

РЕНТГЕНОВСКИЙ МАГНИТНЫЙ ДИХРОИЗМ, ПРАВИЛА СУММ, ОРБИТАЛЬНЫЕ И СПИНОВЫЕ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ

Т.В. Кузнецова, В.И. Гребенников

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт физики металлов имени М.Н. Михеева” Уральского отделения Российской академии наук
ул. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация,
E-mail: kuznetsovaups@mail.ru*

X-RAY MAGNETIC DICHOISM, THE SUM RULES AND THE ORBITAL AND SPIN DENSITIES OF STATES

T.V. Kuznetsova, V.I. Grebennikov

*Federal State Budget-funded Institution of Science “Institute of Metal Physics n.a. M.V. Mikheev”
of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
18 Kovalevskoy str., Ekaterinburg, Russian Federation,
E-mail: kuznetsovaups@mail.ru*

Обсуждается проблема определения величины атомных магнитных моментов в соединениях с редкоземельными и переходными элементами по спектрам рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD). Стандартный подход правил сумм часто дает величину моментов в разы меньшую их значений, получаемых из магнитных измерений. Мы связываем это с сильными спиновыми флуктуациями в поверхностном слое, в котором формируется XMCD сигнал. Предложен и реализован способ определения величины локальных магнитных моментов в присутствии сильных флуктуаций.

The problem of determining the atomic magnetic moments value in compounds with rare earth and transition elements from the spectra of X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) is discussed. The standard sum rules approach often gives the value of moments many times less than their values obtained from the direct magnetic measurements. We attribute this to the strong spin fluctuations in the surface layer, where the XMCD signal is formed. A method of finding the value of the local magnetic moments in the presence of strong fluctuations is offered and implemented.

Рентгеновский магнитный круговой дихроизм (XMCD) является мощным инструментом для исследования внутренней магнитной структуры соединений, дающим уникальную возможность разделить спиновый и орбитальный вклады в магнитные моменты атомных компонентов. Однако в соединениях редкоземельных (РЗ) и переходных (П) элементов XMCD спектры часто имеют сложную форму, и непосредственное применение правил сумм не дает реальных значений для магнитных моментов. По этой причине исследователи обсуждают лишь ограниченную качественную информацию о характере изменения XMCD [1-3]. В настоящей работе предлагается новый способ получения величины атомных моментов на поверхности и в объеме образца по спектрам XMCD. Наша идея состоит в том, что указанных соединениях в результате конкуренции $f-d$ взаимодействий возникают сильные спиновые флуктуации в поверхностном (~ 10 нм) слое, из которого собственно и происходит XMCD сигнал (в TEY режиме). Результирующий спектр удастся представить в виде композиции двух сигналов от атомов с моментами, направленными по и против внешнего магнитного поля. Эти сигналы имеют разные энергии, поэтому их можно разделить и получить полную информацию.

Проиллюстрируем наш подход на примере Mn $L_{2,3}$ и Pr $M_{4,5}$ краев поглощения в манганите $La_{0.5}Pr_{0.2}Ca_{0.3}MnO_3$ [4]. Получены спектры поглощения I_+ и I_- циркулярно поляризованных рентгеновских лучей при 2 К в магнитном поле 6,9 Т со спиральностью луча

параллельной и антипараллельной приложенному магнитному полю. Рис. 1 (а) показывает окологкраевую структуру рентгеновского поглощения (XANES) $(I_+ + I_-)/2$, усредненную по поляризации рентгена (или направлению магнитного поля), и разностный XMCD сигнал $(I_+ - I_-)$. Спектр XANES состоит из двух пиков на L_3 крае при 642 и 644 эВ и широкого пика на L_2 крае с центром 654,5 эВ с плечом при 652.5 эВ. Спектр XMCD имеет довольно сложную форму, существенно отличается от спектра чисто переходных соединений (см. рис.3).

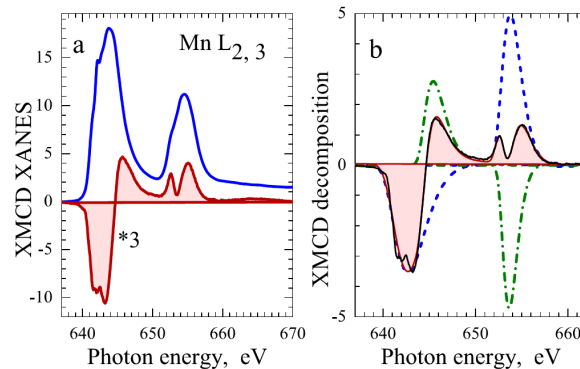


Рис. 1 - (а) Спектр поглощения XANES $(I_+ + I_-)/2$ (синяя линия) в $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и XMCD сигнал $(I_+ - I_-)$ (заполненная область) на Mn $L_{2,3}$ краях при 2 К в магнитном поле 6,9 Т. (б) Mn $L_{2,3}$ XMCD спектр и его представление суммой (сплошная линия) двух сигналов: от атомов с магнитными моментами по полю (синий штрих-пунктир) и против (красный пунктир)

