

Перевод статьи

Поверхностная и объемная намагниченность в спектроскопии
рентгеновского магнитного кругового дихроизма

T.V. Kuznetsova^{1, a*}, V.I. Grebennikov^{1,2,b}, Zainullina R.I.^{1,c}, Buling A.^{3,d}
and Kuepper K.^{3,e}

¹Институт физики металлов УрО РАН, Россия

²Уральский федеральный университет, Россия

³Department of Physics, University of Osnabrück, D-49069 Osnabrück, Germany

^akuznetsova@ifmlrs.uran.ru, ^bgreben@imp.uran.ru, ^czainul@imp.uran.ru, ^da_buling@yahoo.de,

^ekarsten.kuepper@uni-ulm.de

Аннотация. Магнитные взаимодействия в $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ исследованы методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS), рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD), и измерениями объемной намагниченности. Предлагается метод количественного определения величины атомных магнитных моментов переходных и редкоземельных элементов, а также намагниченности на поверхности и в объеме образца по экспериментальным L_{2,3} и M_{4,5} XMCD спектрам.

Введение

Рентгеновский магнитный круговой дихроизм (XMCD) является очень мощным инструментом для исследования внутренней магнитной структуры соединений, дающим уникальную возможность разделить спиновые и орбитальные вклады в магнитные моменты. Однако XMCD кривые часто имеют сложную форму и непосредственное применение правил сумм не дают разумных значений для магнитных моментов компонентов в соединениях. По этой причине исследователи ограничиваются только качественной информацией о наличии или отсутствии сигнала XMCD при различных концентрациях атомов, о направлении магнитных моментов переходных и редкоземельных атомов [1-3]. Наша статья дает способ получения величины локальных атомных моментов на поверхности и в объеме. Метод проиллюстрирован на примере соединения $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

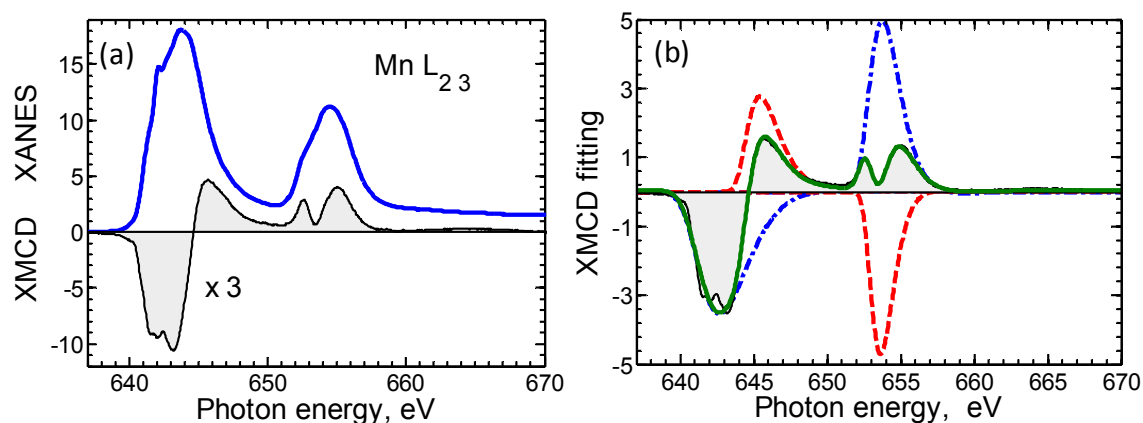
Экспериментальные подробности

Эксперименты проводились на $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ монокристаллов, выращенных методом плавающей зоны [4]. Измерения XPS и XMCD спектров на Ca L_{2,3}, La and Pr M_{4,5} and O K краях были проведены на SIM пучковой линии Швейцарского источника света (SLS). Мы использовали 7 Т, работая с установкой разбавления 3He-4He для того, чтобы достичь базы температуру около 0,7 К. Образец расщеплялся на месте в камере подготовки. Спектры записывались с помощью полного выхода электронов. Ондюляторное основе пучке обеспечивает поток порядка 10^{12} фотонов с-1 в Mn L крае при энергии фотонов около 650 эВ. Инструментальная энергетическое разрешение было 0,16 эВ. Для того чтобы получить однородные и чистые поверхности, анализируемые образцы расщепляется в условиях высокого вакуума в камере приготовления, а затем перемещались для измерения XPS без нарушения вакуума. Давление поддерживалось на уровне примерно 5×10^{-10} мбар при измерениях. Спектры были получены с ~ 100% циркулярно поляризованным пучком в

режиме полного выхода электронов, и нормировались на интенсивность падающего пучка. Данные XMCD были получены 2 К, с чередованием эллиптичности луча между круговой слева и справа, в магнитном поле до 6,9 Т вдоль направления пучка с помощью сверхпроводящего магнита.

