из XAS- и XCMD-спектров через следующие уравнения [11–13]:

$$\frac{m_l}{m_s} = \frac{\langle L_z \rangle}{2\langle S_z \rangle + 7\langle T_z \rangle} = \frac{2 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{9 \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 6 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}, \quad (2)$$

где $\langle T_z \rangle$ – ожидаемое значение магнитного дипольного оператора; $\langle S_z \rangle$ и $\langle L_z \rangle$ – средние значения проекций спинового и орбитального моментов соответственно. Индексами “ L_3 ” и “ L_2 ” обозначен интегральный диапазон энергий.

В действительности с помощью правил сумм [11, 13] возможно определение проекций спинового и орбитального моментов в отдельности. Мы приводим данные по отношению m_l/m_s , которые можно получить с большей точностью, чем сами проекции. Определение отношения двух вкладов, m_l/m_s , позволяет избежать ряда систематических погрешностей (неточность в числе незанятых $3d$ -состояний n_{3d} ; выделение величины вклада фотоэлектронных возбуждений в состояния континуума; учет анизотропии спиновой плотности $\langle T_z \rangle$; не зависмый от энергии радиальный матричный элемент).

Температурные зависимости отношения m_l/m_s , определенные для кобальта и железа в образце Co_2FeVO_5 , приведены на рис. 5. Величины m_l/m_s находятся в согласии с данными, полученными при исследовании магнитных пленок и сплавов на основе Co и Fe [11, 13, 14]. Зависимости m_l/m_s для обоих металлов немонотонно меняются с температурой, проходя через максимум вблизи 60 К. Такое сложное поведение встречалось ранее при исследовании наноструктур Co_N [15]. Обнаруженное нами немонотонное поведение температурной зависимости m_l/m_s коррелирует с известным из статических измерений значением температуры $T_{N2} = 70$ К.

В рамках модифицированной теории кристаллического поля [16] были рассчитаны эффективные g -факторы и восстановлены компоненты g -тензоров для ионов Co^{2+} в позициях $2d$, $2a$ и $4h$, а также для иона Fe^{3+} в позиции $4g$ [1]. На основании расчетов определены ориентации магнитных моментов ионов

