



ХАФС и ХМСД методики в исследовании влияния катионного замещения на структурные и магнитные свойства оксиборатов на основе $Co_{3-x}Me_xVO_5$

М.С. Платунов¹, С.Г. Овчинников^{1,2}, В.Н. Заблуда¹, Н.Б. Иванова^{1,2}, Н.В. Казак¹, Ю.В. Князев², А. Rogalev³, F. Wilhelm³, E. Weschke⁴, E. Schierle⁴, Я.В. Зубавичус⁵

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

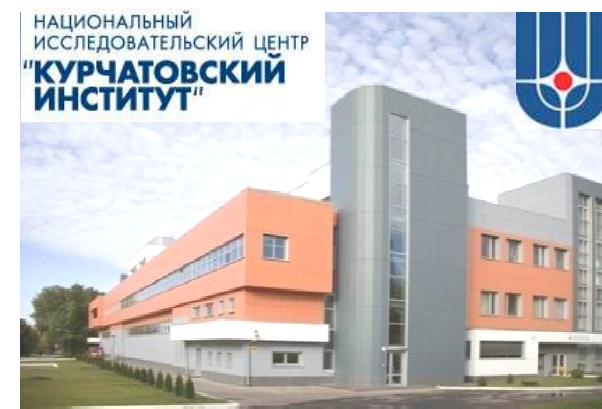
³ European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

⁴ Helmholtz-Zentrum Berlin - Bessy II, Berlin, Germany

⁵ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук



Актуальность исследования Объекты для фундаментальных исследований

1. Структурные и магнитные переходы;

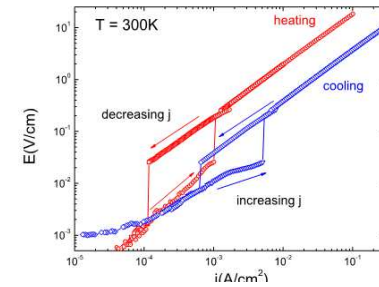
2. Зарядовое упорядочение [Fe_2VO_4 , Fe_3VO_5];

3. Электронные переходы [$FeVO_3$, VBO_3 , $GdFe_3(VO_3)_4$] и спиновый кроссовер [$FeVO_3$] под давлением;

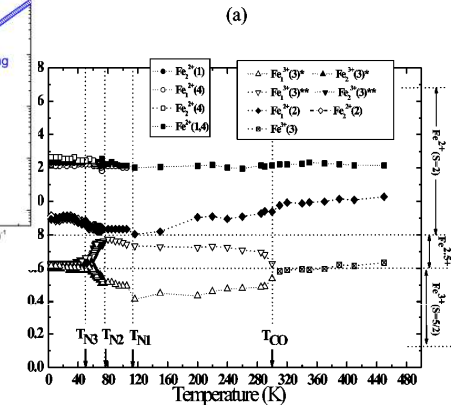
4. Оптическая прозрачность [$FeVO_3$, $ReFe_3(VO_3)_4$, $Co_2V_2O_5$];

5. Низкоразмерные элементы в кристаллической структуре;

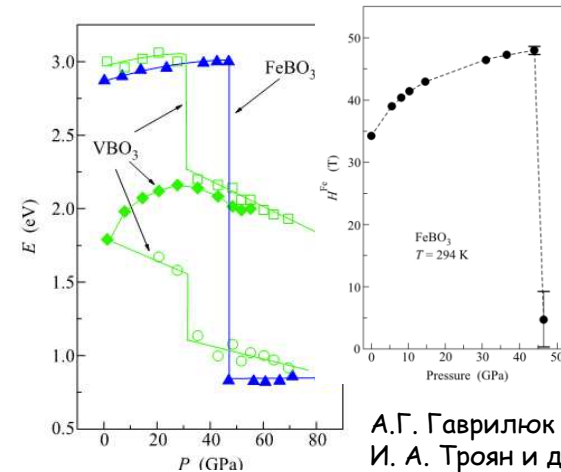
6. Сильные электронные корреляции



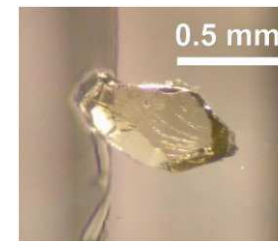
A. Akrap et al. PRB (2010)



