

РЕНТГЕНОВСКИЙ ЕСТЕСТВЕННЫЙ КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ В МЕТАБОРАТЕ МЕДИ

Е. Н. Овчинникова^a, *А. Рогалев*^b, *Ф. Вилхельм*^{b*},
К. А. Козловская^a, *А. П. Орешко*^{a**}, *В. Е. Дмитриенко*^c

^a *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

^b *European Synchrotron Radiation Facility, CS 40220
38043, Grenoble, France*

^c *Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук
119333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 17 ноября 2015 г.

На синхротроне ESRF была исследована локальная электронная структура ионов меди в кристалле метабората меди CuB_2O_4 с использованием поляризационно-зависимой спектроскопии поглощения рентгеновского излучения. Измерен рентгеновский естественный круговой дихроизм вблизи K -края поглощения меди в направлении, перпендикулярном оси c кристалла. Полученные данные свидетельствуют о наличии гибридных электронных p - d -состояний меди. С помощью теоретических расчетов удалось разделить вклады в спектры поглощения и рентгеновского кругового дихроизма от двух кристаллографически неэквивалентных позиций атомов меди в элементарной ячейке CuB_2O_4 .

DOI: 10.7868/S004445101607004X

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к локальной электронной структуре соединений меди резко возрос со времени открытия высокотемпературной сверхпроводимости. Метаборат меди CuB_2O_4 имеет тетрагональную структуру без центра инверсии [1] и привлекает внимание исследователей тем, что обладает рядом фазовых переходов при 20, 10 и 2 К. В области от 10 до 20 К он является слабым ферромагнетиком, а ниже 10 К обладает несоразмерной магнитной структурой [2–5]. Помимо этого, метаборат меди проявляет и другие интересные физические свойства, например, гигантский оптический магнитоэлектрический эффект, который проявляется только в системах с нарушенной четностью [6, 7]. Несмотря на большое число работ, до сих пор не решенными остаются вопросы, касающиеся магнитного упорядочения в двух разных подрешетках меди ($\text{Cu}(A)$ и $\text{Cu}(B)$) и их локальной электронной структуры [2]. Предполагается, что

гигантский оптический магнитоэлектрический эффект обусловлен атомами меди в позиции $\text{Cu}(A)$. Эта позиция меди также считается ответственной за парамагнитное поведение выше температуры Нееля. Детальное изучение этих вопросов связано с исследованием электронных состояний меди.

Методики рентгеновского естественного кругового дихроизма (XNCD) и рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD), которые в течение многих лет успешно развиваются в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF), дают ценную информацию об электронных и магнитных свойствах поглощающих атомов в кристаллах, включая гибридизацию электронных состояний различной четности, ответственных за оптическую активность и магнитоэлектрический эффект [8–12]. В работе [11] детально рассмотрены все виды рентгеновского кругового дихроизма, а также их связь с физическими свойствами среды. Поскольку метаборат меди содержит атомы бора, это создает некоторые трудности для использования метода магнитной нейтронографии из-за сильного поглощения нейтронов, но не является препятствием для рентгеновских методов. В настоящей работе метод XNCD

* F. Wilhelm

** E-mail: ap.oreshko@physics.msu.ru

был использован для изучения локальных электронных свойств двух подрешеток меди в низкотемпературной фазе кристалла метабората меди. Экспериментальные результаты сравнивались с квантовомеханическими расчетами, позволяющими разделить вклады от двух позиций меди с разной симметрией.

2. МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОГО КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА

Явление XNCD было экспериментально обнаружено только в конце 1990-х годов [8]. Оно аналогично хорошо известному явлению в оптике видимого диапазона и состоит в том, что волны правой и левой круговых поляризаций по-разному поглощаются в средах, обладающих хиральностью, т.е. «правой» или «левой» модификацией (энантиоморфизмом). В области рентгеновских длин волн естественный круговой дихроизм наблюдается только при энергиях падающего излучения, близких к краям поглощения атомов вещества. Хорошо известно, что естественная оптическая активность связана с переходами, в которых смешиваются мультипольные моменты с противоположной четностью (например, электрический диполь – магнитный квадруполь $E1M1$ или электрический диполь – электрический квадруполь $E1E2$). Однако, поскольку магнитные дипольные переходы в рентгеновской области очень слабы, основной вклад в XNCD дают переходы типа $E1E2$.

