

Резонансное неупругое рентгеновское рассеяние (RIXS) в магнитных системах на основе EuCo_2P_2

А. А. Ярославцев, А. П. Менушенков¹⁾, Р. В. Черников⁺, В. Калибе^{+ 2)}, И. А. Залужный, К. М. Томпсон^{* 2)},
К. А. Ковнир*, М. М. Шатрук*

Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

⁺ HASYLAB, DESY, D-22607 Hamburg, Germany

*Department of Chemistry and Biochemistry, Florida State University, Tallahassee, 32306 Florida, United States

Поступила в редакцию 18 мая 2012 г.

Методом резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (RIXS) исследованы особенности околопороговой области вблизи L_3 -Eu-края поглощения систем EuCo_2P_2 , $\text{Pr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Co}_2\text{P}_2$ ($x = 0.2; 0.4$) и $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$. Показано, что во всех исследованных соединениях европий находится в состоянии с однородной промежуточной валентностью. Проведен сравнительный анализ величин промежуточной валентности европия, измеренных различными методами с использованием синхротронного излучения. Обсуждена корреляция между валентностью европия и наблюдаемыми изменениями магнитного упорядочения в исследуемых системах.

В соединениях RT_2X_2 (где R – редкоземельный, а T – $3d$ -переходный металл, X – P, As, Si, Ge) с кристаллической структурой типа ThCr_2Si_2 наблюдается широкий спектр фазовых переходов, связанных с разнообразными видами электронных нестабильностей [1, 2]. В частности, эти материалы обладают различными магнитными свойствами в зависимости от типа упорядочения магнитных моментов в подрешетках $4f$ редкоземельных элементов (РЗЭ) и $3d$ переходных металлов. При этом известно, что в соединениях, содержащих Ce, Sm, Eu и Yb, характерные особенности магнитного упорядочения связаны с состоянием промежуточной валентности редкоземельных ионов [3–8].

В данной работе исследуется ряд зонных магнетиков на основе фосфида европия и кобальта, EuCo_2P_2 , для которых характерен тонкий баланс между различными магнитными состояниями, связанный с особенностями электронной зонной структуры вблизи уровня Ферми [9, 10]. В частности, было показано, что изменение магнитных свойств EuCo_2P_2 может быть достигнуто за счет приложения внешнего давления [11]. Образец претерпевает резкий переход из состояния с антиферромагнитным упорядочением $\text{Eu}(4f)$ -подрешетки при атмосферном давлении ($T_N = 66.5$ K) в состояние с антиферромагнитным упорядочением $\text{Co}(3d)$ -подрешетки ($T_N = 260$ K) при давлении выше 3.1 ГПа. Эти изменения сопровождаются структурным фазовым переходом первого ро-

да, при котором происходит коллапс тетрагональной элементарной ячейки вдоль оси c , ведущий к резкому уменьшению межатомного расстояния P–P от 3.27 до 2.51 Å [12]. При этом ион европия испытывает сильное сжатие, приводящее, как предполагается в [11], к изменению валентности от +2 к +3.

Аналогичной модификации электронной структуры можно достичь и с помощью приложения химического давления при неизоэлектронном замещении в подрешетке редкоземельных ионов, например путем введения Pr в кристаллическую структуру EuCo_2P_2 [13]. Допированное празеодимом соединение вследствие химического сжатия имеет практически такой же размер элементарной ячейки, как и фаза EuCo_2P_2 при высоком давлении. Однако, в то время как недопированные EuCo_2P_2 и PrCo_2P_2 являются антиферромагнетиками [14, 15], соединение $\text{Pr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_2\text{P}_2$ неожиданно оказывается ферромагнетиком ($T_C = 282$ K). Наше недавнее исследование этой системы методом XANES-спектроскопии показало, что валентность европия под действием сильного химического сжатия становится промежуточной (+2.35 при комнатной температуре), не достигая целочисленного значения +3, характерного для ионов празеодима, несмотря на то что межатомные расстояния P–P в PrCo_2P_2 и $\text{Pr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_2\text{P}_2$ практически совпадают (2.57 и 2.58 Å) [13].