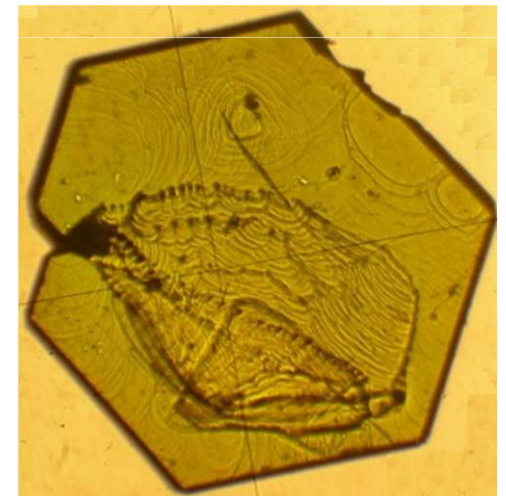
J. Larrea J. et al. PRB (2004)



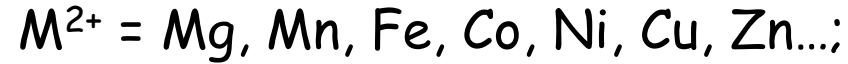
А.Г. Гаврилук и др. Письма в ЖЭТФ (2008)
И. А. Троян и др. Письма в ЖЭТФ (2001)



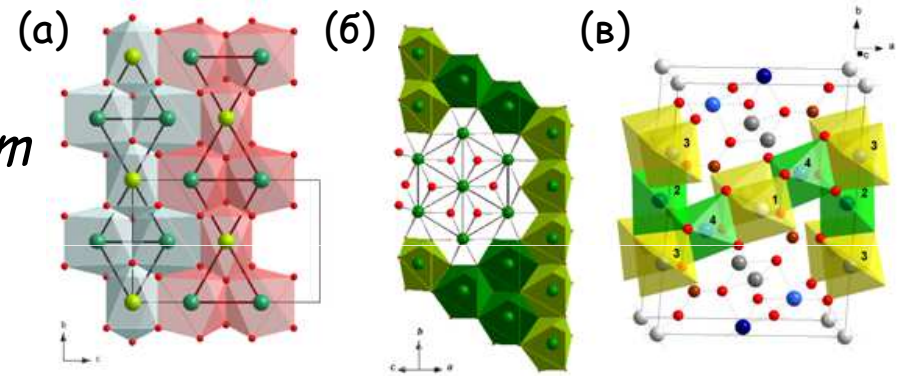
T. Kawano et al.
J. Solid State sciences (2010)



