

На правах рукописи



Платунов Михаил Сергеевич

**КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ
ОКСИБОРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Овчинников Сергей Геннадьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Панкрац Анатолий Иванович
доктор физико-математических наук
Кочубей Дмитрий Иванович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «__» _____ 2013 г. в 14.30 на заседании диссертационного совета при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 660036 Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук

Автореферат разослан «28» декабря 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук



Втюрин А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Перспективы развития современных технологий в области твердотельной микро- и нанoeлектроники настоятельно диктуют потребности синтеза новых материалов для этих приложений.

Одним из интереснейших классов новых перспективных монокристаллических материалов, обладающих уникальными физическими свойствами, являются оксибораты переходных металлов. Класс природных боратов насчитывает более 140 минеральных видов. Кристаллы синтетических боратов, полученные высокотемпературными методами, обладают целым рядом перспективных физических свойств и вызывают огромный интерес в силу потенциальных возможностей их практического применения. Разнообразие магнитных, магнитоупругих, магнитооптических, резонансных и других физических свойств используется в прикладной магнитооптике, в различных устройствах микроэлектроники, магнитоакустики и т.д. Одна из основных областей применения данных кристаллов – твердотельные детекторы ионизирующих излучений и лазерная техника (например, кристаллы серии $\text{Li}_6(\text{Y,Gd,Eu})(\text{BO}_3)_3$, в том числе легированные трехвалентными ионами Eu, Ce). На сегодняшний день известно, что тригональные монокристаллы гадолиний-алюминиевого бората, допированные Nd^{3+} – это один из самых эффективных материалов для диодно-накачиваемых лазеров с самоудвоением частоты. Высокая оптическая прозрачность, а также радиационно-оптическая устойчивость, нашли применение в качестве оптического материала для регистрации нейтронов сцинтилляционным методом. Кристаллы боратов перспективны в качестве преобразующих и волноводных оптических сред для работы в ультрафиолетовой области спектра. Уникальное сочетание электрических и магнитных свойств может быть ис-

пользовано как основа для конструирования магнитоуправляемых акустических фильтров, генераторов, частотных преобразователей, а также спиновых клапанов в спинтронике и магнитных головок для записи и считывания информации. Примером последнего могут служить тригональные мультиферроики семейства хантитов $R_{1-x}^1 R_x^2 \text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (R – редкоземельный элемент), синтезированные и впервые исследованные в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

Оксибораты переходных металлов демонстрируют широкое разнообразие кристаллических структур. В соответствии с природными минералами оксибораты с различными структурами носят название кальцитов, варвикитов, людвигитов, хантитов, пироборатов, котоитов и т.д. Как правило, эти кристаллические структуры содержат низкоразмерные элементы в виде стенок или лент. При этом различные кристаллографические положения переходных ионов неэквивалентны, а обменные взаимодействия между ними подчиняются сложной иерархии.

Множество вопросов о физических механизмах, приводящих к необычным свойствам оксиборатов переходных металлов остаются нерешенными. Очень важно выделить вклад каждого магнитного элемента, содержащегося в таких материалах, и определить спиновый и орбитальный моменты. Это возможно сделать с использованием элементночувствительных методов, основанных на спектроскопии рентгеновского поглощения (X-ray absorption spectroscopy). Магнитные свойства исследуются с использованием спин-зависимых спектров рентгеновского поглощения, используя рентгеновский магнитный круговой дихроизм.

Из вышесказанного следует, что комплексное экспериментальное исследование структурных и магнитных свойств таких материалов является особенно актуальным.

В данной работе в качестве **объектов исследования** выбраны оксидораты переходных металлов со структурой людвигита Co_3VO_5 , $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$, $\text{Co}_{3-x}\text{Ga}_x\text{VO}_5$, $\text{Co}_{3-x-y}\text{Mg}_x\text{Ga}_y\text{VO}_5$ (синтезированы впервые).

Цель работы: Комплексное исследование взаимосвязи кристаллической и магнитной структуры кобальтсодержащих оксидоратов Co_3VO_5 , Co_2FeVO_5 , $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ и CoMgGaVO_5 , в том числе посредством синхротронного излучения.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие **задачи**:

1) Провести паспортизацию монокристаллов Co_3VO_5 , Co_2FeVO_5 , $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ и CoMgGaVO_5 . Изучить кристаллическую структуру методом рентгеновской дифракции (XRD). Определить структурные параметры. Изучить катионное распределение по позициям.

2) Посредством EXAFS-спектроскопии исследовать локальную атомную структуру ионов переходных металлов в монокристаллах Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 . Определить валентное состояние ионов Co, Fe с использованием XANES-спектроскопии. Провести уточнение химических формул через соотношение переходных элементов Co/Fe. Исследовать локальное окружение вблизи поглощающих атомов Co, Fe и провести анализ кислородного окружения металлических ионов. Провести сопоставление данных по XRD- и XAFS-исследованиям.

3) Изучить полевые и температурные зависимости статической намагниченности и динамической магнитной восприимчивости для монокристаллов Co_3VO_5 , Co_2FeVO_5 , $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ и CoMgGaVO_5 , ориентированных в различных кристаллографических направлениях. Исследовать влияние диамагнитного разбавления.

4) Исследовать температурные и полевые зависимости XMCD - спектров в монокристаллах Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 в области жест-

кого и мягкого рентгеновского излучения. Изучить температурные зависимости величины XMCD-сигнала, полученного вблизи K - и $L_{3,2}$ -краев поглощения Co^{2+} и Fe^{3+} . Разделить спиновый (m_s) и орбитальный (m_l) вклады в полные магнитные моменты Co^{2+} и Fe^{3+} . Дать анализ кристаллической и магнитной структур кристаллов на основании сопоставления данных макро - и микроскопических исследований.