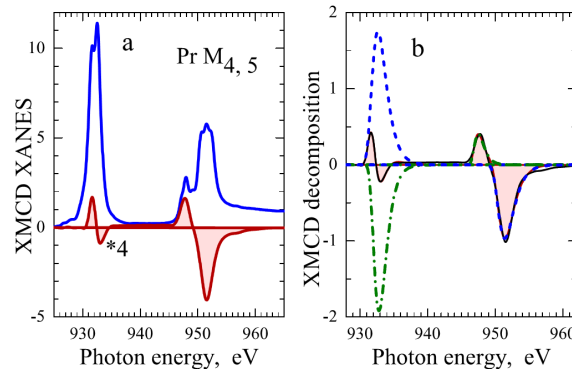


Рис. 2 - То же, что на рис. 1 на Pr $M_{4,5}$ краях поглощения. Направление среднего магнитного момента атомов празеодима противоположно марганцу

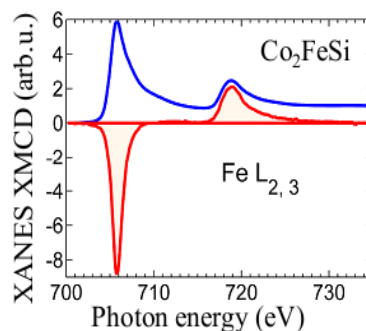


Рис.3 - XANES (синяя линия) и XMCD (заполнено) спектры Fe $L_{2,3}$ краев в сплаве Гейслера Co_2FeSi

На рис. 2 (а) показаны XANES и XMCD спектры Pr $M_{4,5}$ краев, происходящие от переходов электронов из $3d$ остовных уровней в Pr $4f$ валентные состояния выше энергии Ферми. Спектр M_5 показывает интенсивный резкий пик около 932 эВ с мультиплетным расщеплением 1 эВ, линия M_4 подвергается еще большему расщеплению на отдельный пик 948 эВ и группу около 952 эВ. Несмотря на ожидаемый высокий магнитный момент Pr сигнал XMCD очень мал. Его характерной особенностью является сложная форма с изменением знака как на M_5 , так M_4 краях. Заметим, что дихроизм в La $M_{4,5}$ и Ca $L_{2,3}$ спектрах не наблюдается из-за отсутствия магнитных моментов.

Согласно правилам сумм [5] сигнал XMCD может доставить прямую информацию об орбитальном и спиновом магнитных моментах. Однако непосредственное применение правил сумм для Mn и Pr терпит неудачу: рассчитанные значения для магнитных моментов: $0,79 \mu_B$ на атоме марганца и $-0,35 \mu_B$ на празеодиме оказались намного меньше величины $3,75 \mu_B$ на формульную единицу, полученной в измерениях намагниченности. Стандартный подход правил сумм дает слишком малые значения моментов не только в этом случае, но и во многих других соединениях переходных и редкоземельных металлов [1-3, 6, 7]. На наш взгляд причина расхождения заключается в том, что спектры мягкого рентгеновского поглощения регистрируются в режиме полного выхода электронов (TEY) с поверхности толщиной ~ 10 нм, где имеются сильные флуктуации электронной спиновой плотности (ФЭСП) (в объеме они подавлены). Поверхностные флуктуации особенно велики в $d-f$ соединениях из-за конкурирующего обменного взаимодействия $3d$ и $4f$ электронов. Например, в сплаве Гейслера Co_2FeSi (рис. 3) нет конкуренции, нет флуктуаций, вот и сигнал простой.

Кратко опишем схему расчета спектров в подходе ФЭСП [8]. Внутриатомное обменное взаимодействие можно представить как взаимодействие $H = v(n_+ - n_-)$ электронов с флуктуирующим обменным полем $V_s = sv$. Здесь n_s число электронов на атоме с двумя спиновыми проекциями $s = \pm$. В переходных металлах рассматриваются состояния d -симметрии, в РЗ $4f$ -состояния, поскольку они формируют магнетизм. Рассмотрим L спектр поглощения поляризованного рентгеновского излучения на атоме с обменным полем V . Интенсивности поглощения рентгена правой и левой круговой поляризации будут разными из-за различия скоростей переходов w_1 и w_2 для состояний с двумя проекциями спина (вследствие спин-орбитального взаимодействия во внутренней $2p$ оболочке). В результате дихроичная разность пропорциональна разности локальных спиновых плотностей не занятых электронами d -состояний $\rho_s(V, E)$ в флуктуирующем обменном поле V . С учетом вероятности $c(V)$ рассматриваемого значения поля она равна

$$D(V, E) = I_+(V, E) - I_-(V, E) = (w_1 - w_2)c(V)(\rho_+(V, E) - \rho_-(V, E)) \quad (1)$$