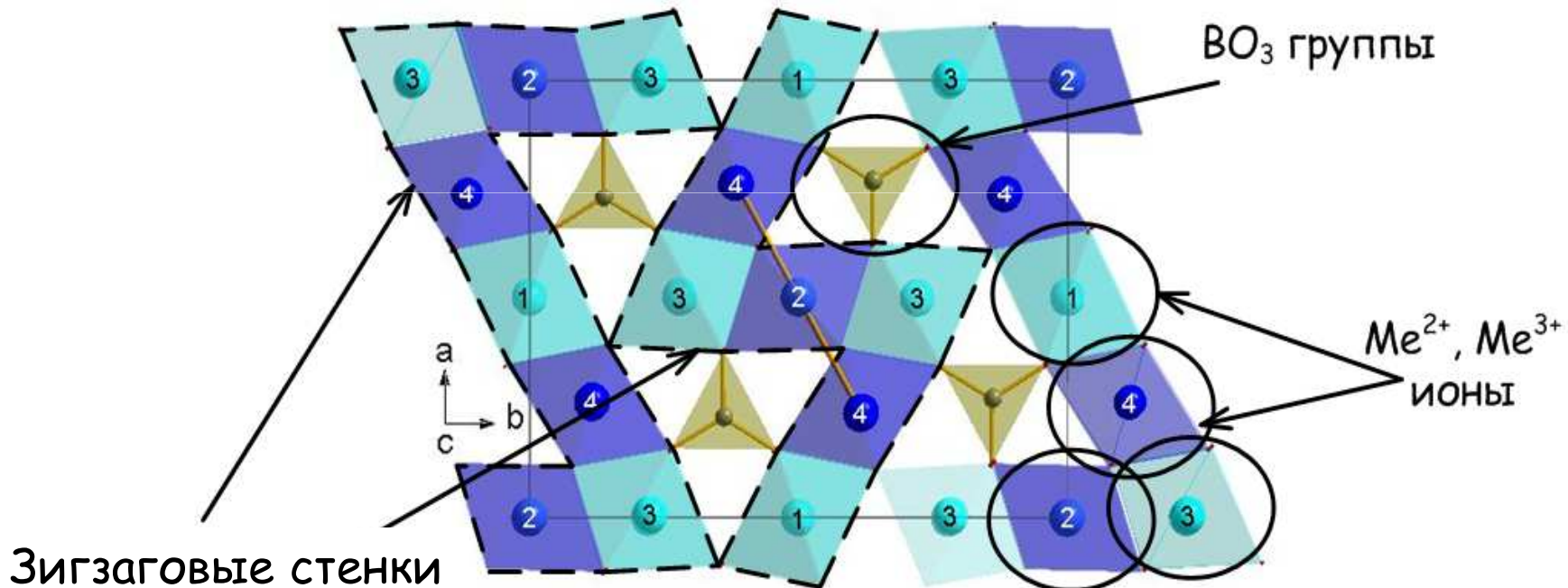
Выбор объекта исследования

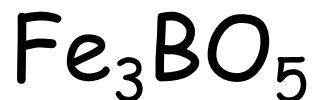


- низкоразмерные подструктуры (цепочки, зигзаговые стенки, ленты) кристаллическая группа людвигитов - $Pbam$ 4 неэквивалентные позиции
- сложное магнитное поведение: каскад магнитных переходов, дальний магнитный порядок, спиновое стекло, магнитная анизотропия



Разнообразные структурные элементы котоитов (а), пироборатов (б) и людвигитов (с).

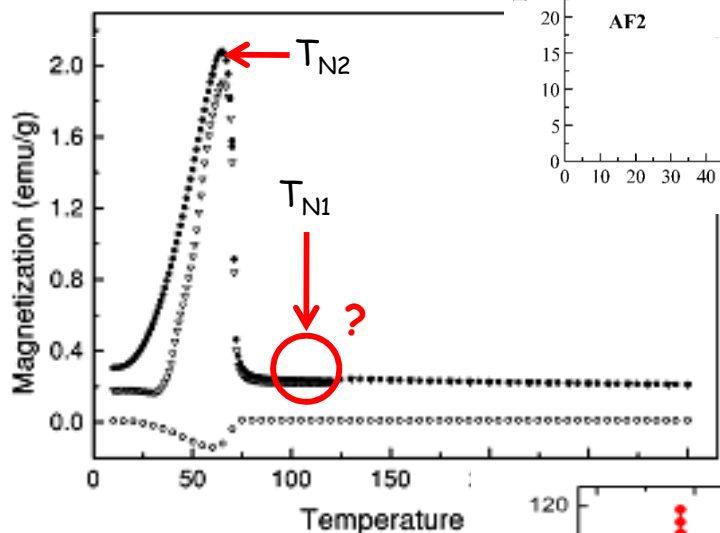




Антиферромагнетик

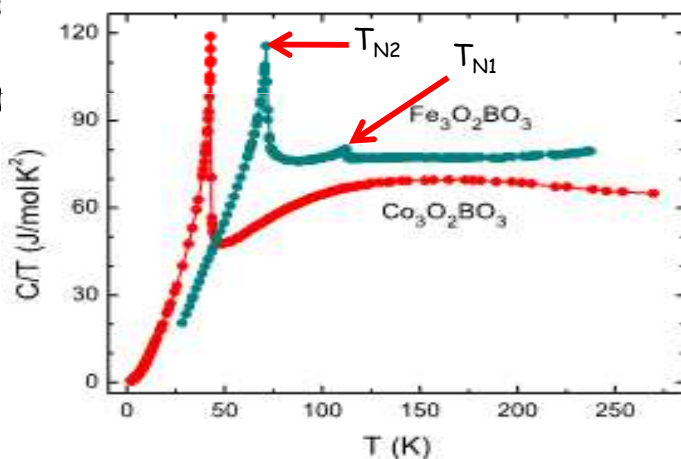
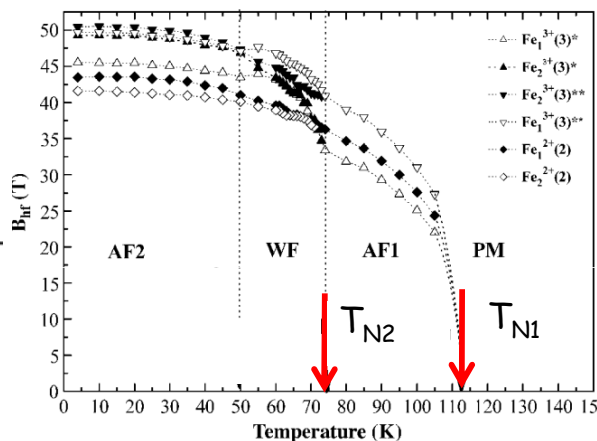
$$T_{N1} = 112 \text{ K}$$

