

# Разделение локальных магнитных вкладов в монокристалле $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ посредством ХМСД-спектроскопии

М. С. Платунов<sup>+1)</sup>, С. Г. Овчинников<sup>+\*×</sup>, Н. В. Казак<sup>+</sup>, Н. Б. Иванова<sup>\*</sup>, В. Н. Заблуда<sup>+</sup>, И. Весчке<sup>°2)</sup>,  
И. Счайле<sup>°2)</sup>, К. В. Ламонова<sup>∇</sup>

<sup>+</sup> Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

<sup>\*</sup> Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

<sup>×</sup> Сибирский государственный аэрокосмический университет им. Решетнева, 660014 Красноярск, Россия

<sup>°</sup> BESSY II, Helmholtz-Zentrum Berlin, 12489 Berlin, Germany

<sup>∇</sup> 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 людовигита  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ . 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 людовигиту. 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 ( $M=M'$ ) людовигита,  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , магнитные свойства которых заметно отличаются.

Людовигит  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  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.

Людовигит  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  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  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ , нежели к  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  [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  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  [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 элементно-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

<sup>1)</sup> e-mail: platunov@iph.krasn.ru

<sup>2)</sup> 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  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  вблизи температур магнитных переходов представляют несомненный интерес.

**2. Образцы и методика эксперимента.** Высококачественные монокристаллы  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  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  $60 \text{ кЭ}$  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  $\mu_+$  и  $\mu_-$  – 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  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  при температуре  $5 \text{ К}$  в магнитном поле  $H = 60 \text{ кЭ}$ . Спектры демонстрируют сложную мультиплетную структуру. Анализируя спектры поглощения в мягкой рентгеновской области, можно оценить электронную конфигурацию пере-

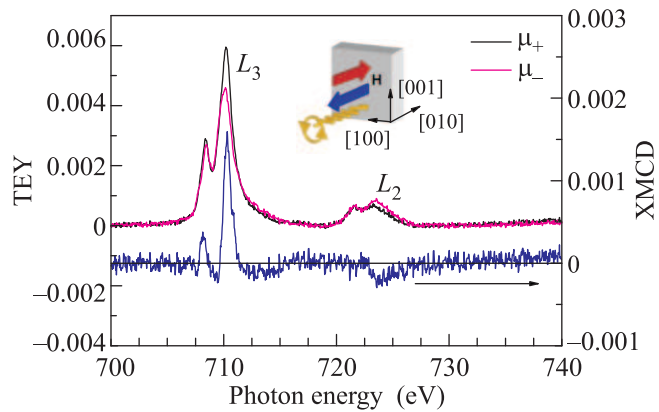


Рис. 1. XAS- и XMCD-спектры  $L_{3,2}$ -края Fe,  $T = 5 \text{ К}$

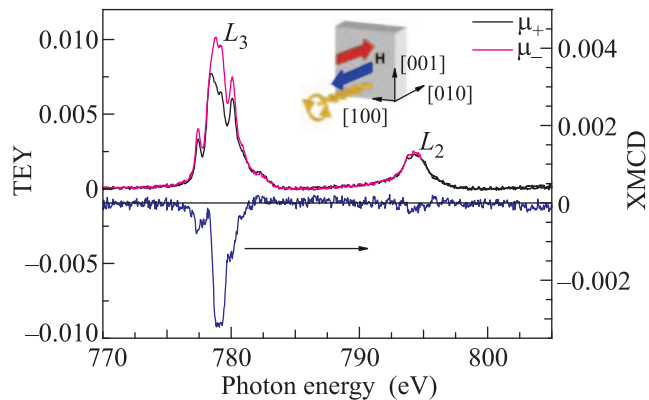


Рис. 2. XAS- и XMCD-спектры  $L_{3,2}$ -края Co,  $T = 5 \text{ К}$

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  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ , 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-

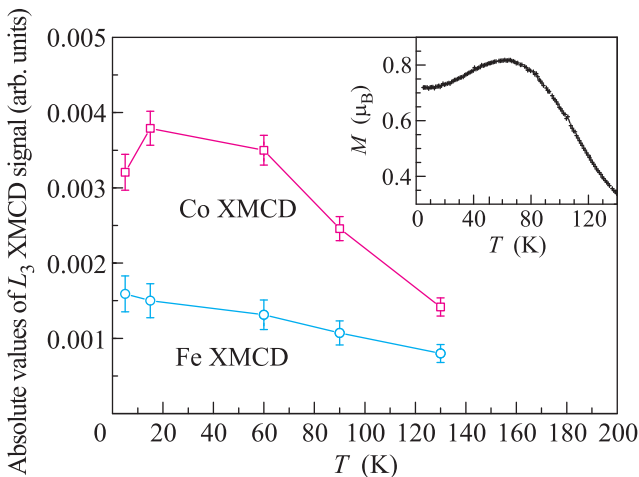


Рис. 3. Температурная зависимость абсолютной величины XMCD-сигнала на  $L_3$ -крае Co и Fe. На вставке – температурная зависимость намагниченности  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$  в поле  $H = 50$  кЭ [1]