Для вычисления спиновой локальной плотности состояний в флуктуирующем поле $\rho_s(V, E)$, используем приближение седловой точки, то есть ограничимся двумя значениями поля $[V_1, V_2]$, вероятности которых соответственно $[c_1, c_2]$. Среднее значение поля равно $\bar{V} = c_1V_1 + c_2V_2$. Характеристики электронов довольно просто получаются в приближении хаотических (коротковолновых) флуктуаций. Основной величиной здесь является так называемая одноузельная функция Грина $G_s(V, z)$, которая описывает многократное рассеяние электронов на локальном флуктуирующем потенциале $V - \bar{V}$,

$$G(V, E) = \frac{g(E - \bar{V})}{1 - (V - \bar{V})g(E - \bar{V})}, \quad g(E - \bar{V}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^0(E')}{E - \bar{V} - E' - i0} dE'$$

Функция Грина в среднем поле $g(E - \bar{V})$ определяется интегралом от плотности состояний $\rho^0(E)$ конкретного соединения. Мнимая часть одноузельной функции Грина

$$\rho_s(V, E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_s(V, E) \quad (2)$$

определяет необходимую для расчета дихроизма (1) функцию $\rho_s(V, E)$ в окрестности атома, на котором действует поле V , а на остальных атомах среднее поле \bar{V} .

Приближение длинноволновых спиновых флуктуаций дает вторую предельную оценку

$$\rho_s(V, E) = \rho^0(E - sv) \quad (3)$$

Расчет дихроизма (1) в двух предельных случаях (длинноволновое и коротковолновое (одноузельное) приближения) дает качественно одинаковые результаты: XMCD сигнал представляет собой сумму двух простых линий (как у Fe на рис.3), только раздвинутых по энергии и имеющих разные знаки и вероятности, соответствующие ориентациям моментов вдоль и против магнитного поля (рис. 4 и 5). В обоих мажорирующих приближениях XMCD сигнал (рис. 5) является знакопеременной функцией энергии. Присутствие змейки (зигзага) в экспериментальных XMCD кривых (см, рис. 1 и 2), указывает на то, что спектр представляет собой сумму сигналов от атомов с разными направлением магнитных моментов. Эта змейка позволяет разделить результирующий спектр на два простых пика и в конечном итоге вычислить флуктуирующие магнитные моменты атомов.

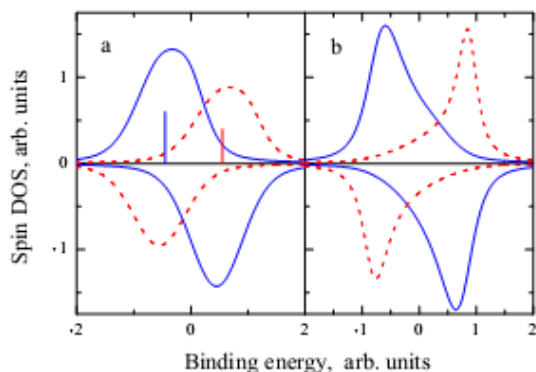


Рис. 4 - (а) Спиновые плотности состояний (DOS) в приближении длинноволновых ФЭСП (3) при величине обменного поля $V_1 = -0,45$ единиц (синяя линия) и $V_2 = 0,55$ (красная штриховая); (б) DOS в модели локальных флуктуаций (2) той же величины

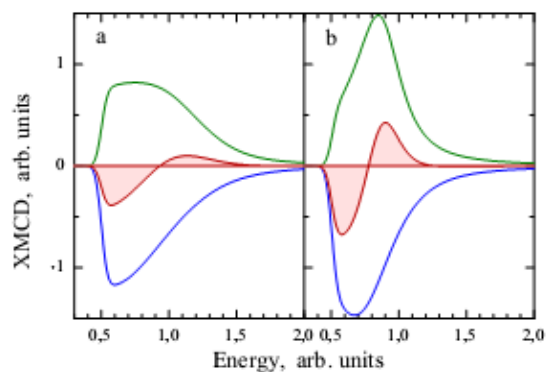


Рис. 5 - Разность спиновых DOS в обменном поле V_1 (синяя), V_2 (зеленая линия) и их сумма (заполненная область) выше уровня Ферми (XMCD спектр (1)) в приближении длинноволновых (а) и локальных (б) ФЭСП. Учтены вероятности $c_1 = 0,6$, и $c_2 = 0,4$