Научная новизна работы.

В работе экспериментально исследованы структурные и магнитные свойства оксидоратов переходных металлов, большая часть из которых синтезирована впервые, с использованием как традиционных методов исследования (рентгеноструктурный анализ, магнитометрия), так и современных методов рентгеновской спектроскопии с использованием источника синхротронного излучения (XANES-, EXAFS-, XMCD-спектроскопия), что позволяет получить принципиально новые данные о свойствах объектов исследования.

Научная и практическая значимость.

В результате комплексного исследования магнитных и электронных свойств монокристаллов Co_3VO_5 , Co_2FeVO_5 , $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$, CoMgGaVO_5 получен ряд параметров электронной и магнитной структуры, позволяющие более глубоко понять механизмы взаимодействий в оксидоратах. Показано, что магнитные и электронные свойства тесно связаны с кристаллохимическими особенностями оксидоратов. Полученная информация может быть использована для прогнозирования свойств других кобальтсодержащих оксидов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением адекватных современных методов исследования (монокристаллическая рентгеновская дифракция, вибрационная и SQUID-

магнитометрия, XAS- и XMCD-спектроскопия и т.д.), использованием оборудования, обеспечивающего необходимую точность эксперимента, совпадением в целом структурных и магнитных свойств монокристаллов, полученных традиционными методами и с применением синхротронных методик, совпадением с литературными данными величин температур переходов для Co_3VO_5 . Применяемые физические подходы соответствуют природе наблюдаемых явлений. Достоверность также подтверждается тем, что магнитное поведение $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ образца, предсказанное на основе модели разбавленного диэлектрика, в данной работе обнаружено экспериментально.

Положения на защиту:

- 1) Результаты исследования кристаллической структуры монокристаллов Co_3VO_5 , Co_2FeVO_5 , $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$, CoMgGaVO_5 .
- 2) Результаты исследования магнитных свойств монокристаллов Co_3VO_5 , Co_2FeVO_5 , $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$, CoMgGaVO_5 .
- 3) Результаты исследования спектров рентгеновского поглощения (XAS) и магнитного кругового дихроизма (XMCD) в областях мягкого и жесткого рентгеновского излучения в монокристаллах Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 .

Апробация работы: Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих мероприятиях: Международная конференция IV Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» Nanospintronics (г. Екатеринбург, 2010 г.); Межвузовская региональная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых НКСФ XXXIX, XXXX (Красноярск, 2010-2011 гг.); Конференция молодых ученых КНЦ СО РАН (г. Красноярск, 2010-2012 гг.); Российская школа молодых специалистов по синхротронному излучению "Школа СИ - 2010" (г. Новоси-

бирск, 2010 г.); ЦКП "Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения" (ИЯФ СО РАН), станция EXAFS-спектроскопии (г. Новосибирск, 2010-2011 гг.); НИЦ «Курчатовский институт» Центр синхротронного излучения и нанотехнологий, станция «Структурного материаловедения» (г. Москва, 2010-2012 гг.); Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (г. Нижний Новгород, 2011 г.); Московский международный симпозиум по магнетизму (Moscow International Symposium on Magnetism, MISM-2011) (г. Москва, 2011 г.); Международная лаборатория высоких магнитных полей и низких температур (International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures, Wroclaw, Poland) (г. Вроцлав, 2011 г.); Европейский центр синхротронного излучения (European Synchrotron Radiation Facility, ESRF, Grenoble, France) (г. Гренобль, 2011 г.); 22-ая Международная конференция ESRF: магнитные материалы в экстремальных условиях (22nd ESRF Users' Meeting, Workshop "Magnetic Materials under Extreme Conditions") (г. Гренобль, 2012 г.); Германский центр синхротронного излучения (BESSY, Berlin, Germany) (г. Берлин, 2012 г.); XIX Национальная конференция по использованию Синхротронного Излучения "СИ-2012" (г. Новосибирск, 2012 г.); IX Сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур ОКНО, (г. Омск, 2012 г.); Семинар Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск, 2012 г.); Семинар НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва, 2012 г.);

Личный вклад автора: Автором создан автоматизированный экспериментальный комплекс для измерения электро- и магнетосопротивления материалов на основе микроконтроллера Atmega128. Автор диссертации лично планировал и проводил измерения намагниченности, спектров рентгеновского поглощения и рентгеновского магнитного кру-

гового дихроизма. Также автором работы проделан анализ полного набора структурных, магнитных, XAS- и XMCD-экспериментальных данных, их математическая обработка и интерпретация.

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 7 печатных работах, из них 4 статьи в центральных рецензируемых журналах, 3 публикации в сборниках трудов международных конференций.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, шести глав, результатов, заключения и списка литературы, изложена на 131 странице, включает 42 рисунка и 16 таблиц. Список цитируемой литературы включает 109 наименований.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы гранта Президента РФ НШ-1044.2012.2, гранта Президента РФ МК-5632.2010.2, гранта РФФИ 09-02-00171-а и гранта РФФИ 11-02-92001-ННС_а; Платунов М.С. благодарит за финансовую поддержку для участия в конференциях 22nd ESRF Users' Meeting 2012, Workshop «Magnetic Materials under Extreme Conditions» и СИ-2012 Фонд Михаила Прохорова и Краевое государственное автономное учреждение «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко рассмотрено научное значение комплексных экспериментальных исследований соединений оксиборатов переходных металлов, дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы диссертации, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава диссертации посвящена рассмотрению современного состояния физики низкоразмерных систем на примере оксиборатов переходных металлов со структурой людвигита. Особое внимание уде-

лено рассмотрению структурных и магнитных свойств, а также магнитной анизотропии.