Так же как и в оптике видимого диапазона, оптическая активность в рентгеновской области описывается антисимметричным по первым двум индексам тензором третьего ранга γ_{ijk} [13, 14]. В общем случае этот комплексный тензор, с учетом его симметрии, может иметь девять ненулевых компонент в декартовом представлении. Однако симметрия кристалла приводит к тому, что число ненулевых компонент тензора уменьшается. Чтобы определить, возможен ли эффект XNCD в рентгеновской области в кристалле определенной симметрии, можно использовать таблицы, построенные для описания тензорных свойств твердых тел [15], но при этом необходимо учесть, что электрический квадруполь $E1E2$ имеет нулевой след и реализуется лишь псевдосимметричная часть тензора. Для анализа спектров в геометрии поглощения важна точечная группа симметрии. Метаборат меди описывается группой $\bar{4}2m$, которая содержит псевдосимметричную часть. Отличными от нуля компонентами тензора являются $\gamma_{yzx} = -\gamma_{zxy}$ [16]. Это говорит о том, что эффект

XNCD может быть измерен только в том случае, когда волновой вектор излучения не параллелен оси четвертого порядка (ось c кристалла).

Для случая распространения излучения вдоль оси a кристалла разность сечений поглощения волн с противоположными круговыми поляризациями (сечение XNCD) зависит от частоты ω и имеет вид [10]

$$\sigma_{XNCD}(\omega) \sim 4\pi^2 \alpha \hbar \omega k \times \sum_c [\langle a | R_y | c \rangle \langle c | Q_{zx} | a \rangle - \langle a | R_z | c \rangle \langle c | Q_{yx} | a \rangle], \quad (1)$$

где α – постоянная тонкой структуры, $|a\rangle$ и $|c\rangle$ обозначают основное и возбужденное состояния системы, R и Q – операторы, соответствующие дипольному и квадрупольному переходам.

Выражение в правой части уравнения (1) антисимметрично относительно перестановки z и y и представляет собой компоненту тензора третьего ранга γ_{yzx} , т.е. сигнал дихроизма пропорционален компоненте тензора γ_{yzx} :

$$\sigma_+ - \sigma_- = (\gamma_{yzx} - \gamma_{zyx})k_x = 2\gamma_{yzx}k_x. \quad (2)$$

При комнатной температуре метаборат меди CuB_2O_4 обладает тетрагональной симметрией $I\bar{4}2d$ с параметрами решетки $a = 11.528 \text{ \AA}$ и $c = 5.607 \text{ \AA}$ [1]. Атомы меди занимают два неэквивалентных положения: $\text{Cu}(A)$ – положение $4b$ с точечной симметрией $\bar{4}$, и $\text{Cu}(B)$ – положение $8d$ с симметрией 2 (рис. 1). С помощью магнитной нейтрографии было определено, что в соразмерной магнитной фазе при $10 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ [4] структура упорядочена антиферромагнитно в плоскости ab , но имеется слабый ферромагнитный момент, определяемый взаимодействием Дзялошинского – Морие. Существование магнетизма связывается, в основном, с атомами меди в положении $\text{Cu}(A)$, тогда как данные о магнитной структуре подрешетки $\text{Cu}(B)$ достаточно противоречивы из-за малой величины магнитного момента меди в этой подрешетке. Существование гигантского оптического магнитоэлектрического эффекта [7] также связывается с антиферромагнитным упорядочением спинов в подрешетке $\text{Cu}(A)$ и с отсутствием центра инверсии. Таким образом, есть настоятельная необходимость в более подробном изучении как магнитных свойств меди в обеих подрешетках, так и локальных электронных свойств этого кристалла.