В настоящей работе проведено подробное исследование тонких особенностей околопороговой области вблизи L_3 -Eu-края поглощения систем на основе EuCo_2P_2 с помощью локально-чувствительного двухфотонного метода резонансного неупругого рентге-

¹⁾ e-mail: menushen@htsc.mephi.ru

²⁾ W. Caliebe, C. M. Thompson.

новского рассеяния (RIXS resonant inelastic X-ray scattering) с целью определения точных значений валентности европия и установления корреляций с магнитными свойствами. Результаты RIXS приведены в сравнении с данными спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES X-ray absorption near edge structure), полученными на тех же образцах.

Образцы EuCo_2P_2 , $\text{Pr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Co}_2\text{P}_2$ ($x = 0.2; 0.4$) и $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$ были синтезированы согласно стандартным процедурам, описанным в работах [10, 13]. Спектры резонансного неупругого рассеяния измерялись на станции W1 накопительного кольца DORIS-III (HASYLAB/DESY, Гамбург, Германия) выше L_3 -Eu-края поглощения (6977 эВ) при комнатной температуре. Спектр эмиссии образца регистрировался при помощи рентгеновского спектрометра высокого разрешения, оснащенного сферически изогнутым кристаллом Si (531). Полные карты RIXS записывались путем измерения интенсивности флуоресценции $L\beta_{2,15}$ -линии Eu с максимумом при энергии 6843.2 эВ в процессе сканирования энергии возбуждения $h\nu_{in}$ с шагом 0.5 эВ от 6955 до 7005 эВ и с шагом 1 эВ от 7006 до 7015 эВ. XANES-спектры тех же самых образцов вблизи L_3 -Eu-края поглощения были получены на станциях C и A1 накопительного кольца DORIS-III в режиме пропускания. Использовался двухкристальный монохроматор Si (111) с энергетическим разрешением 1.2 эВ при энергии 6 кэВ.

Главный вклад в уширение спектральных линий RIXS и XANES, в основе которых лежит один и тот же процесс возбуждения электрона с внутренней оболочки при поглощении рентгеновского фотона, вносят экспериментальное и естественное уширение. При этом естественное уширение L_3 -Eu XANES-спектра достаточно велико ($\Gamma_{2p} \approx 3.9$ эВ), поскольку оно обусловлено коротким временем жизни вакансии на основном уровне $2p_{3/2}$. Это “размывает” форму спектра и приводит к некоторым неточностям в выделении спектральных вкладов от Eu^{2+} и Eu^{3+} при определении величины промежуточной валентности. В методе RIXS исследуются спектры флуоресценции, возникающей при распаде основной вакансии по конкретному энергетическому каналу. За счет этого достигается сужение спектральных линий за пределы, установленные конечностью времени жизни основной вакансии. Таким образом, особенности тонкой структуры, скрытые на спектре XANES, могут наблюдаться на спектре RIXS. В настоящей работе выбран канал распада основной вакансии $2p^5 4f^N \epsilon d \rightarrow 4d^9 4f^N \epsilon d$ с максимумом интенсивности эмиссии при энергии 6843.2 эВ. В результате уширение спектра определяется не временем жи-

ни $2p$ -вакансии, а более долгим временем жизни вакансии на внутреннем уровне $4d$ и составляет, как будет показано ниже, $\Gamma_{4d} \approx 2.75$ эВ.