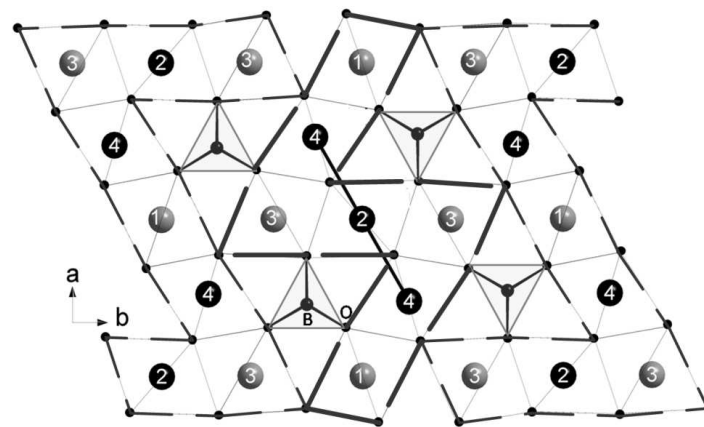


Рис. 1. Зигзагообразные стенки в кристаллической структуре людвигита. Большими кружками показаны металлические ионы, цифрами указаны неэквивалентные кристаллографические позиции.

Людвигитам присуща ромбическая кристаллическая структура группы $Pbam$. Ионы металла могут занимать 4 неэквивалентные позиции с ярко выраженным предпочтением в зависимости от валентности. Схематически кристаллическая структура людвигита показана на рис. 1 в проекции на кристаллографическую плоскость ab . Ионы в позициях 2 и 4 образуют триады I-го типа 4-2-4. Ионы в позициях 1 и 3 образуют триады II-го типа 3-1-3. Зигзагообразные стенки, образованные октаэдрами с общими ребрами, распространяются вдоль кристаллографического направления c .

Вторая глава посвящена описанию объектов изучения, технологии их приготовления, методик исследования структурных, магнитных

свойств как традиционными методами (рентгеновская дифракция, магнитометрия), так и с помощью XAFS- и XMCD-спектроскопии.

Третья глава посвящена рентгеноструктурным исследованиям монокристаллов Co_3VO_5 , Co_2FeVO_5 , $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$, CoMgGaVO_5 . Кристаллическая структура людовгита является достаточно сложной. Наличие низкомерных подструктур определяет иерархию обменных взаимодействий в этих материалах. Поэтому результаты кристаллографических исследований описаны детально. Результаты структурных исследований показали распределение катионов по неэквивалентным позициям. Обнаружено, что M^{3+} ионы занимают октаэдрические позиции с более несимметричным окружением.

Четвертая глава посвящена изучению валентного состояния и локальной кристаллической структуры ионов кобальта и железа в составах Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 с помощью EXAFS- и XANES-спектроскопии (рис. 2). Обнаружены особенности на K -крае поглощения, соответствующие квадрупольному $1s - 3d$ и дипольному $1s - 4p$ переходам. Межионные расстояния, определенные методом EXAFS-спектроскопии, находятся в полном соответствии с данными монокристаллической рентгеновской дифракции. Обнаружены изменения в локальной атомной структуре монокристаллов Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 при замещении на железо.

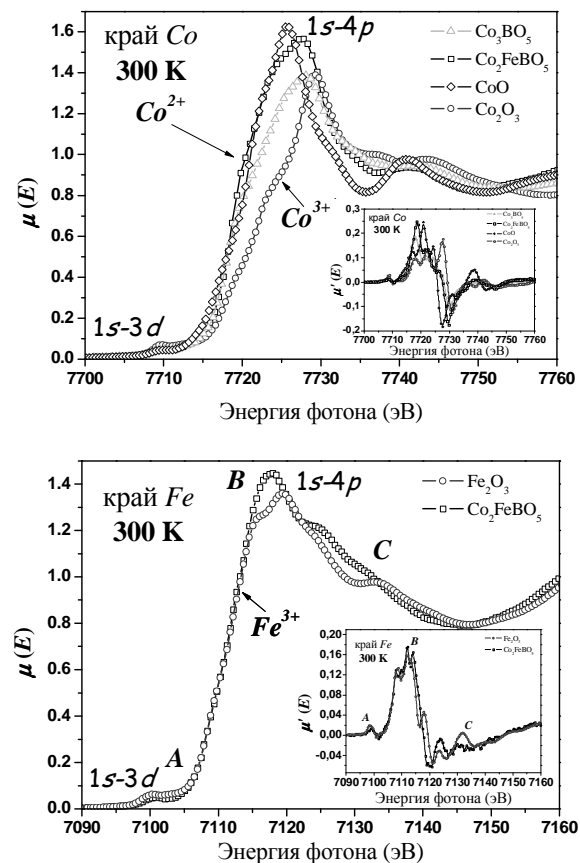


Рис. 2. XANES-спектры и их первые производные (на вставках) (K -край Co и Fe) составов Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 при 300 К в сравнении со спектрами Co^{3+} , Co^{2+} и Fe^{3+} .

Пятая глава посвящена исследованиям намагниченности и магнитной восприимчивости монокристаллов Co_3VO_5 , Co_2FeVO_5 , $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$, CoMgGaVO_5 .

Главным результатом проведенных магнитных измерений на Co_3VO_5 (рис. 3) и Co_2FeVO_5 является обнаружение ярко выраженной магнитной анизотропии. Магнитная анизотропия проявляется уже в па-

рамагнитном состоянии. При намагничивании в кристаллографическом направлении b для обоих материалов парамагнитные температуры Кюри θ_b положительны, а при намагничивании в направлениях a и c $\theta_{a,c}$ – отрицательны, причем $|\theta_{a,c}| \gg |\theta_b|$.

