

05,01,04

Исследование спинового перехода в монокристалле LaCoO_3 методом рентгеновского магнитного кругового дихроизма на K - и $L_{2,3}$ -краях кобальта

© В.В. Сиколенко^{1,2}, И.О. Троянчук³, Д.В. Карпинский³, А. Rogalev⁴, F. Wilhelm⁴, R. Rosenberg⁵, D. Prabhakaran⁶, Е.А. Ефимова¹, В.В. Ефимов¹, С.И. Тютюнников¹, И.А. Бобриков¹

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

² НОЦ „Функциональные наноматериалы“, Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

³ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

⁴ European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble Cedex, France

⁵ The Advanced Photon Source (APS) Building, USA

⁶ Department of Physics, University of Oxford, United Kingdom

E-mail: vadim.sikolenko@jinr.ru

(Поступила в Редакцию 27 июня 2017 г.)

Спиновые переходы ионов кобальта в монокристалле LaCoO_3 исследованы методом рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD) на K - и $L_{2,3}$ -краях ионов Co^{3+} . Значение орбитального момента ионов кобальта, полученное на K -крае на $3d$ -уровне в области спинового перехода в интервале температур от 25 до 120 К, увеличилось приблизительно в 1.6 раза, тогда как изменение намагниченности в том же температурном диапазоне и магнитном поле выросло более чем в 10 раз.

Эксперименты по XMCD на $L_{2,3}$ -краях кобальта продемонстрировали постепенный рост отношения орбитального к спиновому моменту L/S от 0.48 до 0.53 в температурном интервале от 60 К до 120 К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-50056 и при поддержке гранта БРФФИ-ОИЯИ Т-16Д-009.

DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45382.204

1. Введение

Соединение LaCoO_3 принадлежит к семейству перовскитов, привлекающих интерес благодаря богатому разнообразию физических свойств. При низких температурах обнаружено, что основным состоянием ионов Co^{3+} является низкоспиновое состояние (LS; $t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$) [1–2]. Постепенное изменение электронной конфигурации ионов Co^{3+} в температурном интервале 25–120 К объясняется термической активацией низкоспинового состояния Co^{3+} в промежуточно-спиновое состояние (IS; $t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) или высокоспиновое состояние (HS; $t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$) [1–13]. Авторы [3] показали, что промежуточно-спиновое состояние в LaCoO_3 , индуцированное повышением температуры, может быть стабилизировано сильной $3d(\text{Co}) - 2p(\text{O})$ -гибридизацией. Температурное поведение структурных параметров и намагниченности оказывается в хорошем соответствии со стабилизацией промежуточного состояния при высоких температурах [4–6]. Модель перехода спинового перехода из низко- в высокоспиновое подтверждается нейтронно- и рентгеноструктурными данными [7–11]. Однако результаты исследований методами неупругого

нейтронного рассеяния [12] и электронного спинового резонанса [13] могут быть интерпретированы в рамках модели перехода $LS \rightarrow HS$. Эксперименты XAS и XMCD на $L_{2,3}$ -краях кобальта [13] показывают, что переход спинового состояния в LaCoO_3 может быть интерпретирован термическим возбуждением из низкоспинового основного состояния в трижды вырожденное высокоспиновое состояние. Авторы [14] доказывают, что большой орбитальный момент, обнаруженный при проведении XMCD экспериментах на $L_{2,3}$ -краях кобальта, не согласуется с моделью перехода $LS \rightarrow IS$. Однако исследования LaCoO_3 с помощью NEXAFS на $L_{2,3}$ -краях кобальта [15] обнаружили значительное количество Co^{2+} ионов на поверхности, что указывает на присутствие кислородных вакансий. Последующие данные по исследованию XMCD на $L_{2,3}$ -краях кобальта в $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ показали, что ионы Co^{2+} имеют довольно большой орбитальный момент $L_z/S_z \sim 0.47$, величина которого как раз очень близка к величине, полученной в работе [14]. Кроме того, обнаруженный поверхностный ферромагнетизм в LaCoO_3 [16] указал на значительное различие спинового состояния ионов кобальта на поверхности и в объеме кристалла.