Следует отметить, что симметрия метабората меди при температуре ниже 20 K (соразмерная антиферромагнитная фаза) допускает также суще-

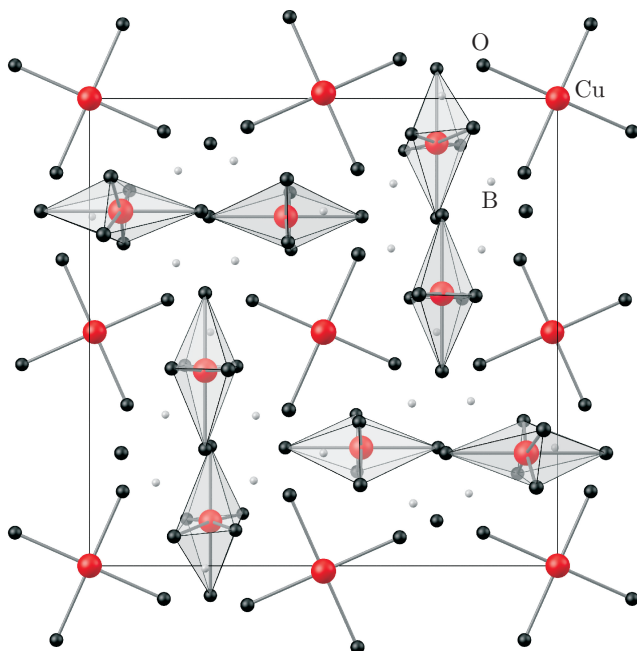


Рис. 1. Элементарная ячейка метабората меди: большие кружки — атомы меди, маленькие черные — окружающие атомы меди атомы кислорода, маленькие серые — атомы бора

ствование рентгеновского магнитохирального дихроизма (XMCD) [11], который связан с наличием торoidalного момента на атомах меди.

Во всех случаях наблюдаемые спектры рентгеновского поглощения и кругового дихроизма являются суммой сигналов по всем резонансным атомам в элементарной ячейке, и разделить их можно только с помощью теоретических расчетов, что и сделано ниже.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент по изучению рентгеновского кругового дихроизма был выполнен на станции ID12 синхротрона ESRF (Гренобль, Франция). С этой целью были измерены спектры поглощения правой и левой круговых поляризаций при энергиях вблизи *K*-края поглощения меди (8979 эВ). Волновой вектор излучения был направлен вдоль оси *a* кристалла. С этой целью монокристаллический образец меди был вырезан так, что ось [100] была направлена перпендикулярно его поверхности. Для измерений использовалась вторая гармоника геликоидального ондулятора HELIOS-II. Степень круговой поляризации излучения превышала 90%. Для измерения спектров поглощения записывался сигнал выхода рентгенов-

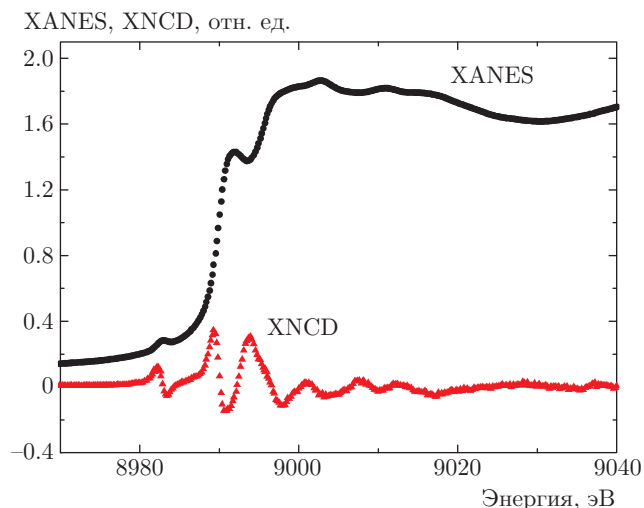


Рис. 2. Экспериментальные зависимости коэффициента поглощения (XANES) и сигнала XNCD в метаборате меди от энергии падающего излучения вблизи *K*-края поглощения меди. Величина сигнала XNCD увеличена в 100 раз

ской флюоресценции. Измерения проводились при температуре 2.5 К. Сигнал XNCD вычислялся как разность двух спектров, измеренных с правой и левой круговыми поляризациями падающего излучения.