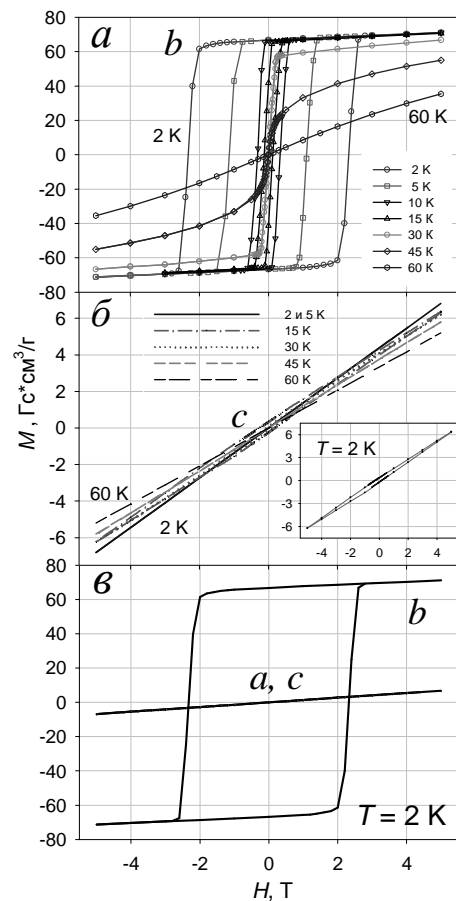


Рис. 3. Изотермы намагничивания кристалла Co_3VO_5 . (а) – намагничивание в направлении b ; (б) – намагничивание в направлении c ; (в) – кривые намагничивания в направлениях a , b и c при $T = 2$ К. На вставке к среднему рисунку (б) – слабо выраженный гистерезис кривой намагничивания в направлении c при $T = 2$ К.

Ранее было известно, что кристаллографическое направление c является трудной осью намагничивания, но вопрос о магнитной анизотропии в плоскости ab не поднимался. Магнитные измерения проводились на кристаллах со случайной ориентацией магнитного поля в плоскости ab или на порошках. Эта проблема оставалась неразрешенной в течение ряда лет. С помощью измерений на ориентированных образцах в данной работе нами показано, что в Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 существует значительная анизотропия в плоскости ab . Кристаллографическое направление b – легкая ось намагничивания. В этом направлении, как в Co_3VO_5 , так и в Co_2FeVO_5 магнитное упорядочение, по-видимому, ферромагнитное.

Смешанный состав Co_2FeVO_5 проявляет те же две характерные температуры магнитного упорядочения, что и Fe_3VO_5 , но не Co_3VO_5 , несмотря на большую концентрацию кобальта, чем железа. Температура первого магнитного перехода 110 К. Мессбауэровские и нейтронографические данные для Fe_3VO_5 показали, что при этой температуре упорядочиваются магнитные моменты ионов в триадах 4 – 2 – 4. В то же время, согласно рентгеноструктурным данным, приведенным в данной работе, в смешанном соединении Co_2FeVO_5 ионы железа с выраженным предпочтением заполняют именно эти позиции, что и объясняет подобие магнитного поведения Co_2FeVO_5 и Fe_3VO_5 .

Природа магнитных переходов в Co_2FeVO_5 на данный момент до конца не выяснена. Согласно нейтронографическим данным работы [F. Bordet et al. PRB 79, 144408 (2009)] в Fe_3VO_5 , магнитные моменты ионов в триадах 4 – 2 – 4 и 3 – 1 – 3 упорядочиваются ортогонально при температурах 110 и 70 К, соответственно. Это располагает к предположению, что сценарий магнитного упорядочения в смешанном соединении Co_2FeVO_5 такой же. Однако, согласно текущим данным, антиферромаг-

нитное упорядочение в Co_2FeVO_5 при 110 К (рис. 4) устанавливается в кристаллографическом направлении a , а не b , как это происходит в исходном Fe_3VO_5 . Кроме того, не исключена и возможность спин-переориентационных переходов.

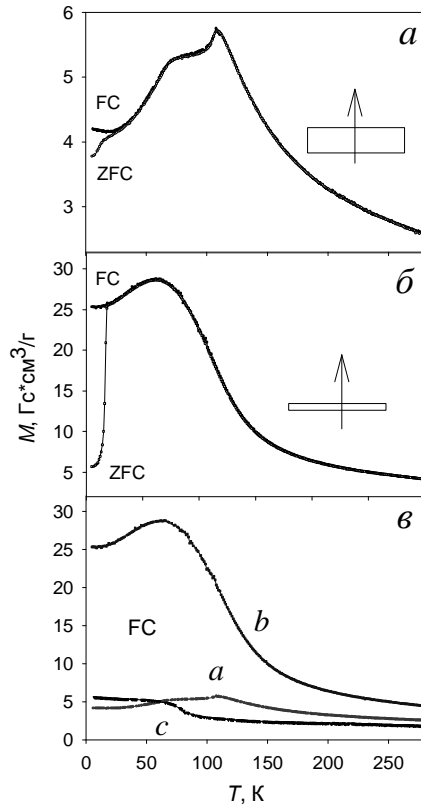


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности Co_2FeVO_5 в магнитном поле 5 Т. (а) – магнитное поле в направлении a ; (б) – магнитное поле в направлении b ; (в) – температурные зависимости намагниченности, полученные при охлаждении в магнитном поле (FC - кривые) для трех кристаллографических направлений a , b и c .