Результаты и анализ

Мы измерили спектры XPS на Mn L_{2,3} краях для La_{0.5}Pr_{0.2}Ca_{0.3}MnO₃ монокристаллов возбуждающие электронные переходы из Mn 2р основных уровней в Mn 3d-состояния выше уровня Ферми. Мы изучали спектры поглощения циркулярно поляризованных рентгеновских лучей при 2 К в магнитном поле 6,9 Т со спином пучка параллельно I + и против I- приложенного магнитного поля. Рис. 1 (а) показывает рентгеновского поглощения вблизи края структуры (XANES) (I + + I-) / 2, усредненные по поляризации и направлением магнитного поля и разностный XMCD сигнал (I + - I-) вблизи Mn L_{2, 3} краев (умножается на коэффициент 3). Спектр XANES состоит из двух пиков в краю L₃ на 642 и 644 эВ и широкого пика в краю L₂ с центром в 654,5 эВ с плечом на 652,5 эВ. Спектр показывает аналогичную форму линии ранее данными по Sr-легированного LaMnO₃ [5]. Обращаясь к спектру XMCD, мы видим, что она имеет довольно сложную форму, значительно отличается от спектра чистых переходных металлов [6].



Инжир. 1 (а) Поляризационно усредненные спектры поглощения XANES (I + + I-) / 2 (синий) La_{0.5}Pr_{0.2}Ca_{0.3}MnO₃ и умноженный на коэффициент 3 сигнал XMCD (I + - I-) (заливка) в Mn L_{2, 3} порогах, полученные при 2 К в магнитном поле 6,9 Т. (б) Mn L_{2, 3} XMCD спектр (заливка) и его подгонка (зеленая линия) двумя вкладками от вверх (синий штрих-пунктир) и вниз (красный пунктир) магнитных моментов.

Рис. 2 (а) показывает соответствующие XANES и XMCD (умножается на коэффициент 4) спектры в Pr M_{4,5} края зондирующие электронные переходы с 3d основных уровней Pr 3d в Pr 4f валентные состояния выше энергии Ферми. Спектр M₅ показывает интенсивный резкий пик около 932 эВ с 1 эВ расщеплением мультиплета, в то время как линия M₄ подвергается более сильному расщеплению на пик 948 эВ и группу 952 эВ. Несмотря на ожидаемый большой магнитный момент Pr сигнал XMCD выглядит очень малым. Его характерной особенностью является сложная форма с изменением знака на краю M₅. XMCD сигналы могут быть замечены как для Mn и Pr краев, указывая, что оба элемента обладают магнитным откликом при низких температурах. Все спектры показывают сложную структуру с характерных признаками. С другой стороны, La M_{4,5} и Ca L_{2,3} не показывает какого-либо сигнала XMCD из-за отсутствия значительного магнитных моментов.

В принципе, сигнал XMCD может обеспечить непосредственную информацию о Mn3d и Pr 4f орбитальном и спиновом магнитных моментах через правила сумм [7-9]. Тем не менее, прямое применение правил сумм для извлечения магнитных моментов Mn и Pr неудачно.