На рис. 2 представлены экспериментальные спектры поглощения рентгеновского излучения (XANES) и XNCD в метаборате меди.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из экспериментальных данных следует, что сигнал XNCD наблюдается в интервале энергий порядка 40 эВ, вблизи *K*-края поглощения меди, включая область перед краем. Как спектр поглощения, так и спектр XNCD являются суммой сигналов, соответствующих двум кристаллографически неэквивалентным позициям меди.

Интересно отметить, что спектр поглощения метабората меди (см. рис. 2) не содержит ярко выраженного пика сразу выше края поглощения («белой» линии) и сильно отличается от спектра поглощения других соединений меди. Ранее нами исследовалось явление XNCD в кристалле CsCuCl₃ [17], где присутствовал достаточно интенсивный пик вблизи *K*-края поглощения меди, а сигнал XNCD наблюдался исключительно в предкраевой области. Существенное различие в спектрах поглощения меди в разных кристаллах обусловлено различием электронных состояний. Поскольку в метаборате меди присутствуют две неэквивалентные позиции меди, представляет интерес разделить вклады от обеих

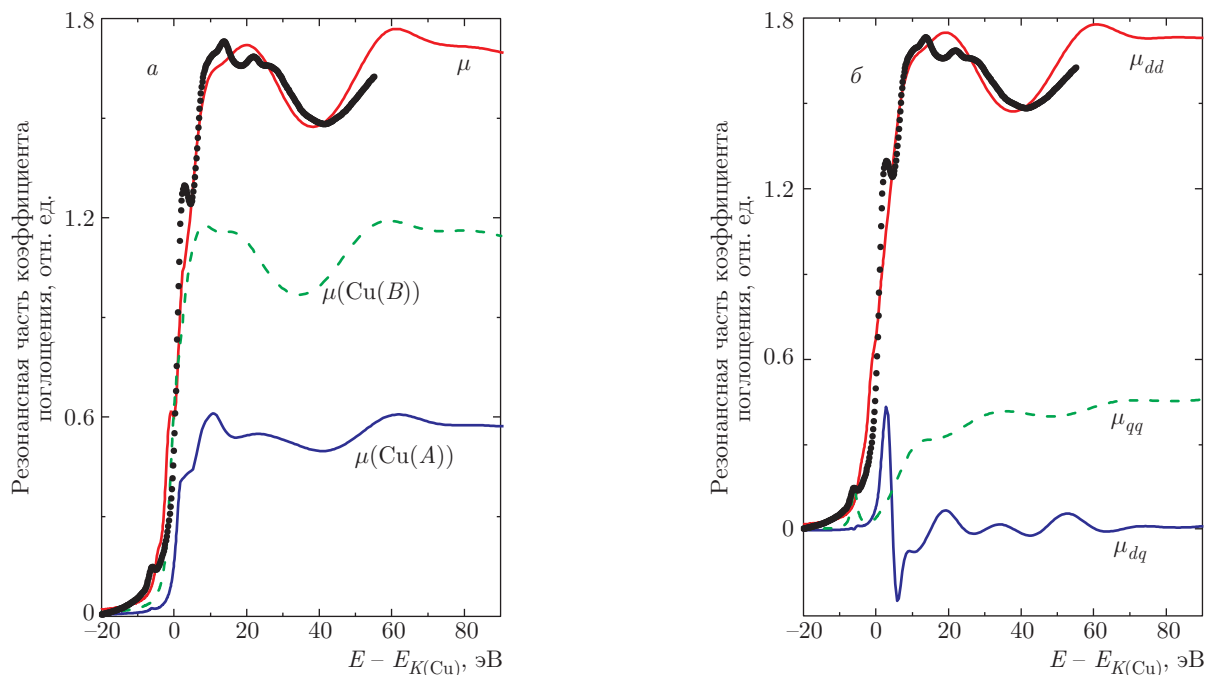


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (кривые) зависимости вкладов в коэффициент поглощения метабората меди от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения меди: *a* — моделирование спектра поглощения метабората меди по методу конечных разностей (μ) и вклады в спектр поглощения от двух неэквивалентных позиций атомов меди ($\mu(\text{Cu}(A))$ и $\mu(\text{Cu}(B))$); *б* — моделирование диполь-дипольного (μ_{dd}), диполь-квадрупольного (μ_{dq}) и квадруполь-квадрупольного (μ_{qq}) вкладов в спектр поглощения метабората меди для левополяризованного падающего излучения. Величины диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного вкладов увеличены в 100 раз

позиций, что даст информацию о различии их электронных состояний.