2. Экспериментальная часть

Монокристаллы LaCoO_3 были выращены в атмосфере аргона при давлении 7–9 atm [17]. Поверхность кристаллов была проверена оптическими методами, а также сканирующим электронным микроскопом (SEM), мозаичность кристаллов была проверена нейтронной Лауэ-дифрактометрией, элементный состав и стехиометрия были проверены электронным микроанализатором (EPMA) и термогравиметрическим анализом (TGA) с использованием реометра STA1500. Мозаичность выращенных кристаллов составляла $\sim 1\%$, отклонение от стехиометрического по кислороду состава ~ 0.01 .

Эксперименты по рентгеновскому круговому магнитному дихроизму (XMCD) были выполнены на станции ID12 в европейском центре синхротронных исследований ESRF. Спектры поглощения на K -крае кобальта были измерены по флуоресцентному выходу (TFY) с использованием 98% циркуляционной поляризации. Магнитное поле в 17 Т было приложено параллельно направлению пучка. Для улучшения отношения сигнал-шум каждое измерение повторялось 6–8 раз.

Эксперименты по XMCD на L -краях кобальта проводились по флуоресцентному выходу на станции 4-ID-C фотонного источника Аргонской национальной лаборатории.

3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости намагниченности представлены на рис. 1. Видно, что намагниченность падает при росте температуры до 30 К. Значительное усиление намагниченности наблюдается выше 30 К, что хорошо согласуется с уже опубликованными ранее данными [1–6]. Максимальная намагниченность наблюдается при 120 К. Ниже 25 К зависимость $M(H)$ проявляет нелинейный характер (рис. 1, вставка), таким образом указывая на присутствие магнитных взаимодействий в пределах небольших магнитных кластеров, находящихся в диамагнитной низкоспиновой матрице.

Рис. 2 показывает температурную зависимость спектров XMCD и XANES, измеренных на K -крае кобальта по полному выходу флуоресценции на монокристалле LaCoO_3 . Нормализованный XANES спектр состоит из двух областей: предкраевой (7709–7716 eV) и области непосредственного края поглощения (7716–7740 eV). Предкраевой дублет связан с квадрупольным переходом $1s \rightarrow 3d$, интенсивность которого мала по сравнению с интенсивностью дипольного перехода $1s \rightarrow 4p[\text{Co}] + 2p[\text{O}]$, определяющего структуру K -края поглощения кобальта. Расщепление незанятых $3d$ -уровней октаэдрическим полем кристаллической решетки на t_{2g} и e_g подуровни наблюдается в качестве дублета: интенсивность дихроичного сигнала, которая на основе правил отбора напрямую связана с изменением

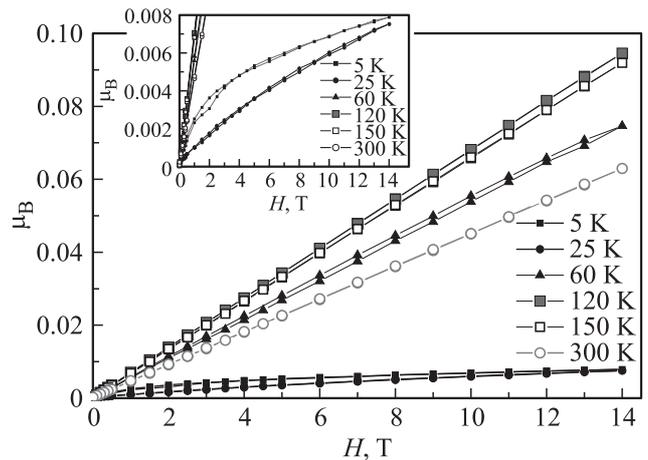


Рис. 1. Зависимость намагниченности от магнитного поля для LaCoO_3 . На вставке показана та же самая зависимость, представленная в другом масштабе.