$$T_{N2} = 70 \text{ K}$$

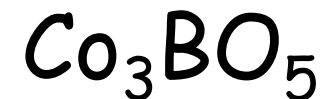


D. C. Freitas et al. PRB (2008)

J. Bartolomé et al. PRB (2011)

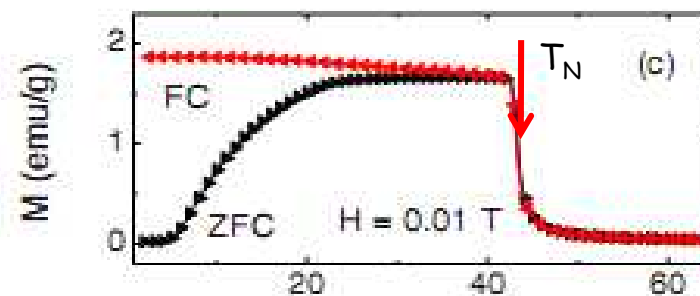


D. C. Freitas et al. PRB (2010)

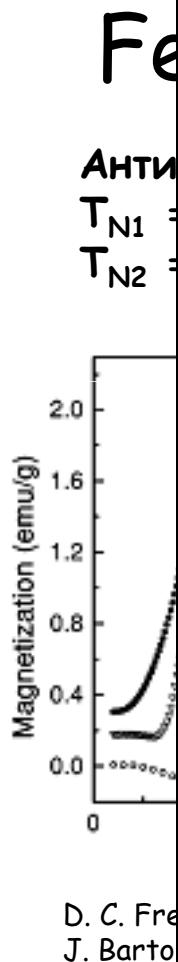


Ферримагнетик

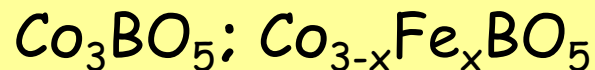
$$T_N = 43 \text{ K}$$



D. C. Freitas et al. PRB (2008)



Объекты исследования:



Цель работы:

Комплексное исследование взаимосвязи кристаллической и магнитной структуры кобальтсодержащих оксиборатов Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 , в том числе посредством синхротронного излучения.

Задачи работы:

1. Определить кристаллическую структуру методом рентгеновской дифракции (XRD);
2. Изучить локальную атомную структуру с помощью EXAFS-спектроскопии;
3. Изучить магнитные свойства монокристаллов, ориентированных в различных кристаллографических направлениях;
4. Изучить локальные магнитные свойства посредством XMCD-спектроскопии в области жесткого и мягкого рентгеновского излучения.

PRB (2008)

D. C. Freitas et al. PRB (2010)

1. **Метод спонтанной кристаллизации из раствора-расплава**
Безматерных Л.Н.
2. **Монокристаллическая и порошковая рентгеновская дифракция**
(Bruker SMART APEX II, D8 ADVANCE)
Васильев А.Д., Бовина А.Ф.
3. **Вибрационная и SQUID-магнитометрия**
(PPMS 6000, MPMS-XL - Quantum Design)
Великанов Д.А., Еремин Е.В.
совместно с Нижанковским В.И. - ILHMFLT
4. **XAFS (XANES, EXAFS)-спектроскопия**
совместно с Зубавичусом Я.В.
5. **XMCD-спектроскопия**
совместно с E. Weschke и E. Schierle - BESSY II
совместно с A. Rogalev и F. Wilhelm - ESRF

Образцы	Система раствор-расплава
Co_3VO_5	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{CoO} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Co}_2\text{O}_3$ = 3 : 2 : 4 : 3 : 3
$\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{CoO} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Co}_2\text{O}_3$: Fe_2O_3 = 3 : 2 : 4 : 3 : 2 : 1



ESRF, ID12 station
Франция



ILHMFLT
Польша



НИЦ «Курчатовский институт»,
станция СТМ
Москва



BESSY, UE46_PGM-1 station
Германия

1. **Метод спонтанной кристаллизации из раствора-расплава Безматерных Л.Н.**
2. **Монокристаллическая и порошковая рентгеновская дифракция (Bruker SMART APEX II, D8 ADVANCE)
Васильев А.Д., Бовина А.Ф.**
3. **Вибрационная и SQUID-магнитометрия (PPMS 6000, MPMS-XL - Quantum Design)
Великанов Д.А., Еремин Е.В.
совместно с Нижанковским В.И. - ILHMFLT**
4. **XAFS (XANES, EXAFS)-спектроскопия совместно с Зубавичусом Я.В.**
5. **XMCD-спектроскопия совместно с E. Weschke и E. Schierle - BESSY II совместно с A. Rogalev и F. Wilhelm - ESRF**