Рассчитывая площади Mn L3 и спектров Mn L2 и Pr M5 и Pr M4, а также площадь соответствующих линий рентгеновских спектров, мы находим из правила сумм [6] значения магнитных моментов: 0,79 цВ за атомом марганца и - 0,35 цВ в празеодиме. Это намного меньше, чем значения $3,75 \pm 0,4$ цВ на формульную единицу, полученного при измерении объемной намагниченности. Стандартный подход дает слишком малые значения моментов не только в этом случае, но и во многих других [10]. Это общая проблема для определения магнитных моментов в соединениях переходных и редкоземельных металлов [1-3, 11]. Причина расхождения в том, что данные мягкого XMCD (и XAS), взятые в режиме полного выхода электронов, зондируют приповерхностный слой образца в несколько нанометров, в то время как DC намагниченность показывает объемную намагниченность. Чтобы получить количественное описание, мы предлагаем следующую модель магнитной электронной структуры. Намагниченность в поверхностных слоях меньше, чем в объеме, потому что атомные магнитные моменты на поверхности могут быть направлены как вдоль внешнего магнитного поля и в противоположном направлении. Соответственно, сигнал XMCD является суммой двух сигналов простой формы с различными знаками. Суммирование создает результирующее комплексное XMCD спектр.

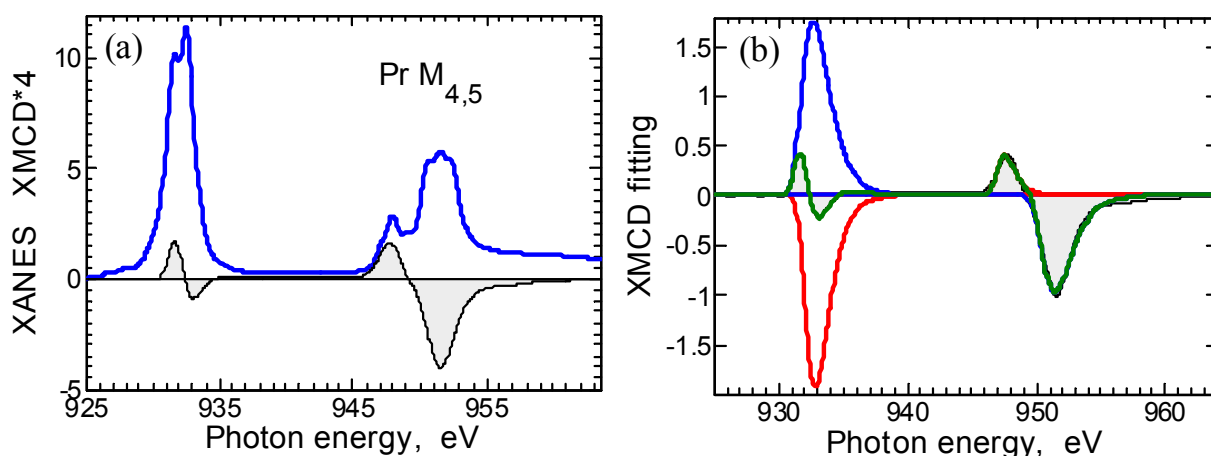


Рис. 2 (а) Усредненные по поляризации спектры поглощения XANES $(I + + I-) / 2$ (синий) $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и сигнал XMCD $(I + - I-)$, умноженной на коэффициент 4 (заливка) на Pr M4,5 края, снятые при 2 К в магнитном поле 6,9 Т. (б) Pr M4, 5 XMCD спектр (заливка) и его установки (зеленая линия) и вклады от вверх (синий штрих- пунктир) и вниз (красные точки) магнитных моментов.

Используя стандартную математическую процедуру подгонки, мы определили сигналы от двух направлений, как показано на рис. 1 (б). Экспериментальный спектр XMCD хорошо описывается зеленой сплошной кривой, которая является суммой вкладов от атомов, моменты которых ориентированы вдоль внешнего магнитного поля (синяя штрихпунктирная линия) и против (красная пунктирная линия). Применяя правила сумм для каждого сигнала в отдельности, мы находим спиновый и орбитальный магнитные моменты вверх и вниз атомной подсистем. Таблица 1 показывает спиновый, орбитальный и полный магнитный моменты атомов Mn, ориентированных в вверх и вниз по направлению магнитного поля, а также их сумму и разность. По нашей модели значение суммы 0,79 цВ / Mn является результатом для поверхностного намагниченности в то время как разница 3,32 цВ / Mn описывает максимальную намагниченность, достижимую в объеме. Последнее значение хорошо согласуется с измерениями намагниченности на постоянном тока, которые дают $M_s = 3,75 \pm 0,4$ цВ / FU Таким образом, мы можем заключить, что в сильном магнитном поле 6,9 Т поверхностные слои (10 нм общая глубина выхода электронов) не полностью намагничены: 62% Mn атомные моменты ориентированы вдоль

намагниченности и 38% в противоположном направлении, в то время как объемные состояния полностью поляризованы в значительно более слабых полях.