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 элементо-селективной намагниченности, измеренные на

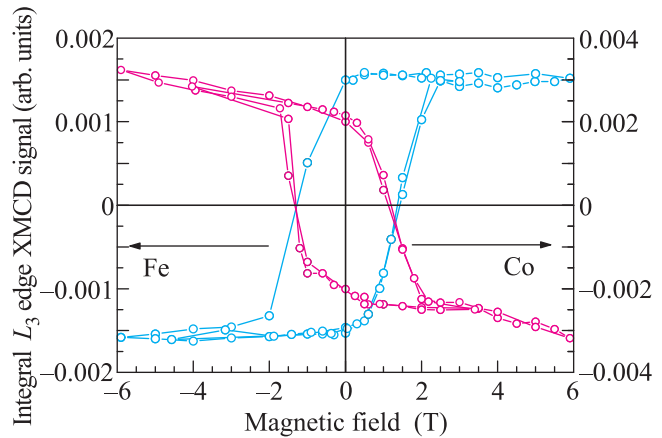


Рис. 4. Элементо-селективные кривые намагничивания, записанные на  $L_3$ -крае поглощения Co и Fe,  $T = 5$  К

$L_3$ -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  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$  по сравнению с исходным  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  [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  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ , 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  $\text{Co}_N$  [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  $\text{Co}^{2+}$  в позициях  $2d$ ,  $2a$  и  $4h$ , а также для иона  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции  $4g$  [1]. На основании расчетов определены ориентации магнитных моментов ионов

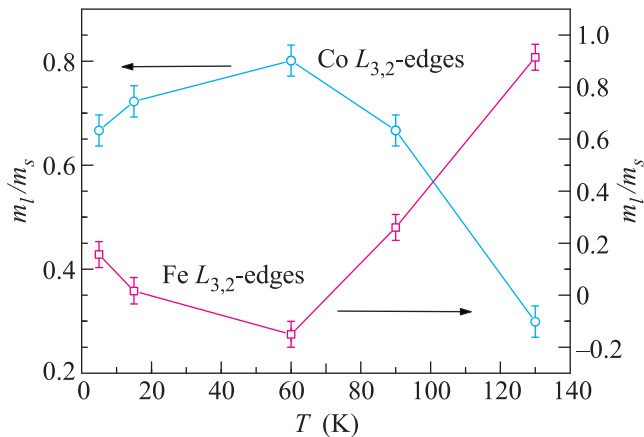


Рис. 5. Температурная зависимость отношения  $m_l/m_s$  для Co и Fe

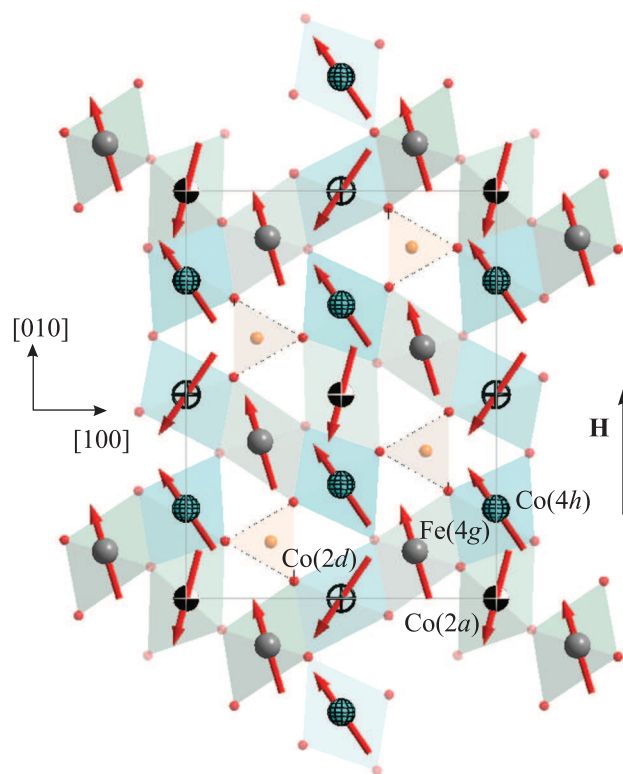


Рис. 6. Направления магнитных моментов Co и Fe для каждой позиции

$\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 6). Видно, что магнитные моменты  $\text{Fe}^{3+}$  лежат в направлении, близком к  $[010]$ . Магнитная подсистема  $\text{Co}^{2+}$  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],  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$ , хорошо согласуются с вышеприведенными выводами.

Итак, в данной работе проведены температурные измерения XAS- и XMCD-спектров в мягкой области рентгеновского излучения в монокристалле  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$ . 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  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$  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).