На рис. 1 приведены двумерные карты RIXS для образцов EuCo_2P_2 и $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$. В online-

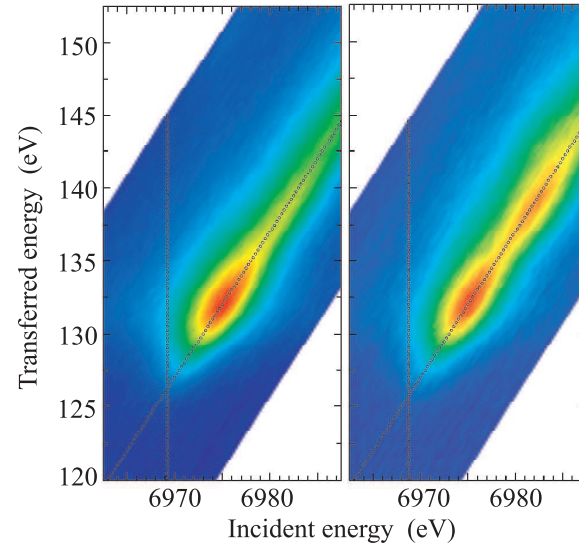


Рис. 1. Карты RIXS образцов EuCo_2P_2 (слева) и $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$ (справа). Диагональной линией обозначен максимум интенсивности флуоресценции Eu $L\beta_{2,15}$. Вертикальной линией обозначен спектр эмиссии при энергии падающего фотона $h\nu_{in} = 6970.7$ эВ

версии интенсивность рентгеновской эмиссии в зависимости от энергии возбуждения $h\nu_{in}$ и энергии испущенного фотона $h\nu_{out}$ показана при помощи разной цветовой гаммы. Для удобства по вертикальной оси отложена энергия, переданная образцу, т.е. $h\nu_T = h\nu_{in} - h\nu_{out}$. В таком представлении линия эмиссии при постоянной энергии $h\nu_{out}$ отображается вдоль диагонали, проведенной из левого нижнего в правый верхний угол карты RIXS. На карте образца $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$ ярко выражены два резонанса при энергиях $h\nu_{in,1} \sim 6975.5$ эВ и $h\nu_{in,2} \sim 6982.0$ эВ, соответствующие конфигурациям Eu^{2+} и Eu^{3+} . Оба резонанса наблюдаются при одной и той же энергии эмиссии $h\nu_{out} = 6843.2$ эВ, поскольку уровни $2p$ и $4d$ локализованы и одинаково экранированы оболочкой $4f$. На карте недопированного образца EuCo_2P_2 четко различим лишь резонанс Eu^{2+} , а резонанс Eu^{3+} разрешен частично. Для образцов, допированных празеодимом, спектры RIXS аналогичны спектрам соединения $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$, что хорошо согласуется с целочисленной валентностью +3 как празеодима, так и неодима. Следует отметить, что наличие двух резонансов на спектрах RIXS и XANES и одного нерасщепленного сигнала в мессбауэровских спект-

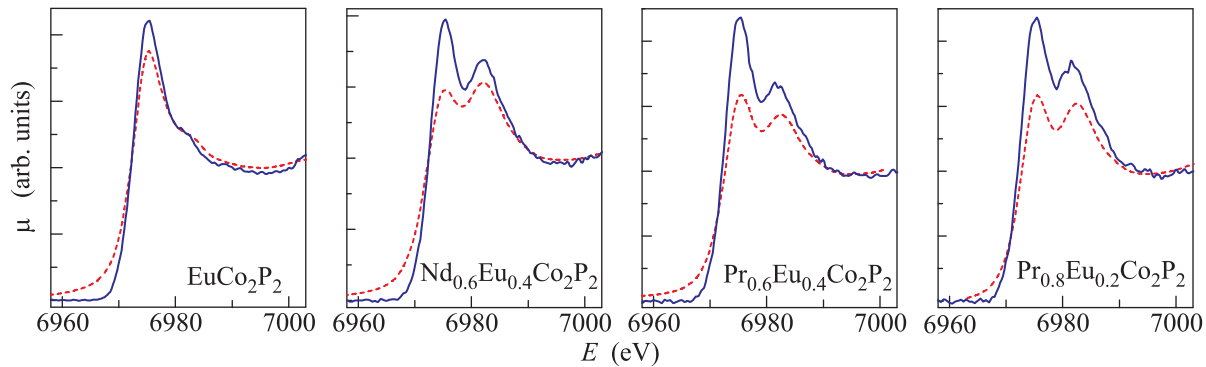


Рис. 2. Сравнение флуоресцентных спектров поглощения высокого энергетического разрешения HERFD (сплошная линия) вблизи L_3 -Eu края поглощения с XANES-спектрами (штриховая линия) для различных образцов

рах [11, 13] говорит о том, что европий находится в состоянии с однородной промежуточной валентностью [16]. Это связано с тем, что характерное время измерения составляет 10^{-8} с в мессбауэровской спектроскопии и 10^{-15} с в спектроскопии рентгеновского поглощения.