Table 1. *The Mn magnetic moments* [μ_B/Mn]

Magn. moment	up	down	Surface up+down	Bulk up – down
spin	2.00	-1.30	0.69	3.30
orbital	0.06	0.04	0.10	0.02
total	2.06	-1.26	0.79	3.32

Table 2. *The Pr magnetic moments* [μ_B/Pr]

Magn. moment	up	down	Surface up+down	Bulk up– down
spin	-0.84	0.07	-0.77	-0.91
orbital	-1.24	1.66	0.42	-2.90
total	-2.08	1.73	-0.35	-3.81

Такие же результаты для атомов Pr представлены на рис. 2 (б) и Таблица 2. Pr магнитные моменты (при 2 К) направлены против моментов Mn (и внешнего магнитного поля). Их величины равны 3,81 μ_B / Pr. В поверхностных слоях 55% Pr атомные моменты ориентированы против намагниченности магнитного а 45% вместе. При более высоких температурах моменты Pr может вести себя как парамагнитного системы, не давая значительный вклад в суммарной намагниченности.

Выводы

Сильные различия между поверхностной и объемной намагниченностями являются довольно распространенными в соединениях редкоземельных и переходных элементов. Мы предлагаем метод разделения сложного экспериментального спектра XMCD на два простых сигнала, происходящих от поверхностных атомов с магнитными моментами, ориентированными вдоль и против приложенного магнитного поля. Применяя правила сумм для каждого сигнала, можно определить величину атомных магнитных моментов (орбитальных и спиновых) и вычислить намагниченность на поверхности и в объеме. Мы продемонстрировали работу метода на примере манганитов $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ но мы считаем, что это будет полезно при изучении многих материалов.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ № 14-02-00080, 14-02-00260 and УрО РАН 12-U-2-1002.

Цитируемая литература

[1] H. Terashita, J. C. Cezar, F. M. Ardito, L. F. Bufaical, and E. Granado, Element-specific and bulk magnetism, electronic, and crystal structures of $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, Phys. Rev. B 85 (2012) 104401 1–9.

[2] Adam J. Hauser, Jeremy M. Lucy, Michael W. Gaultois, Molly R. Ball, Jennifer R. Soliz, Yongseong Choi, Oscar D. Restrepo, Wolfgang Windl, John W. Freeland, Daniel Haskel, Patrick M. Woodward, and Fengyuan Yang, Magnetic structure in epitaxially strained $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ thin films by element-specific XAS and XMCD, Phys. Rev. B 89, 180402(R) – Published 8 May 2014

[3] Christine Giorgetti and Elisabeth Dartyge, François Baudalet, Rose-Marie Galéra, XMCD at the L II,III edges of Er in ErMn_2 , ErFe_2 , ErCo_2 , ErNi_2 , and ErAl_2 Laves phases and in $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Phys. Rev B70 (2004) 0351051–12.

[4] Shulyatev D., Karabashev S., Arsenov A., Mukovskii Ya., Growth and investigation of doped rare earth manganite single crystals, J. Crystal Growth. 198/199 (1999) 511–515.

[5] M. Abbate, F.M. F. de Groot, J. C. Fuggle, A. Fujimori, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, G. A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki, and S. Uchida, Controlled-valence properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by soft-x-ray absorption spectroscopy, Phys. Rev. B 46 (1992) 4511–4519.

- [6] J. Stöhr H.C. Siegmann, *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*, Springer, Berlin Heidelberg, 2006.
- [7] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, X-Ray Circular Dichroism as a Probe of Orbital Magnetization, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1943–1946.
- [8] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, X-Ray Circular Dichroism and Local Magnetic Fields, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 694–697.
- [9] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 152–155.
- [10] C. Piamonteze, P. Miedema, and F. M. F. de Groot, Accuracy of the spin sum rule in XMCD for the transition-metal L edges from manganese to copper, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 184410 1–12.
- [11] Haizhong Guo, Arunava Gupta, Maria Varela, Stephen Pennycook, and Jiandi Zhang, Local valence and magnetic characteristics of $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 172402 1–4.