Замещение 20% ионов Co^{3+} на немагнитный Ga^{3+} вызывает эффект диамагнитного разбавления: тип магнитного упорядочения не меняется, но температура фазового перехода слегка снижается $T_N = 37$ К. При этом исчезает одноосная анизотропия и возникает анизотропия типа «легкая плоскость» ab - плоскость.

Температура магнитного упорядочения в CoMgGaVO_5 значительно ниже (25 К против 43 К для Co_3VO_5), чем в исходном кобальтовом людовигите. Температурные зависимости статической намагниченности претерпевают расщепление в режимах охлаждения в магнитном поле и без поля, а температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости частотно зависимы, что указывает на возможное спин-стекольное упорядочение в магнитной системе.

Шестая глава посвящена исследованию наиболее интересного с магнитной точки зрения монокристалла Co_2FeVO_5 посредством спектроскопии магнитного кругового дихроизма в мягкой и жесткой областях рентгеновского излучения.

Первая часть шестой главы посвящена XMCD исследованию на $L_{3,2}$ -краях Co и Fe. На рис. 5 и 6 представлены нормализованные XAS- и XMCD-спектры, полученные на монокристалле Co_2FeVO_5 при температуре 5 К в магнитном поле $H = 6$ Т. Спектры демонстрируют сложную мультиплетную структуру. Анализ спектров поглощения показал, что ионы Co и Fe преимущественно находятся в оксидных состояниях 2+ и 3+, соответственно.

Обнаружен сильный XMCD-сигнал на L_3 -крае как Co, так и Fe, что 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).

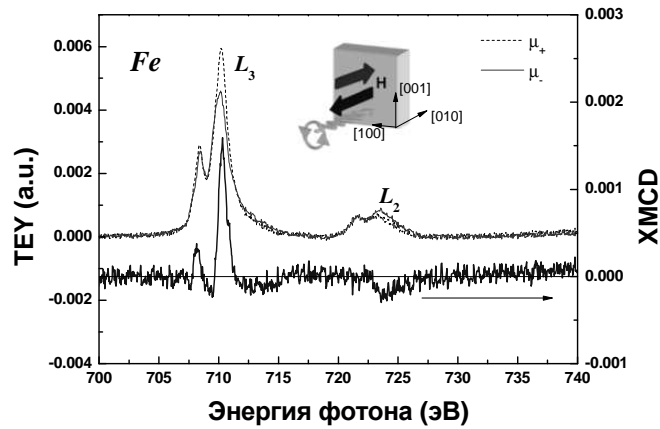


Рис. 5. XAS- и XMCD-спектры $L_{3,2}$ -края Fe, $T = 5$ К.

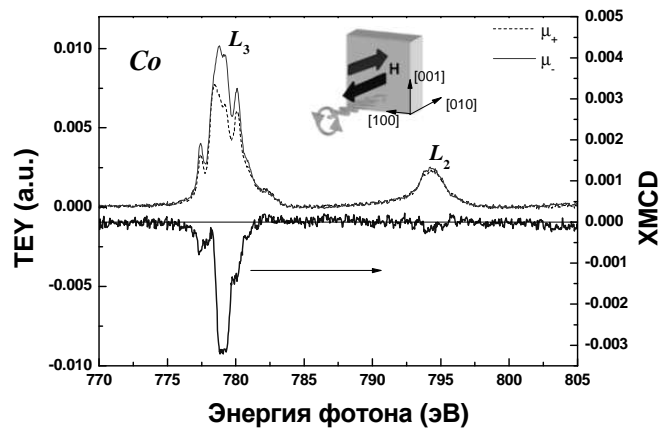


Рис. 6. XAS- и XMCD-спектры $L_{3,2}$ -края Co, $T = 5$ К.

При всех температурах величина XMCD-сигнала для Co больше, чем для Fe, а знаки эффекта для двух металлов противоположны, что указывает на взаимную антипараллельную ориентацию магнитных мо-

ментов соответствующих ионов. При повышении температуры форма XMCD-спектров обоих ионов меняется слабо, при этом знаки эффектов сохраняются.

На рис. 7 представлены изотермы элементарно-селективной намагниченности, измеренные на L_3 -краях Co и Fe. Кривые представляют собой противоположно ориентированные петли гистерезиса. При $T = 5$ К подрешетка Fe находится в состоянии магнитного насыщения в поле $H = 3$ - 6 Т. Намагниченность, связанная с Co, демонстрирует выраженный парапроцесс, свидетельствующий о вращении нескомпенсированного магнитного момента в направлении внешнего поля.

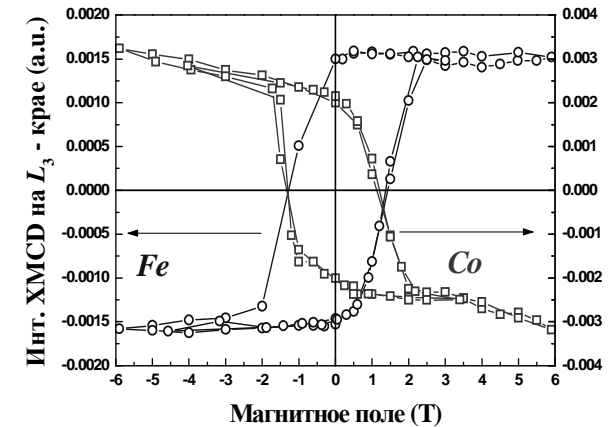


Рис. 7. Элементарно-селективные кривые намагничивания, записанные на L_3 -крае поглощения Co и Fe, $T = 5$ К.