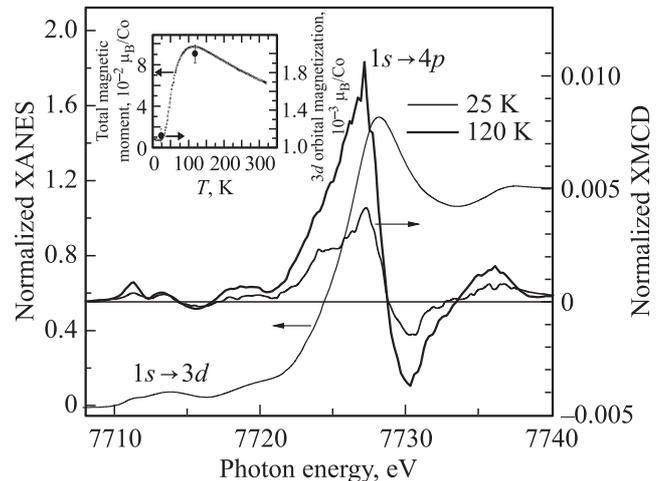


Рис. 2. $\text{Co } K$ -край XANES и температурная зависимость XMCD-спектров при внешнем магнитном поле 17 Т для LaCoO_3 монокристалла, ориентированного параллельно оси c . На вставке представлена температурная зависимость $3d$ -XMCD-интегральной интенсивности и $4p$ -орбитальный момент на ион Co для монокристалла LaCoO_3 .

только орбитального магнитного момента кобальта. Дихроичный сигнал XMCD на K -крае кобальта возникает из-за орбитальной поляризации незанятых $4p$ -состояний, связанных со спиновой поляризацией $4p$ посредством спин-орбитального взаимодействия ξ_{4p} . Спиновая поляризация $4p$ -состояний индуцирована $4p$ -гибридизацией с существенно спин-поляризованной $3d$ -зоной. Так же как и XANES, дихроичный сигнал состоит из предкраевой области и биполярного сигнала (пик вверх/вниз $\sim 7727/7731$ eV). В поле 17 Т амплитуда XMCD сигнала не превышает $\sim 10^{-3}/10^{-2}$ от амплитуды XANES для предкраевой/биполярной особенности соответственно. Слабый XMCD был успешно измерен благода-

ря высокому отношению сигнал/шум, высокой стабильности экспериментальной станции (ID-12 на источнике СИ ESRF, Гренобль) и аккуратной привязке по энергии.

На вставке рис. 2 наблюдается рост орбитальной намагниченности приблизительно в 1.6 раза при увеличении температуры от 25 до 120 К (рис. 2, вставка). В рамках ионной модели [18] такое поведение орбитальной намагниченности хорошо описывается спиновым переходом из высоко- в промежуточно-спиновое состояние на глубине проникновения пучка в кристалл $\sim 5 \mu\text{m}$. Наблюдаемая малая величина орбитальной намагниченности при 25 К и ее изменение в области спинового перехода вблизи ~ 120 К являются аргументом в пользу $\text{HS} + \text{LS} \rightarrow \text{IS} + \text{LS}$ сценария, теоретически предсказанного в работе [3] и примененного в рамках ионной модели [18].

С другой стороны, отметим, что рост кривой намагниченности в поле 14 Т увеличивается более чем в 10 раз при росте температуры в том же температурном диапазоне от 25 до 120 К (рис. 1). Учитывая, что величина намагниченности определяет суммарный (орбитальный и спиновый) магнитный момент образца, то на основе совместного анализа XMCD на K -крае кобальта и SQUID данных можно сделать вывод о преобладающем вкладе изменения спинового магнитного момента в области температур от 25 до 120 К. На рис. 3 представлены нормализованные поляризовано-зависимые $\text{Co } 2p$ -рентгеновские спектры коэффициентов поглощения фотона параллельно μ^+ (сплошная кривая) и антипараллельно μ^- (пунктирная кривая) направлению $\text{Co } 3d$ -спина (магнитного поля). Ниже показаны спектры XMCD (или $\Delta\mu = \mu^+ - \mu^-$) на $L_{2,3}$ -краях кобальта при нормальном падении рентгеновского пучка на поверхность атомарного скола кристалла LaCoO_3 .