Для расчетов нами была использована программа FDMNES, развиваемая в Институте Нееля (Гренобль, Франция) [18–20]. Она позволяет проводить вычисления спектров поглощения и дихроизма как по методу многократного рассеяния, так и по методу конечных разностей. Обычно второй метод дает более точные результаты, хотя и требует использования больших компьютерных мощностей. Расчеты по обоим методам содержат некоторое количество подгоночных параметров, например, полную ширину возбужденного состояния $\Gamma(E)$ ($\Gamma(E) \sim 1/\tau$, где τ — время жизни), включающего дырку во внутренней электронной оболочке и электрон в ранее незанятом состоянии выше уровня Ферми. Настоящее состояние теории не позволяет рассчитать зависимость Γ от энергии E фотоэлектрона, поэтому, как правило, она моделируется в виде гладкой функции типа арктангенса [18]. Параметры, описывающие эту функцию, мы подбираем из наилучшего согласия с экспериментальным спектром поглощения по методу наименьших квадратов.

Результаты расчетов по методу многократного рассеяния сильно зависят от числа атомов, которые участвуют в рассеянии фотоэлектронной волны. Поскольку тонкая структура спектров является результатом интерференции фотоэлектронных волн, она сильно зависит от того, сколько координационных сфер учитываются при расчете. Спектры XNCD являются особенно чувствительными к числу сфер, а также определяются только теми путями рассеяния фотоэлектронной волны, которые обладают внутренней хиральностью. Напротив, при расчете спектров поглощения учитываются все пути рассеяния. Нами были проведены расчеты для размеров области вокруг центрального атома 5 Å, 6 Å, 7.5 Å (213 атомов), которые демонстрировали изменение спектров XNCD более значительное, чем спектров поглощения. Дальнейшее увеличение числа рассеивающих атомов показало, что спектры менялись незначительно. При расчете по методу конечных разностей изменение спектров наступило при значении радиуса области 5.85 Å.

На рис. 3*a* представлен спектр поглощения меди в метаборате меди, рассчитанный по методу конечных разностей, который наилучшим образом (по