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 опреде-

лены из XAS- и XCMD-спектров через следующие правила сумм [P. Carra et al. PRL 70, 694 (1993)]:

$$\frac{m_l}{m_s} = \frac{2 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{9 \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 6 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}. \quad (1)$$

Индексами L_3 и L_2 обозначен интегральный диапазон энергий.

Температурные зависимости отношения m_l/m_s , определенные для кобальта и железа в образце Co_2FeVO_5 , приведены на рис. 8. Величины m_l/m_s находятся в согласии с данными, известными в литературе для магнитных пленок и сплавов на основе Co и Fe [W.L. O'Brien et al. J.Appl.Phys. 76, 6462 (1994)]. Зависимости m_l/m_s для обоих металлов немонотонно меняются с температурой, проходя через максимум вблизи 60 К. Обнаруженное нами немонотонное поведение температурной зависимости m_l/m_s коррелирует с полученным из статических измерений значением температуры $T_{N_2} = 70$ К.

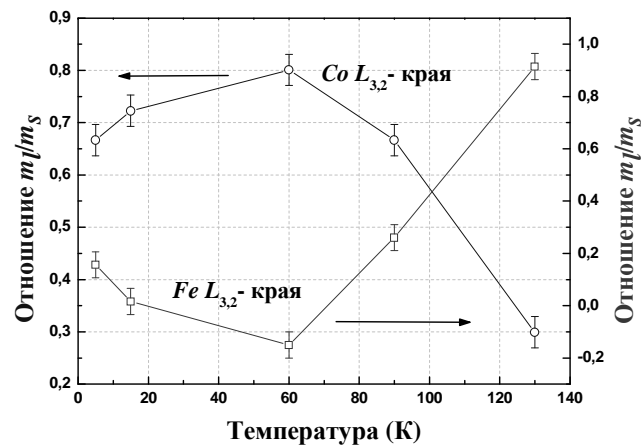


Рис. 8. Температурная зависимость отношения m_l/m_s для Co и Fe.

Количественный анализ спинового и орбитального вкладов в полный магнитный момент выполнен с использованием правил сумм. На рис. 9 и 10 представлены температурные зависимости орбитальных и спиновых моментов железа и кобальта.

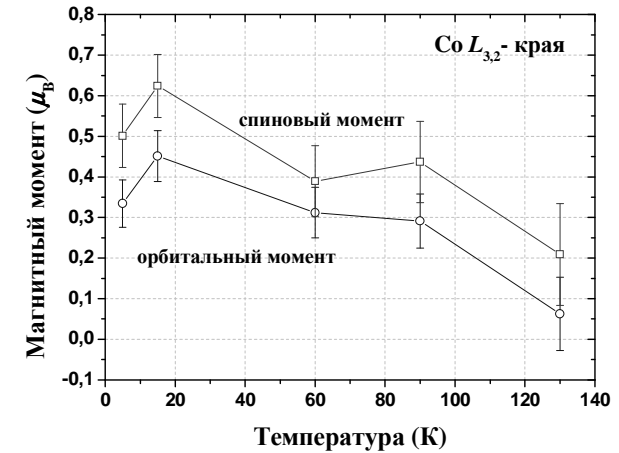


Рис. 9. Спиновые и орбитальные магнитные моменты Co при 5, 15, 60, 90 и 130 К для образца Co_2FeVO_5 .

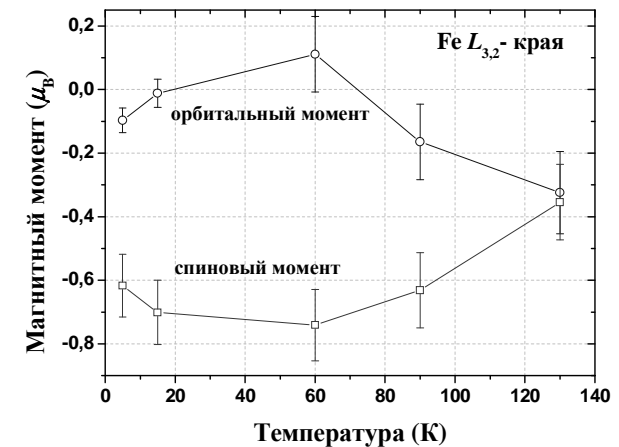


Рис. 10. Спиновые и орбитальные магнитные моменты Fe при 5, 15, 60, 90 и 130 К для образца Co_2FeVO_5 .

В рамках модифицированной теории кристаллического поля рассчитаны эффективные g -факторы и восстановлены компоненты g -тензоров для ионов Co^{2+} в позициях $1(2d)$, $2(2a)$ и $3(4h)$, а также для иона Fe^{3+} в позиции $4(4g)$.

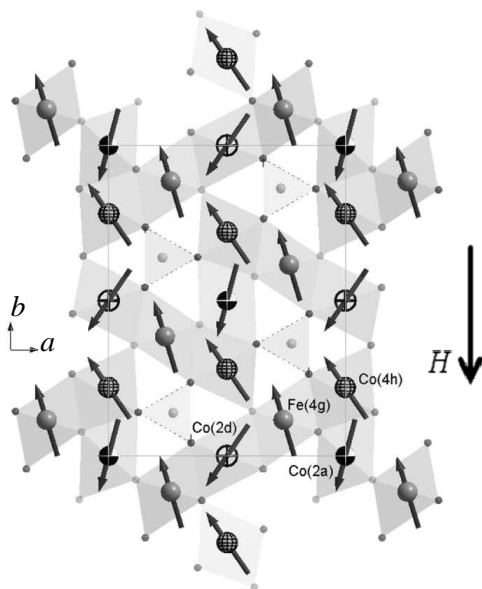


Рис. 11. Направления магнитных моментов Co и Fe для каждой позиции в соответствии с результатами расчетов.