В окрестности $h\nu_{in} \lesssim \Gamma_{2p}$, $h\nu_T \lesssim \Gamma_{4d}$ каждого из резонансов спектра RIXS энергия испущенного фотона изменяется соразмерно энергии падающего фотона: $\Delta h\nu_{in} = \Delta h\nu_{out}$. Это так называемый рамановский режим, при котором $h\nu_T$ постоянна. К примеру, рамановский сигнал Eu^{2+} проявляется на рис. 1 в виде асимметрии резонанса Eu^{2+} .

На рис. 2 представлены флуоресцентные спектры поглощения высокого энергетического разрешения (HERFD *high energy resolution fluorescence detected absorption*), построенные по максимуму интенсивности флуоресценции Eu $L\beta_{2,15}$ (отмечены диагональной линией на рис. 1), в сравнении с XANES-спектрами образцов, измеренными в режиме пропускания. На обеих сериях спектров наблюдается структура, состоящая из двух максимумов при энергиях $h\nu_{in,1} \sim 6975.5$ эВ и $h\nu_{in,2} \sim 6982.0$ эВ, отвечающих валентным вкладам Eu^{2+} и Eu^{3+} . При этом спектры HERFD уширены заметно меньше, чем спектры XANES, что обеспечивает преимущество в точности определения соотношения амплитуд резонансов Eu^{2+} и Eu^{3+} .

Для определения валентности европия из спектров RIXS были реализованы два метода, ранее предложенные в работах [17, 18]. Первый и очевидный метод состоит в анализе расщепленного пика на спектрах HERFD подобно анализу обычных XANES-спектров. В данном случае преимуществом RIXS перед традиционной спектроскопией поглощения является меньшее уширение спектра и, соответственно, лучшее разрешение пиков, отвечающих двум валент-

ным состояниям. Недостатком же является необходимость учета вклада нерезонансной флуоресценции за счет перехода электрона с $2p$ -уровня в континуум, что приводит к необходимости дополнительного моделирования скачка на крае поглощения так же, как и в обычной XANES-спектроскопии. Моделирование экспериментальных спектров HERFD и XANES и определение вкладов конфигураций $4f^7$ (Eu^{2+}) и $4f^6$ (Eu^{3+}) было выполнено с помощью традиционного разложения на комбинацию функций Лоренца и арктангенсоид с ограничениями на ширину и энергетические положения [19].

При моделировании было установлено, что ширина отдельных валентных компонент на спектрах HERFD составляет ~ 2.75 эВ, а энергетический интервал между пиками ~ 6.7 эВ, в то время как на спектрах XANES ширина компонент варьируется от 3.63 до 4.08 эВ в разных образцах, а интервал составляет ~ 7.5 эВ. Поскольку фактически спектр XANES представляет собой интегральную характеристику по отношению к спектру RIXS, он может быть восстановлен в результате интегрирования спектров RIXS вдоль оси энергии эмиссии. В соответствии с этим вследствие меньшей ширины спектральной линии RIXS дает лучшее разрешение резонансов, чем XANES, а различие интервалов между спектральными максимумами обусловлено отмеченной выше асимметрией формы резонансов.