Образцы	Система раствор-расплава
Co_3VO_5	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{CoO} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Co}_2\text{O}_3$ = 3 : 2 : 4 : 3 : 3
$\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{CoO} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Co}_2\text{O}_3$: Fe_2O_3 = 3 : 2 : 4 : 3 : 2 : 1



ESRF, ID12 station
Франция



ILHMFLT
Польша



НИЦ «Курчатовский институт»,
станция СТМ
Москва



BESSY, UE46_PGM-1 station
Германия

1. Метод спонтанной кристаллизации из раствора-расплава Безматерных Л.Н.
2. Монокристаллическая и порошковая рентгеновская дифракция (Bruker SMART APEX II, D8 ADVANCE) Васильев А.Д., Бовина А.Ф.
3. Вибрационная и SQUID-магнитометрия (PPMS 6000, MPMS-XL - Quantum Design) Великанов Д.А., Еремин Е.В. совместно с Нижанковским В.И. - ILHMFLT
4. XAFS (XANES, EXAFS)-спектроскопия совместно с Зубавичусом Я.В.
5. XMCD-спектроскопия совместно с E. Weschke и E. Schierle - BESSY II совместно с A. Rogalev и F. Wilhelm - ESRF

Образцы	Система раствор-расплава
Co_3VO_5	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{CoO} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Co}_2\text{O}_3$ = 3 : 2 : 4 : 3 : 3
$\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{CoO} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Co}_2\text{O}_3$: Fe_2O_3 = 3 : 2 : 4 : 3 : 2 : 1



ESRF, ID12 station
Франция



ILHMFLT
Польша

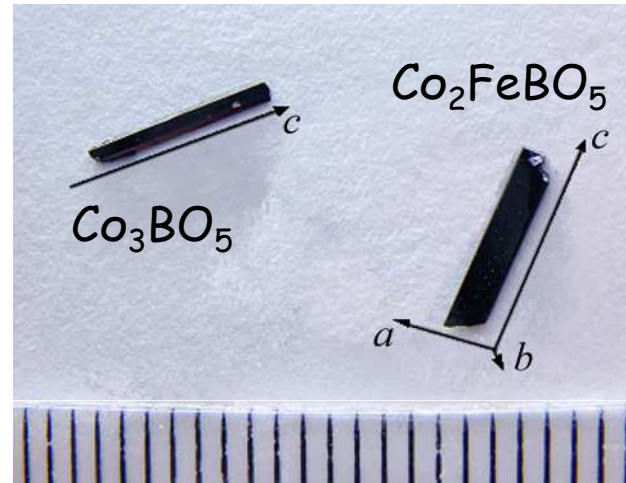
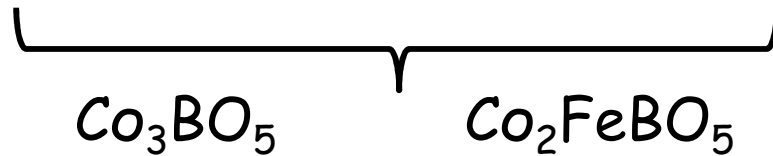