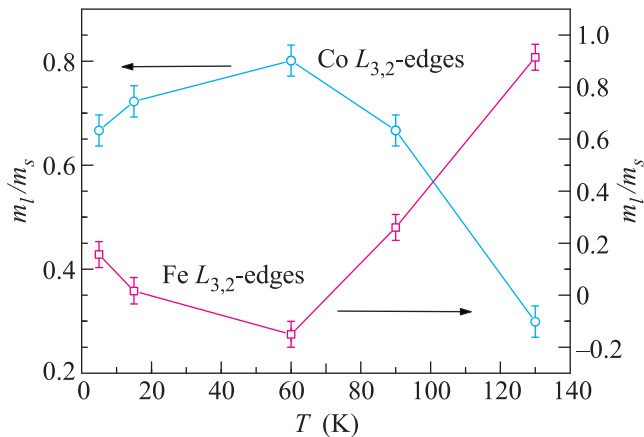


Рис. 5. Температурная зависимость отношения m_l/m_s для Co и Fe

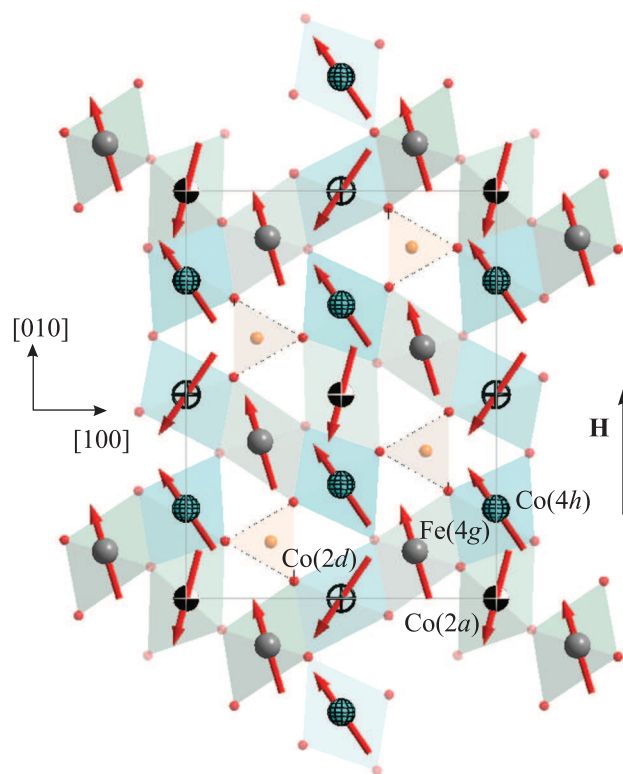


Рис. 6. Направления магнитных моментов Co и Fe для каждой позиции

Co^{2+} и Fe^{3+} (рис. 6). Видно, что магнитные моменты Fe^{3+} лежат в направлении, близком к $[010]$. Магнитная подсистема Co^{2+} неколлинеарна. Она описывается тремя подрешетками с большой долей подмагничивания вдоль оси $[100]$ за счет взаимодействия Дзялошинского–Мория. Характер магнитной структуры объясняет поведение экспериментальных петель гистерезиса (см. рис. 4): в поле, направленном

вдоль оси [010], Fe^{3+} достигает насыщения уже при $H = 20$ кЭ, тогда как кобальтовая подсистема даже при 80 кЭ насыщения не достигает. Результаты симметричного анализа, выполненного для магнитной структуры Co_2FeBO_5 , хорошо согласуются с вышеприведенными выводами.

Итак, в данной работе проведены температурные измерения XAS- и XMCD-спектров в мягкой области рентгеновского излучения в монокристалле Co_2FeBO_5 . Установлена электронная конфигурация ионов Co и Fe. Определены отношения орбитального и спинового вкладов в полный магнитный момент. Изучены их температурные изменения. Обнаружена антипараллельная ориентация магнитных моментов ионов Co и Fe в направлении [010]. Магнитные моменты железа упорядочиваются ферромагнитно. Это следует из формы петли элементночувствительного гистерезиса и температурной зависимости XMCD-сигнала. Магнитные же моменты Co связаны антиферромагнитно и имеют нескомпенсированный магнитный момент вдоль направления [010] (ферримагнитное упорядочение). Благодаря взаимодействию Дзялошинского–Мория происходит скос подрешеток и появляются компоненты магнитных моментов вдоль оси [100]. Сигнал XMCD на L_3 -крае Co качественно повторяет температурную зависимость интегральной намагниченности. Получены величины коэрцитивных полей в магнитных системах Co и Fe.

Вероятно, магнитная структура Co_2FeBO_5 является более сложной, чем предполагалось ранее [1]. Для дальнейшего прогресса в понимании этого вопроса необходимы дополнительные температурные исследования вдоль различных кристаллографических направлений с использованием XMCD-спектроскопии, магнитного рентгеновского рассеяния и нейтронной дифракции.

Авторы благодарны Л.Н. Безматерных за предоставление образцов для данного исследования, а так-

же И.С. Эдельман и А. Рогалеву за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 12-02-00175-а, 12-02-90410-Укр-а и 12-02-31543-мол-а), гранта Президента РФ # НШ-1044.2012.2, программы СО РАН # 38, а также при поддержке Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009-2013 г.”.

1. Н. В. Иванова, Н. В. Казак, Ю. В. Князев и др., *ЖЭТФ* **140**(6), 1160 (2011).
2. M. Mir, R. B. Guimaraes, J. C. Fernandes et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 147201 (2001).
3. J. J. Larrea, D. R. Sanchez, F. J. Litterst et al., *Hyperf. Inter.* **161**, 237 (2005).
4. F. Borget and E. Suard, *Phys. Rev. B* **79**, 144408 (2009).
5. J. Bartolome, A. Arauzo, N. V. Kazak et al., *Phys. Rev. B* **83**, 144426 (2011).
6. J. Stohr, *NEXAFS Spectroscopy*, 2-th ed., Springer-Verlag, 1992.
7. G. van der Laan and I. W. Kirkman, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 4189 (1992).
8. С. Г. Овчинников, *УФН* **169**, 869 (1999).
9. D. R. Lee, Y. Choi, C.-Y. You et al., *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4997 (2002).
10. D. Haskel, Y. Choi, D. R. Lee et al., *J. Appl. Phys.* **93**, 6507 (2003).
11. B. T. Thole, P. Carra, F. Sette et al., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
12. P. Kuiper, B. G. Searle, P. Rudolf et al., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1549 (1993).
13. P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli et al., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
14. W. L. O'Brien, B. P. Tonner, G. R. Harp et al., *J. Appl. Phys.* **76**, 6462 (1994).
15. S. Peredkov, M. Neeb, W. Eberhardt et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 233401 (2011).
16. K. V. Lamonova, E. S. Zhitlukhina, R. Yu. Babkin et al., *J. Phys. Chem. A* **115**, 13596 (2011).