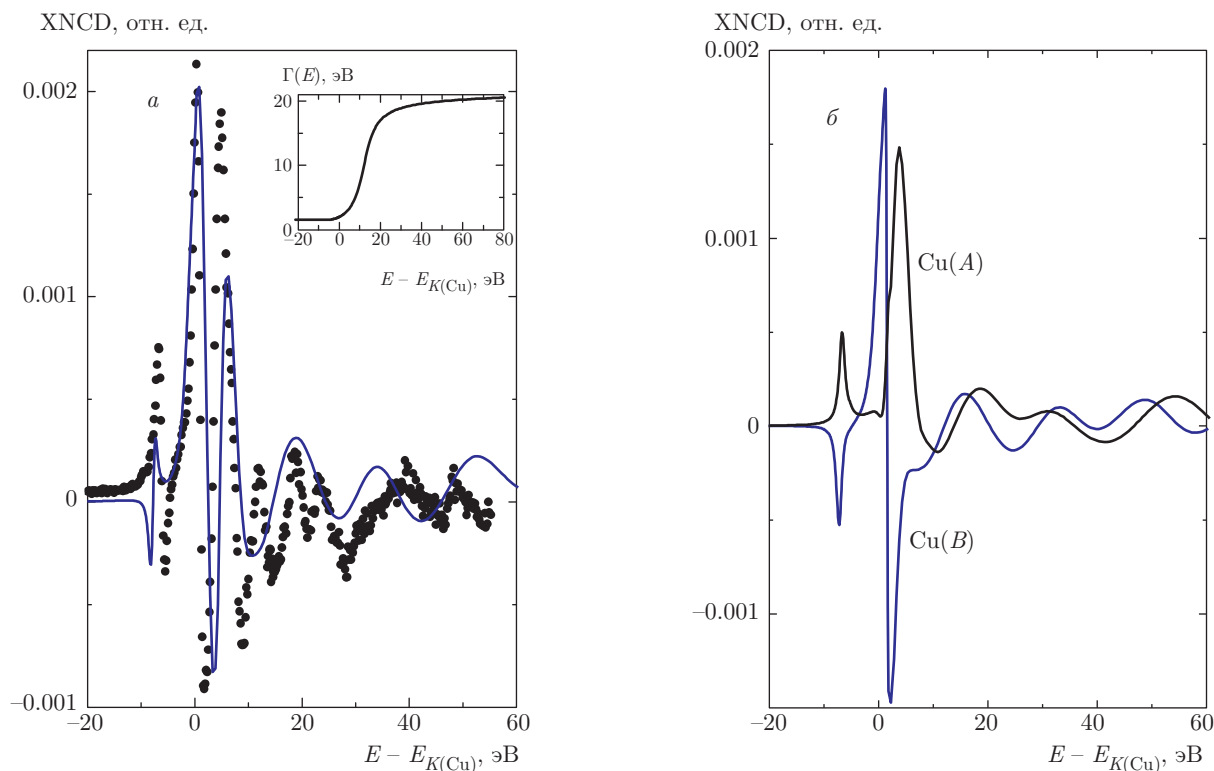


Рис. 4. Зависимость величины сигнала XNCD в метаборате меди от энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения меди: *a* — сравнение экспериментального спектра (точки) и спектра, вычисленного по методу конечных разностей (сплошная линия). На вставке показана использовавшаяся при моделировании зависимость $\Gamma(E)$ полной ширины возбужденного состояния от энергии фотоэлектрона; *б* — рассчитанные вклады в сигнал XNCD, соответствующие двум неэквивалентным позициям атомов меди

методу наименьших квадратов) согласуется с экспериментальными данными. На том же рисунке показаны вклады в спектр поглощения, обусловленные двумя позициями атомов меди. Поскольку экспериментальный спектр поглощения явно содержит две особенности, нами были смоделированы энергетические зависимости, отвечающие диполь-дипольному ($1s \rightarrow 4p$ -переход), диполь-квадрупольному ($1s \rightarrow 3d, 4p$ -переходы) и квадруполь-квадрупольному ($1s \rightarrow 3d$ -переход) вкладам в коэффициент поглощения для правой и левой поляризаций падающего излучения, направленного вдоль оси [100]. Диполь-дипольный вклад в резонансное поглощение является преобладающим, однако пик в предкраевой области отвечает квадрупольному резонансному поглощению.

Поскольку величины $E1E1$ и $E2E2$ являются чисто вещественными, они не дают вклада в круговой дихроизм в отсутствие магнитного поля. Наиболее интересным представляется диполь-квадрупольный вклад, с которым связано появление сигнала рентгеновского естественного кругового дихро-

изма. На рис. 3б показан коэффициент поглощения $\mu_+^{dq}(E)$, соответствующий левой круговой поляризации. Из расчетов следует, что сумма коэффициентов диполь-квадрупольного поглощения право- и левополяризованного излучений обращается в нуль, $\mu_+^{dq}(E) + \mu_-^{dq}(E) = 0$, тогда как их разность — это сигнал XNCD. Из рисунка видно, что диполь-квадрупольное поглощение присутствует в области энергий, в которой обычно бывает белая линия. Однако особенность на краю поглощения вряд ли можно приписать диполь-квадрупольному вкладу, поскольку он достаточно мал даже в случае круговой поляризации. Таким образом, эта особенность, скорее всего, связана с дипольным поглощением атомов меди в двух позициях и с различием в плотности их p -состояний. Надо отметить, что тонкая структура на склоне края поглощения не очень хорошо воспроизводится при расчете, по-видимому, из-за преувеличенной зависимости $\Gamma(E)$ в этой области энергий, которая сильно сглаживает спектр.

На рис. 4а приведено сравнение рассчитанного спектра XNCD с экспериментальным спектром. На-

до также отметить, что знак рассчитанного сигнала отличается от экспериментального в предкраевой области энергий, которая отвечает локализованным электронным состояниям.