НИЦ «Курчатовский институт»,
станция СТМ
Москва

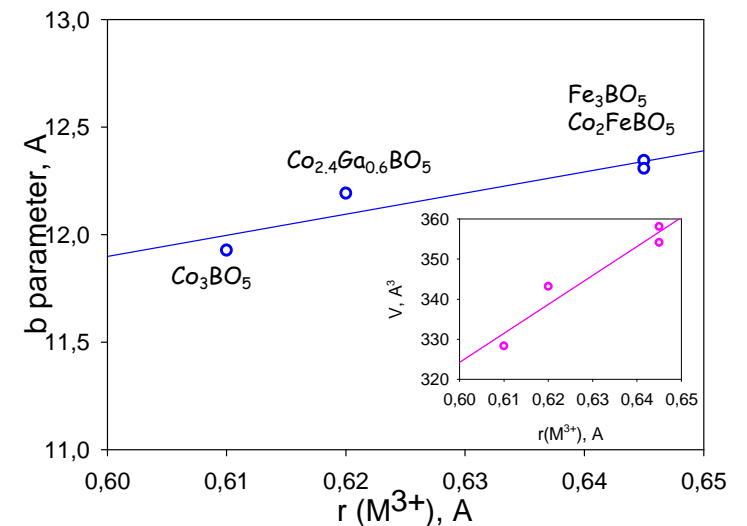


BESSY, UE46_PGM-1 station
Германия

Получение кристаллов и структурные исследования



	$r(M^{2+})$	$r(M^{3+})$	$a, (\text{\AA})$	$b, (\text{\AA})$	$c, (\text{\AA})$	$V, (\text{\AA}^3)$
$(Co^{2+})_2 (Co^{3+})BO_5$	0.745	0.610	9.2800(9)	11.9278(11)	2.9660(3)	328.31
$(Co^{2+})_2 Fe^{3+}BO_5$	0.745	0.645	9.3818(16)	12.344(2)	3.0578(5)	354.13
$(Co^{2+})_2 (Co^{3+})_{0.4} (Ga^{3+})_{0.6} BO_5$	0.745	0.620	9.2962(5)	12.1929(6)	3.0275(2)	343.16
$Co^{2+} Mg^{2+} Ga^{3+} BO_5$	0.745, 0.720	0.620	9.288(3)	12.263(4)	3.033(1)	345.46
$(Fe^{2+})_2 (Fe^{3+})BO_5$	0.780	0.645	9.463(1)	12.305(1)	3.0727(6)	357.79



	M1	M2	M3	M4	ref.
Co_3BO_5	Co^{2+}	Co^{2+}	Co^{2+}	Co^{3+}	PRB 77, 184422 (2008)
Co_2FeBO_5	0.25 Co^{2+}	0.16 Co^{2+} 0.09 Fe^{3+}	0.5 Co^{2+}	0.10 Co^{2+} 0.40 Fe^{3+}	*
$Co_{2.4}Ga_{0.6}BO_5$	0,25 Co^{2+}	0,21 Co^{2+} 0.04 Ga^{3+}	0.5 Co^{2+}	0.23 Co^{2+} 0.27 Ga^{3+}	*
Ni_2FeBO_5	0.25 Ni^{2+}	0.25 Ni^{2+}	0.5 Ni^{2+}	0.5 Fe^{3+}	PRB 79, 134437 (2009)

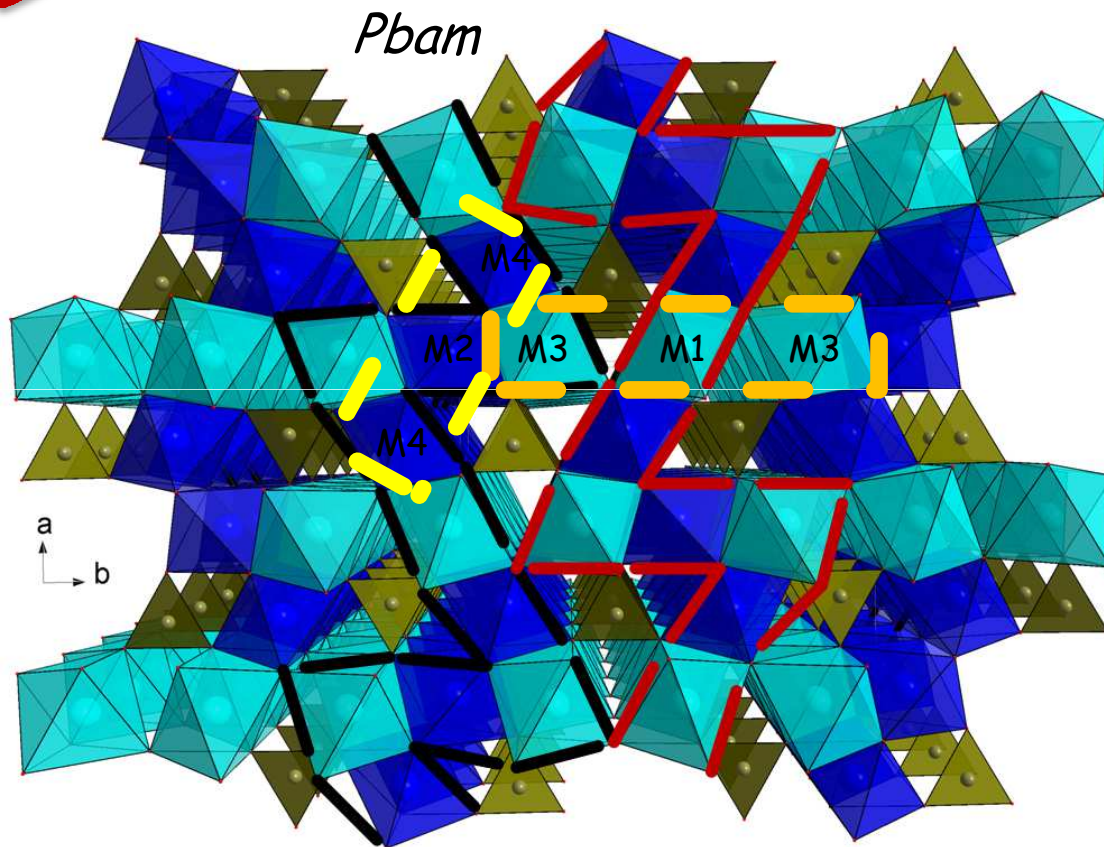
Главная компонента тензора ГЭП, $V_{zz}, e/\text{\AA}^3$