Подгонка параметров линий под экспериментальные кривые позволяет выделить эти вклады и, тем самым, определить параметры спиновых флуктуаций в поверхностном слое и величину атомных магнитных моментов. Оказывается, что экспериментальный XMCD спектр Mn (рис. 1 б) хорошо описывается черной сплошной кривой, которая является суммой сигналов от атомов с моментами вдоль внешнего магнитного поля (синие штрихи) и против (зеленый штрих-пунктир). Далее, применяя правила сумм [5] для каждого сигнала в отдельности, находим спиновые и орбитальные магнитные моменты двух атомных подсистем. Таблица 1 показывает спиновые, орбитальные и полные магнитные моменты атомов Mn, ориентированных по (up) и против (down) направления магнитного поля, а также их сумму и разность. Согласно нашей модели значение суммы $0,79 \mu_B/\text{Mn}$ является результатом для намагниченности поверхности, в то время как разность $3,32 \mu_B/\text{Mn}$ соответствует максимальной намагниченности, которая достигается в объеме. Последнее значение хорошо согласуется с результатами измерений намагниченности насыщения $M_s = 3,75 \pm 0,4 \mu_B/\text{f.u.}$. Получается, что в сильном магнитном поле 6.9 T в поверхностном слое (10 nm глубина выхода электронов) не достигается полного намагничивания: только 62% Mn моментов ориентированы вдоль поля и 38% противоположно, в то время как в объеме моменты полностью упорядочены даже в более слабых полях.

Аналогичные результаты для атомов празеодима представлены на рис. 2 (б) и в Таблице 2. Магнитные моменты Pr (при 2 K) направлены против моментов Mn (и внешнего магнитного поля). Их величина $3,81 \mu_B/\text{Pr}$, причем орбитальный вклад основной. В поверхностном TEY слое 55% Pr атомных моментов ориентированы против намагниченности и 45% вдоль. При более высоких температурах празеодим может вести себя как парамагнитная система.

Таблица 1:

Mn магнитные моменты [μ_B/Mn]				
Магнитный момент	Вверх	Вниз	Поверхность	Объем
спиновый	2.00	-1.30	0.69	3.30
орбитальный	0.06	0.04	0.10	0.02
полный	2.06	-1.26	0.79	3.32

Таблица 2:

Pr магнитные моменты [μ_B/Pr]				
Магнитный момент	Вверх	Вниз	Поверхность	Объем
спиновый	-0.84	0.07	-0.77	-0.91
орбитальный	-1.24	1.66	0.42	-2.90
полный	-2.08	1.73	-0.35	-3.81

Сильное различие поверхностной и объемной намагниченности довольно часто встречается в соединениях редкоземельных и переходных элементов, поэтому мы полагаем наш метод разделения сложного экспериментального спектра XMCD на два простых сигнала, сформированные поверхностными атомами с магнитными моментами, направленными по против приложенного магнитного поля, будет быть полезным при изучении многих материалов с конкурирующими обменными взаимодействиями.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме "Квант" No. 01201463332 при поддержке РФФИ (№ 14-02-00080).

Список использованных источников:

1. *Terashita H., Cezar J. C., Ardito F. M., Bufaical L. F., Granado E.* // Phys. Rev. B. 2012. V 85. P. 104401.
2. *Hauser Adam J., Lucy Jeremy M., Gaultois Michael W., Ball Molly R., Soliz Jennifer R., Choi Yongseong, Restrepo Oscar D., Windl Wolfgang, Freeland John W., Haskel Daniel, Woodward Patrick M. Yang Fengyuan* // Phys. Rev. B. 2014 V. 89. P. 180402.
3. *Giorgetti Christine, Dartyge Elisabeth, Baudelet François, Galéra Rose-Marie* // Phys. Rev B. 2004. V. 70. P. 035105.
4. *Shulyatev D., Karabashev S., Arsenov A., Mukovskii Ya.* // J. Crystal Growth. 1999. V. 198/199. P. 511-516.
5. *Stöhr J., Siegmann H.C.* Magnetism. From Fundamentals to Nanoscale Dynamics, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.
6. *Piamonteze C., Miedema P., de Groot F. M. F.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 184410.
7. *Guo Haizhong, Gupta Arunava, Varela Maria, Pennycook Stephen, Zhang Jiandi* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 172402.
8. *Melnikov N.B., Reser B.I., Grebennikov V.I.* // J. Phys.: Conden. Matt. 2011. V. 23. P. 276003.