На вставке показана зависимость $\Gamma(E)$ полной ширины возбужденного состояния от энергии фотоэлектрона, использованной при расчетах. Вклады в сигнал XNCD, соответствующие двум позициям меди, приведены на рис. 4б. Наилучшее соответствие с экспериментальными данными было получено в случае, когда вклад в резонансное поглощение атомами меди в позиции Cu(A) был сдвинут относительно вклада от позиции меди Cu(B) на -1 эВ. Это означает существование химического сдвига, который, по-видимому, не совсем адекватно учитывается используемой программой. В работе [21] было показано существование сдвига сигналов резонансного неупругого рассеяния рентгеновских лучей, соответствующих двум позициям меди в метаборате меди, который равен -3.2 эВ на L -краях поглощения меди ($2p \rightarrow 3d$ -переходы). Наши результаты позволяют предположить наличие сдвига для K -края поглощения меди, хотя и существенно меньшего, чем для L -края.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Точечная симметрия $\bar{4}2m$ кристалла метабората меди допускает существование XNCD в направлении волнового вектора, перпендикулярном оси четвертого порядка. Экспериментальные исследования, выполненные на синхротроне ESRF, обнаружили сигнал XNCD в области энергий порядка 40 эВ вблизи K -края поглощения меди. Это говорит о наличии диполь-квадрольных переходов с основного $1s$ -уровня в возбужденные гибридные электронные p - d -состояния, обладающие смешанной четностью.

Теоретические расчеты спектров поглощения и XNCD были выполнены для атомов меди, занимающих две кристаллографически неэквивалентные позиции. Результаты расчетов показывают, что обе позиции меди дают вклад в сигнал XNCD, однако форма сигналов различна. Сумма энергетических спектров, соответствующих двум позициям меди, сравнивалась с экспериментальными данными. Наилучшее согласие расчетных и экспериментальных данных было получено в предположении о существовании химического сдвига в 1 эВ между спектрами, отвечающими двум положениям атомов меди.

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М. В. Ломоносова. Работа поддержана РФФИ (грант № 13-02-00760).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Martinez-Ripoll, S. Martinez-Carrera, and S. Garcia-Blanco, *Acta Cryst. B* **27**, 677 (1971).
2. G. Nénert, L. N. Bezmaternykh, A. N. Vasiliev et al., *Phys. Rev. B* **76**, 144401 (2007).
3. M. Fiebig, I. Sanger, and R. V. Pisarev, *J. Appl. Phys.* **93**, 6960 (2003).
4. M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer et al., *Phys. Rev. B* **68**, 024405 (2003).
5. G. A. Petrakovskii, A. I. Pankrats, M. A. Popov et al., *Low Temp. Phys.* **28**, 606 (2002).
6. M. Saito, K. Taniguchi, and T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn* **77**, 013705 (2008).
7. M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117402 (2008).
8. L. Alagna, T. Prospero, S. Turchini et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4799 (1998).
9. C. R. Natoli, Ch. Brouder, Ph. Saintavit et al., *Eur. Phys. J. B* **4**, 1 (1998).
10. C. R. Natoli, R. D. Peacock, and B. Stewart, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4799 (1998).
11. J. Goulon, A. Rogalev, F. Wilhelm et al., *ЖЭТФ* **124**, 445 (2003).
12. R. D. Peacock and B. Stewart, *J. Phys. Chem. B* **105**, 351 (2001).
13. L. D. Barron, *Mol. Phys.* **43**, 1395 (1981).
14. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов*, Наука, Москва (1975).
15. J. Jerphagnon and D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **65**, 1522 (1976).
16. Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская, *Основы кристаллографии*, Наука, Москва (1975).
17. А. Рогалев, Ж. Гулон, Ф. Вилхельм и др., *Кристаллография* **53**, 416 (2008).
18. <http://www-cristallo.grenoble.cnrs.fr/simulation>.
19. Y. Joly, *Phys. Rev. B* **63**, 125120 (2001).
20. Y. Joly, S. Di Matteo, and O. Bunau, *Eur. Phys. J.* **208**, 21 (2012).
21. J. N. Hancock, G. Chabot-Couture, Y. Li et al., *Phys. Rev. B* **80**, 092509 (2009).