Полученные в результате моделирования значения валентности европия представлены в таблице. В образце, содержащем неодим, валентность Eu больше, чем в образцах с празеодимом. Это объясняется, по-видимому, меньшим радиусом иона неодима по сравнению с ионом празеодима. Интересно, что в недопированном образце EuCo_2P_2 валентность Eu также оказывается промежуточной и составляет ~ 2.15 . Результаты HERFD очень близки

Результаты определения валентности европия из спектров RIXS с помощью различных методов при комнатной температуре в сравнении с результатами XANES

Образец/метод	XANES	HERFD	RXES
EuCo_2P_2	2.132	2.151	2.154
$\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$	2.375	2.336	2.332
$\text{Pr}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$	2.305	2.298	2.296
$\text{Pr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_2\text{P}_2$	2.345	2.341	2.437

Погрешность ± 0.005 .

к результатам XANES для образцов $\text{Pr}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$ и $\text{Pr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_2\text{P}_2$, в то время как для образцов $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$ и EuCo_2P_2 имеется небольшое расхождение, которое, скорее всего, является естественным следствием лучшего разрешения HERFD. Кроме того, на XANES-спектры выше L_3 -Eu-края поглощения накладывается фон от EXAFS-осцилляций выше края поглощения L_1 -Pr, что может приводить к дополнительной неточности в определении валентности. Проблема фона L_1 -Pr автоматически снимается в спектрах RIXS, измеренных на линии флуоресценции Eu $L\beta_{2,15}$, далеко отстоящей по энергии от линий флуоресценции празеодима.

Другой метод определения валентного состояния редкоземельных ионов из спектров RIXS основан на анализе спектров резонансной рентгеновской эмиссии (RXES resonant X-ray emission spectrum) [18]. На рис. 3 показан ряд спектров RXES образца $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$, взятых с шагом примерно в 2 эВ по энергии возбуждения $h\nu_{\text{in}}$ в области края поглощения. Из рисунка видно, как с ростом $h\nu_{\text{in}}$ резко возрастает интенсивность флуоресценции, последовательно возникают резонансы Eu^{2+} и Eu^{3+} , а затем интенсивность эмиссии выходит на приблизительно постоянный уровень, что соответствует переходу электрона с $2p$ -уровня в континуум.

Анализ валентного состояния редкоземельных ионов связан с наличием в RXES-спектрах рамановских ($h\nu_T = \text{const}$) вкладов. На рис. 1 вертикальной линией обозначен RXES-спектр в начальной области поглощения, т.е. перед максимумом поглощения Eu^{2+} . Этот спектр пересекает рамановские сигналы от двух конфигураций, Eu^{2+} и Eu^{3+} , параллельные оси энергии возбуждения $h\nu_{\text{in}}$. При этом сигнал Eu^{2+} в спектре RXES, очевидно, гораздо более сильный, чем затронутый только частично и поэтому крайне слабо разрешенный сигнал Eu^{3+} . С точки зрения разделения валентных вкладов такой спектр имеет преимущество перед спектрами HERFD, так как он содержит только вклады двух валентных компонент и свободен от фона флуоресценции, связанной с перехо-