	M1	M2	M3	M4
Co_2FeBO_5	0,186	0,040	0,234	-0,060
$Co_{2.4}Ga_{0.6}BO_5$	0,200	0,068	0,249	-0,043

N.B. Ivanova et al. Low Temp. Phys. 38 (2012)

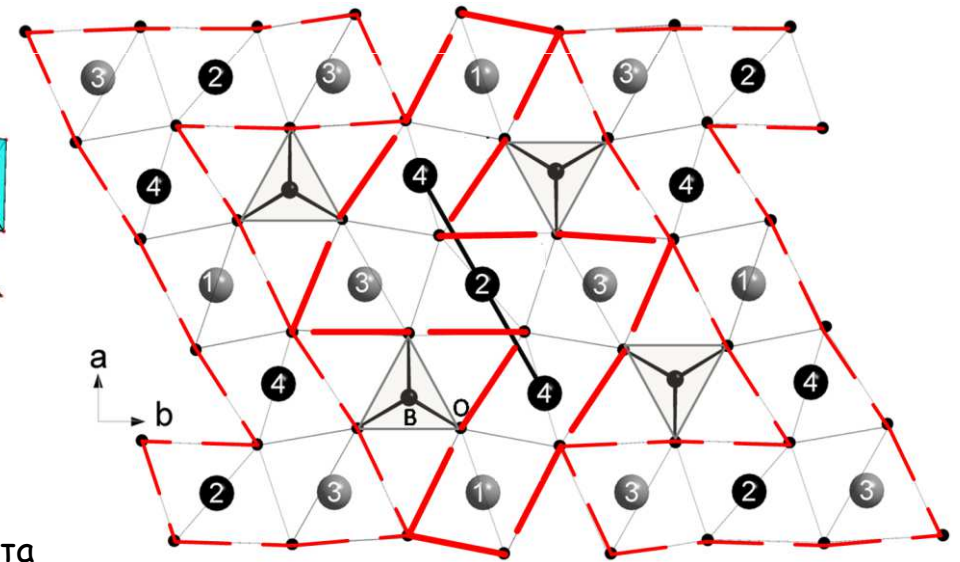
Н.Б. Иванова и др. ФТТ, 54 (2012)

Н.Б. Иванова и др. ЖЭТФ 140 (2011)

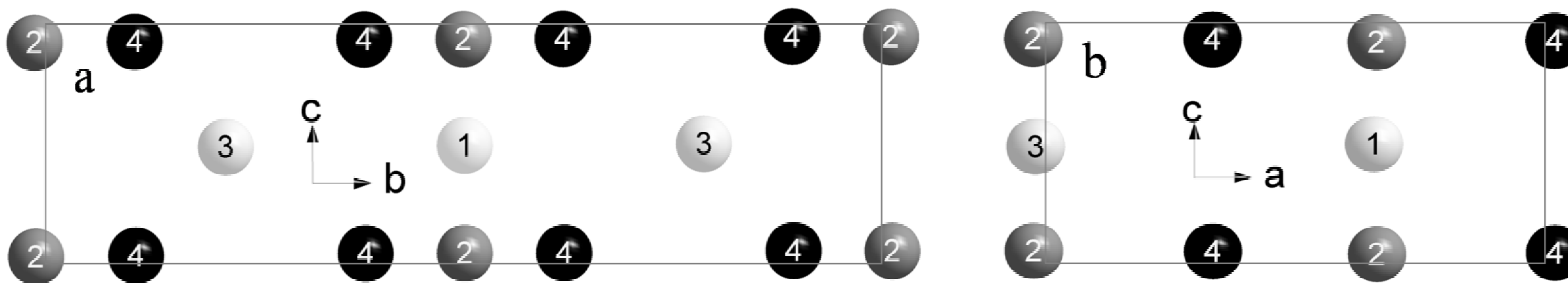


Наименьшие расстояния между переходными ионами в неэквивалентных позициях (в Å)

	d_{13}	d_{23}	d_{34}	d_{14}	d_{24}
Co_3BO_5	3.298	3.051	3.085	3.005	2.747
Co_2FeBO_5	3.450	3.122	3.167	3.058	2.845
$\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{BO}_5$	3.404	3.089	3.123	3.031	2.822