На основании расчетов предложена модель ориентации магнитных моментов Co^{2+} и Fe^{3+} (см. рис. 11). Эти выводы подтверждаются симметричным анализом. Видно, что магнитные моменты Fe^{3+} лежат в направлении, близком к b -оси. Магнитная подсистема Co^{2+} неколлинеарна и описывается тремя подрешетками с большой долей подмагничивания вдоль a -оси за счет взаимодействия Дзялошинского - Мория. Характер магнитной структуры объясняет поведение экспериментальных петель

гистерезиса (рис. 7): в магнитном поле, направленном вдоль b -оси, Fe^{3+} достигает насыщения уже при $H = 2$ Т, тогда как кобальтовая подсистема даже при 6 Т не достигает насыщения.

Вторая часть шестой главы посвящена объемно-чувствительным исследованиям магнитного кругового дихроизма на K -краях Co и Fe.

Исследование элементарно-селективных кривых намагничивания (рис. 7), полученных в области мягкого рентгеновского излучения, позволило установить величины коэрцитивных полей H_c около 1.24 и 1.33 Т при 5 К для Co и Fe, соответственно. При этом измерения интегральной намагниченности объемных образцов показали $H_c > 9$ Т при температуре ниже 15 К. Причина данного различия, возможно, заключается в поверхностной чувствительности $L_{3,2}$ -спектров, т.к. магнитные свойства на поверхности могут отличаться от объемных. Для проверки этой гипотезы было проведено исследование XMCD-спектров в области K -краев Co и Fe, т.к. высокое проникновение жестких лучей (около 1 - 10 мкм) позволяет проводить объемно-чувствительные исследования без влияния поверхностных эффектов.

Слабый XMCD-сигнал обнаружен вблизи K -краев поглощения Co и Fe на монокристалле людовигита Co_2FeBO_5 . Сигнал XMCD на K -краю зависит от спиновой и орбитальной поляризации спроецированных незанятых $4p$ конечных состояний. Спиновая поляризация $4p$ состояний возникает преимущественно из собственных и внутри-ячеечных обменных взаимодействий с поляризованными $3d$ состояниями. Следовательно, изменения в $3d$ поляризации напрямую влияют на XMCD-сигнал на K -крае.

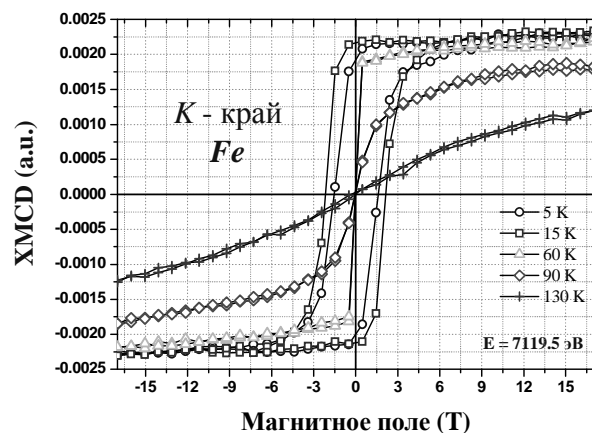
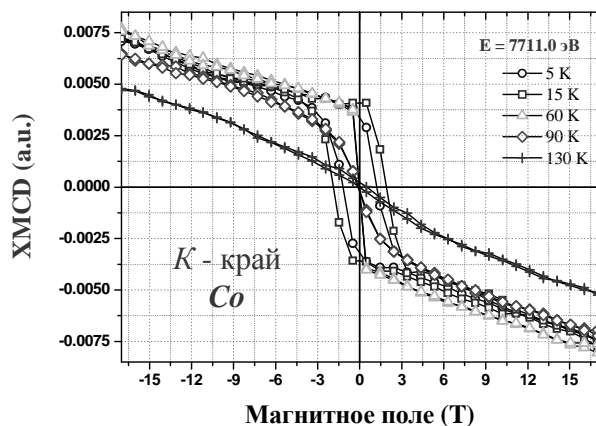


Рис. 12. Петли гистерезиса в направлении магнитного поля вдоль b -оси кристалла, записанные при различных температурах для образца Co_2FeBO_5 (K -края Co и Fe).

Исследования кривых намагничивания (рис. 12) при разных температурах были проведены в области квадрупольных $1s - 3d$ переходов вблизи энергий 7711 и 7119.5 эВ для K -краев Co и Fe, соответственно. Объемно-чувствительные измерения также показали

малые значения коэрцитивных полей (рис. 13). Данные результаты неожиданны и требуют специальных исследований. Уменьшение коэрцитивной силы ниже 15 К подобно результатам работы [D.C. Freitas et al. 79, 134437 (2009)], выполненной на случайно ориентированных образцах.

Результаты исследования методом XMCD дают основание предполагать, что происхождение экстраординарной магнитной жесткости замещенного состава Co_2FeBO_5 может быть связано с увеличением концентрации центров пиннинга доменных границ и неколлинеарностью намагниченности различных магнитных подсистем.