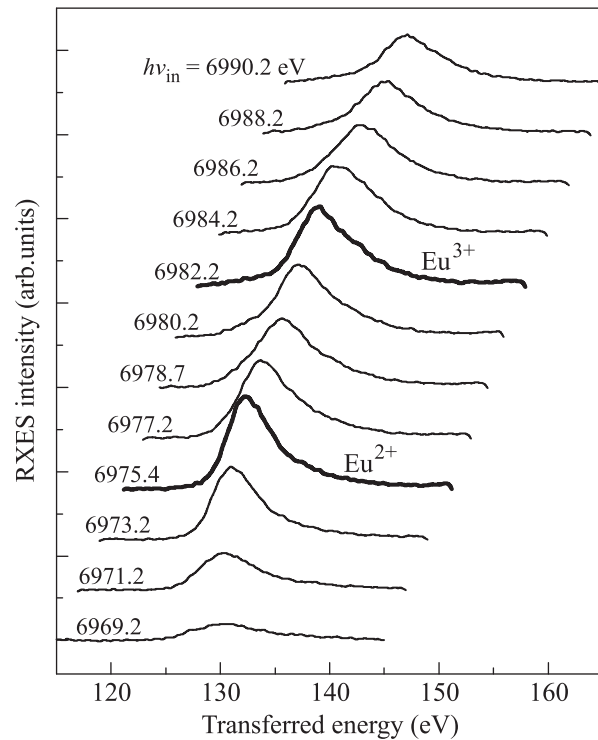


Рис. 3. RXES-спектры образца $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$, взятые через ~ 2 эВ по энергии возбуждения. Выделены спектры, отвечающие резонансам конфигураций Eu^{2+} и Eu^{3+}

дом электрона с $2p$ -уровня в континуум. Таким образом, на RXES-спектре можно точнее отслеживать небольшие относительные изменения интенсивности вкладов Eu^{2+} и Eu^{3+} при изменении температуры, внешнего давления и т.д. Недостатком метода RXES является тот факт, что подобный спектр содержит только относительную информацию о реальном соотношении двух валентных компонент. Для оценки абсолютной величины валентности приходится вводить весовые коэффициенты для вкладов различных состояний при помощи нормировки на валентность, полученную из XANES или HERFD.

Для анализа были взяты спектры RXES различных образцов при энергии возбуждения $h\nu_{\text{in}} = 6970.7$ эВ. При моделировании сигналы компонент Eu^{2+} и Eu^{3+} аппроксимировались простыми гауссианами. Интервал между ними составлял от 6.5 до 6.9 эВ, а ширина отдельных компонент ~ 2.75 эВ. Это, по сути дела, и есть ширина линии флуоресценции Eu $L\beta_{2,15}$. Поскольку она существенно меньше уширения компонент XANES-спектра, RXES-спектр дает более точную оценку соотношения интенсивностей компонент. Пример разложения спектра образ-

ца $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$ при моделировании показан на рис. 4.

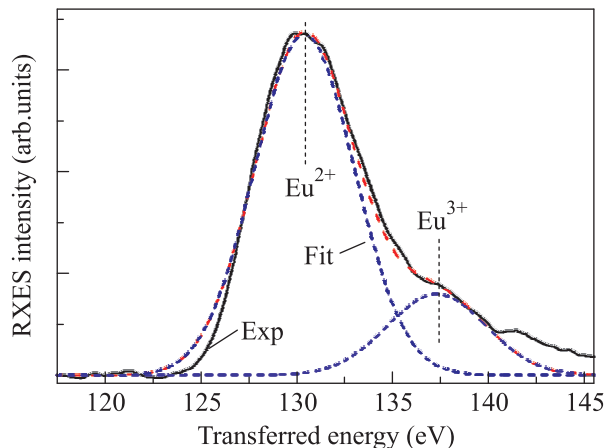


Рис. 4. Моделирование спектра RXES образца $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$ при энергии возбуждения $h\nu_{in} = 6970.7$ эВ с помощью двух гауссианов

Как видно из рис. 4, такое моделирование достаточно хорошо воспроизводит форму спектра, хотя искажения из-за асимметрии формы отдельных компонент в экспериментальном спектре все же присутствуют. В результате моделирования были оценены интенсивности вкладов Eu^{2+} и Eu^{3+} . Вычисление валентности с помощью этих вкладов и ее нормировка на значения, полученные из моделирования спектров HERFD, позволили вычислить отношение весовых коэффициентов вкладов Eu^{2+} и Eu^{3+} . Для разных образцов эти отношения оказались неодинаковыми. В таблице приведены значения валентности, вычисленные из RXES в предположении, что величина отношения весовых коэффициентов рамановских сигналов Eu^{2+} и Eu^{3+} равняется произведению нормировочного коэффициента 1.20 на концентрацию европия в соответствующем образце. Заметное расхождение валентности, полученной разными методами, наблюдается только для образца $\text{Pr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_2\text{P}_2$. Вероятно, это связано с наименьшей интенсивностью линии флуоресценции $\text{Eu } L\beta_{2,15}$ для этого образца из-за малой концентрации европия (0.2), и, как следствие, с худшим соотношением сигнал/шум в спектре RXES по сравнению с остальными образцами.