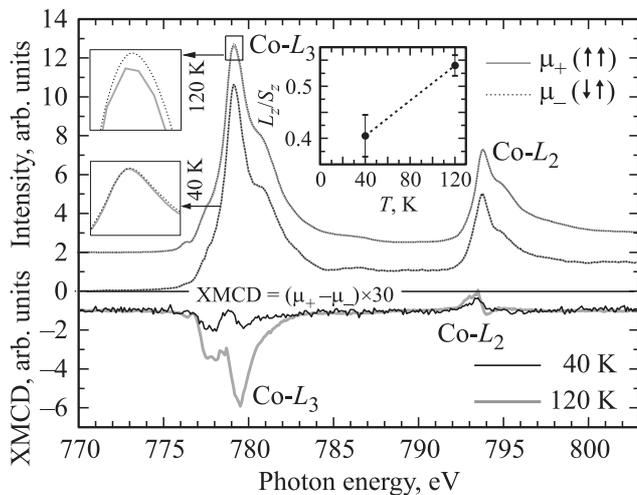


Рис. 3. Экспериментальные данные XAS-, XMCD-спектров на $\text{Co } L_{2,3}$ -краях для монокристалла LaCoO_3 при 40 и 120 К. На вставках представлены температурные зависимости пика XAS на L_3 -крае.

Хорошо видны различия между двумя спектрами с различными направлениями (рис. 3, вставки слева). Интересным фактом, обнаруженным на спектрах XMCD, является то, что XMCD почти равен нулю на L_2 -крае кобальта, в то время L_3 -крае значительно отрицателен. Это напрямую указывает на довольно большой орбитальный вклад (L_z, m_{orb}) кобальта в магнитный момент. В соответствии с [19]

$$\frac{m_{\text{orb}}}{m_{\text{spin}}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\int_{L_3} \Delta\mu(E)dE + \int_{L_2} \Delta\mu(E)dE}{\int_{L_3} \Delta\mu(E)dE - 2 \int_{L_2} \Delta\mu(E)dE}. \quad (1)$$

Вычисленная величина отношения орбитального к спиновому моменту L_z/S_z при нагреве кристалла от 60 до 120 К постепенно растет от ~ 0.48 до ~ 0.53 , в то время как поведение кривой объемночувствительной намагниченности в аналогичном температурном диапазоне и магнитном поле демонстрирует увеличение примерно в 2 раза. Столь существенная разница по видимому обусловлена значительной анизотропией физических (магнитных) свойств на поверхности и в объеме кристалла.

Отметим, что полученные значения L_z/S_z хорошо согласуются с предыдущими аналогичными экспериментами по XMCD на $L_{2,3}$ -краях [14]. В рамках ионной модели [18] столь большое значение L_z/S_z и его незначительный рост соответствует постепенному переходу из высоко- в промежуточно-спиновое состояние.

Существенная разница результатов, полученных с помощью XMCD на K -крае кобальта, а также на $L_{2,3}$ -краях и кривых намагниченностей может быть объяснена наличием разных спиновых состояний Co^{3+} на поверхностных слоях и в объеме кристалла, а также присутствием Co^{2+} на поверхности. Следует отметить, что наши XMCD результаты на $L_{2,3}$ -краях хорошо согласуются и дополняют данные, ранее полученные методом XMCD в [13], а также данные представленные в работе по неупругому нейтронному рассеянию [11], нейтронной дифракции и EXAFS [20–23].

Полученные методом XMCD на $L_{2,3}$ -краях результаты отражают поверхностный вклад, поскольку Co^{3+} ионы являются диамагнитными в объеме кристалла ниже температуры спинового перехода. Незамкнутые химические связи, продольные напряжения и кислородные вакансии в поверхностных и приповерхностных слоях приводят к увеличению объема элементарной ячейки и, как следствие, приводят к стабилизации высоко-спинового состояния ионов Co^{3+} [16,21,24,25]. Возникновение же сильно-гибридизованного металлического промежуточно-спинового состояния ионов Co^{3+} происходит в более глубоких слоях кристалла и стабилизируется посредством сильной гибридизации e_g уровня кобальта с $2p$ -состояниями кислорода.