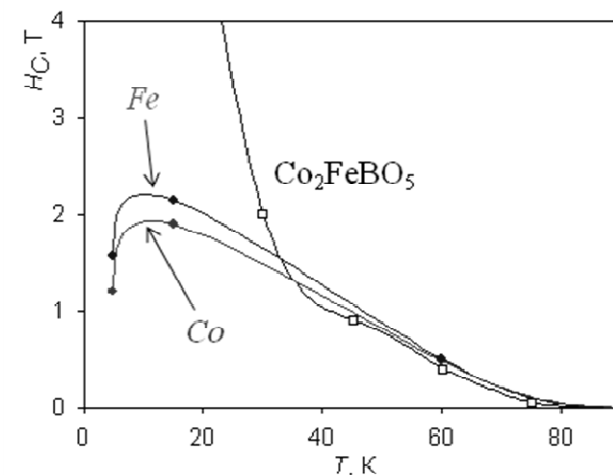


Рис. 13. Температурные зависимости коэрцитивных полей, полученные элементарно-селективным методом в области $1s - 3d$ переходов на K -краях Co и Fe и магнитостатическими измерениями объемных образцов.

ВЫВОДЫ

1. Методом рентгеноструктурного анализа (XRD) изучена кристаллическая структура монокристаллов Co_3BO_5 , Co_2FeBO_5 , $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{BO}_5$ и CoMgGaBO_5 . Показано, что в людвигитах ионы Fe^{3+} и Ga^{3+} предпочитают позиции с наименьшим градиентом электрического поля кислородного октаэдра.

2. С использованием XANES- и EXAFS-спектроскопии исследована локальная атомная структура ионов переходных металлов в монокристаллах Co_3BO_5 и Co_2FeBO_5 , определены валентные состояния ионов Co и Fe. В целом результаты EXAFS-анализа соответствуют и уточняют рентгеноструктурные данные.

3. Для монокристаллов Co_3BO_5 , Co_2FeBO_5 , $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{BO}_5$ и CoMgGaBO_5 установлен тип магнитного упорядочения, определены температуры магнитных фазовых переходов, величины коэрцитивного поля. В Co_3BO_5 и Co_2FeBO_5 обнаружена сильная магнитная кристаллографическая анизотропия типа «легкая ось». Обнаружен выраженный рост величины коэрцитивного поля с понижением температуры в Co_3BO_5 и Co_2FeBO_5 . Замещение на Ga приводит к эффекту диамагнитного разбавления и смене типа анизотропии на «легкую плоскость». Замещение на Mg + Ga вызывает исчезновение дальнего магнитного порядка и приводит к формированию спинового стекла.

4. Впервые вблизи K - и $L_{3,2}$ -краев поглощения Co^{2+} и Fe^{3+} исследованы температурные и полевые зависимости XMCD-спектров в монокристаллах Co_3BO_5 и Co_2FeBO_5 . Обнаружена взаимная антипараллельная ориентация магнитных моментов кобальта и железа. Определены величины коэрцитивных полей, создаваемых ионами Co^{2+} и Fe^{3+} . Обнаружено сильное различие величин коэрцитивных полей, полученных интеграль-

ным и элементарно-селективным методами. Разделены спиновый и орбитальный вклады в полные магнитные моменты Co^{2+} и Fe^{3+} .

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Ivanova N.B., Platonov M.S., Knyazev Yu.V., Kazak N.V., Bezmaternykh L.N., Eremin E.V., Vasiliev A.D. Spin-glass magnetic ordering in $\text{CoMgGaO}_2\text{BO}_3$ ludwigite // *Low Temp. Phys.* –2012. –V. 38. –P. 172.
2. Иванова Н.Б., Платунов М.С., Князев Ю.В., Казак Н.В., Безматерных Л.Н., Васильев А.Д., Овчинников С.Г., Нижанковский В.И. Влияние диамагнитного разбавления на магнитное упорядочение и электрическую проводимость в людвигите $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3\text{:Ga}$ // *ФТТ.* –2012. –Т. 54, В. 11. –С. 2080–2088.
3. Платунов М.С., Овчинников С.Г., Казак Н.В., Иванова Н.Б., Заблуда В.Н., Weschke E., Schierle E., Ламонова К.В. Разделение локальных магнитных вкладов в монокристалле Co_2FeBO_5 посредством XMCD-спектроскопии // *Письма в ЖЭТФ.* –2012. –Т. 96, В. 10. –С. 723–727.
4. Иванова Н.Б., Казак Н.В., Князев Ю.В., Великанов Д.А., Безматерных Л.Н., Овчинников С.Г., Васильев А.Д., Платунов М.С., Bartolome J., Патрин Г.С. Кристаллическая структура и магнитная анизотропия в людвигите $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ // *ЖЭТФ.* –2011. –Т. 140, В. 6. –С. 1160–1172.
5. Platonov M.S., Ovchinnikov S.G., Kazak N.V., Ivanova N.B., Rogalev A., Wilhelm F., Zablude V.N. XANES and XMCD study of ludwigite Co_3BO_5 and Co_2FeBO_5 single crystals // *Book of Abstracts. Magnetic Materials under Extreme Conditions. Workshop associated to the ESRF Users' Meeting 2012.* – 2012, –P. 37.

6. Платунов М.С., Овчинников С.Г., Казак Н.В., Иванова Н.Б., Rogalev A., Wilhelm F., Weschke E., Schierle E., Зубавичус Я.В., Заблуда В.Н. XANES и XMCD исследование монокристаллов Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 в мягкой и жесткой областях рентгеновского излучения // XIX Национальная конференция по использованию синхротронного излучения / Новосибирск: ИЯФ СО РАН, –2012. –С. 122.

7. Kazak N.V., Bartolomé J., Rudenko V.V., Vasiliev A.D., Bayukov O.A., Knyazev Yu.V., and Platunov M.S. Distribution of Fe ions ludwigite structure of $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{BO}_3$ // IV Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism” Nanospintronics EASTMAG 2010, Ekaterinburg, –2010. –P. 378.

Подписано в печать 26.12.2012

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.5. Тираж 70 экз. Заказ № 103

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН

660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 38