Таким образом, результаты измерения валентности европия методом RIXS, полученные с помощью анализа спектров HERFD и RXES, так же как и анализ XANES-спектров, показывают, что европий находится в состоянии с промежуточной валентностью во всех исследованных соединениях, включая недопированный образец EuCo_2P_2 , несмотря на установ-

ленное в работе [11] антиферромагнитное упорядочение европиевой подрешетки в EuCo_2P_2 . Замещение Eu на Pr/Nd приводит к существенному увеличению валентности европия в результате роста химического давления в решетке. Вместе с тем валентность европия в $\text{Pr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_2\text{P}_2$ довольно сильно отличается от +3, несмотря на то что межатомное расстояние P–P близко к значению для соединения PrCo_2P_2 , где празеодим имеет целочисленную валентность +3, и для фазы EuCo_2P_2 при высоком давлении, где валентность европия предположительно также составляет +3 [11]. Этим подтверждается предположение [13] о том, что в формировании магнитного упорядочения в системах RCo_2P_2 большую роль играют не только структурные факторы, но и электронное состояние редкоземельных ионов. Рост валентности европия формально можно связать с гибридизацией частично локализованной 4*f*-орбитали Eu с 3*d*-уровнем Co, что, по-видимому, и является причиной возникновения дальнего магнитного порядка в подрешетке кобальта.

Работа частично поддержана РФФИ (грант # 11-02-01174-а), ФЦП “Кадры” (ГК # 16.740.11.0139), а также NSF (DMR-0955353). Авторы выражают благодарность программному комитету HASYLAB за предоставленные возможности проведения измерений RIXS и XANES (проект # I-20100397).

1. M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006 (2008).
2. D. Johrendt and R. Pöttgen, *Phys. C* **469**, 332 (2009).
3. А. П. Менушенков, Р. В. Черников, В. В. Сидоров и др., *Письма в ЖЭТФ* **84**, 146 (2006).
4. P. A. Alekseev, J.-M. Mignot, E. V. Nefedova et al., *Phys. Rev. B* **74**, 035114 (2006).
5. П. А. Алексеев, Ж.-М. Миньо, К. С. Немковский и др., *ЖЭТФ* **132**, 22 (2007).
6. А. П. Менушенков, Р. В. Черников, К. В. Клементьев и др., *ЖЭТФ* **132**, 114 (2007).
7. А. А. Yaroslavtsev, A. P. Menushenkov, R. V. Chernikov et al., *Z. Kristallog.* **225**, 482 (2010).
8. А. П. Менушенков, А. А. Ярославцев, О. В. Гришина и др., *Письма в ЖЭТФ* **94**, 204 (2011).
9. N. H. Duc and P. E. Brommer, *Handb. Magn. Mater.* **12**, 259 (1999).
10. K. Kovnir, C. M. Thompson, H. D. Zhou et al., *Chem. Mater.* **22**, 1704 (2010).
11. M. Chefki, M. M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 802 (1998).
12. C. Huhnt, W. Schlabit, A. Wurth et al., *Phys. Rev. B* **56**, 13796 (1997).

13. K. Kovnir, W. M. Reiff, A. P. Menushenkov et al., *Chem. Mater.* **23**, 3021 (2011).
14. M. Reehuis, P. J. Brown, W. Jeitschko et al., *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 469 (1993).
15. E. Mörsen, B. D. Mosel, W. Müller-Warmuth et al., *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 785 (1988).
16. Д. И. Хомский, *УФН* **129**, 443 (1979).
17. C. Dallera, M. Grioni, A. Shukla et al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 196403 (2002).
18. C. Dallera, E. Annese, and J.-P. Rueff, *Phys. Rev. B* **68**, 245114 (2003).
19. J. Röhler, *J. Magn. Magn. Mater.* **47–48**, 175 (1975).