Авторы выражают благодарность Д.М. Коротину за полезные обсуждения и помощь в работе.

Список литературы

- [1] J.B. Goodenough. *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 287 (1958).
- [2] P.M. Raccah, J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).
- [3] M.A. Korotin, S.Y. Ezhov, I.V. Solovyev, V. Anisimov, D. Khomskii, G. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
- [4] P.G. Radaelli, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. B* **66**, 094408 (2002).
- [5] K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura, J.M. Tranquada, G. Shirane, K. Kohn. *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 290 (1998).
- [6] C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Gröninger, T. Lorenz, P. Reutler, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **66**, 020402 (2002).
- [7] M. Magnuson, S.M. Butorin, C. Sathe, J. Nordgren, P. Ravindran. *Europhys. Lett.* **68**, 289 (2004).
- [8] G. Vanko, J.-P. Rue, A. Mattila, Z. Nemeth, A. Shukla. *Phys. Rev. B* **73**, 024424 (2006).
- [9] G. Maris, Y. Ren, V. Volotchaev, C. Zobel, T. Lorenz, T.T.M. Palstra. *Phys. Rev. B* **67**, 224423 (2003).
- [10] R.F. Klie, J.C. Zheng, Y. Zhu, M. Varela, J. Wu, C. Leighton. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 047203 (2007).
- [11] V.V. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, A.P. Sazonov, V. Sikolenko, H. Szymczak, R. Szymczak. *J. Phys.: Condens. Mater.* **18**, 9541 (2006).
- [12] A. Podlesnyak, S. Streule, J. Mesot, M. Medarde, E. Pomjakushina, K. Conder, A. Tanaka, M.W. Haverkort, D.I. Khomskii. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 247208 (2006).
- [13] S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri, M. Motokawa. *Phys. Rev. B* **66**, 094404 (2002).
- [14] M.W. Haverkort, Z. Hu, J.C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N.B. Brookes, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, L.H. Tjeng. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 176405 (2006).
- [15] T. Burnus, Z. Hu, H.H. Hsieh, V.L.J. Joly, P.A. Joy, M.W. Haverkort, H. Wu, A. Tanaka, H.-J. Lin, C.T. Chen, L.H. Tjeng. *Phys. Rev. B* **77**, 125124 (2008).
- [16] J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. *Phys. Rev. B* **70**, 014402 (2004).
- [17] D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd, F.R. Wondere, T.J. Prior. *J. Cryst. Growth.* **275**, e827(2005).
- [18] Y. Teramura, A. Tanaka, T. Jo. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1053 (1995).
- [19] B.T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- [20] I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, L.S. Lobanovsky. *J. Appl. Phys.* **114**, 213910 (2013).
- [21] I. Troyanchuk, M. Bushinsky, V. Sikolenko, V. Efimov, C. Ritter, T. Hansen, D.M. Többens. *Eur. Phys. J. B* **86**, 435 (2013).
- [22] I. Troyanchuk, D. Karpinsky, V. Sikolenko, V. Efimov, A. Cervellino, B. Raveau. *J. Appl. Phys.* **112**, 013916 (2012).
- [23] V. Sikolenko, I. Troyanchuk, E. Efimov, E. Efimova, D. Karpinsky, S. Pascarelli, O. Zakharko, A. Ignatov, D. Aquilanti, A. Selutin, A. Shmakov, D. Prabhakaran. *J. Phys. Conf. ser.* **712**, 012118(2016).
- [24] D. Fuchs, E. Arac, C. Pinta, S. Schuppler, R. Schneider, H. Lohneysen. *Phys. Rev. B* **77**, 014434 (2008).
- [25] A. Herklotz, A.D. Rata, L. Schultz, K. Dörr. *Phys. Rev. B* **79**, 092409 (2009).