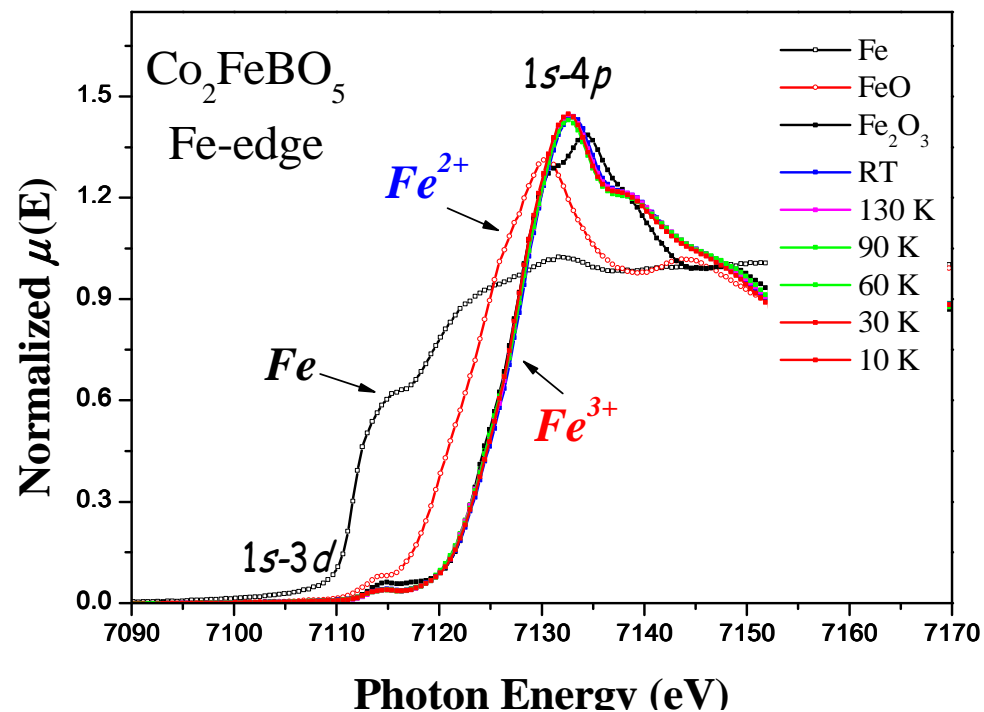
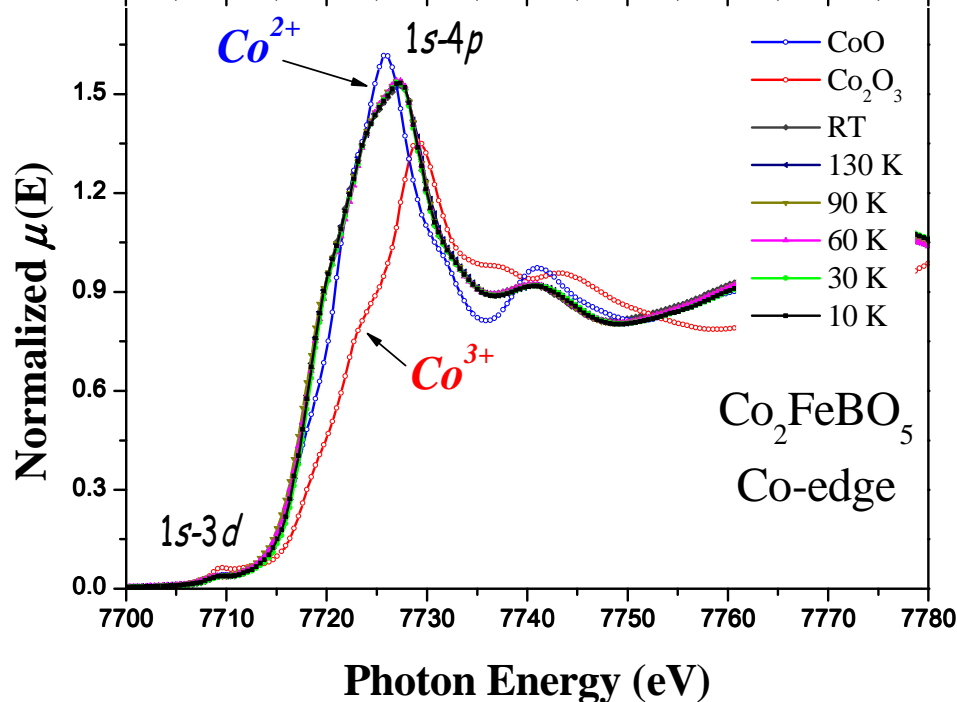
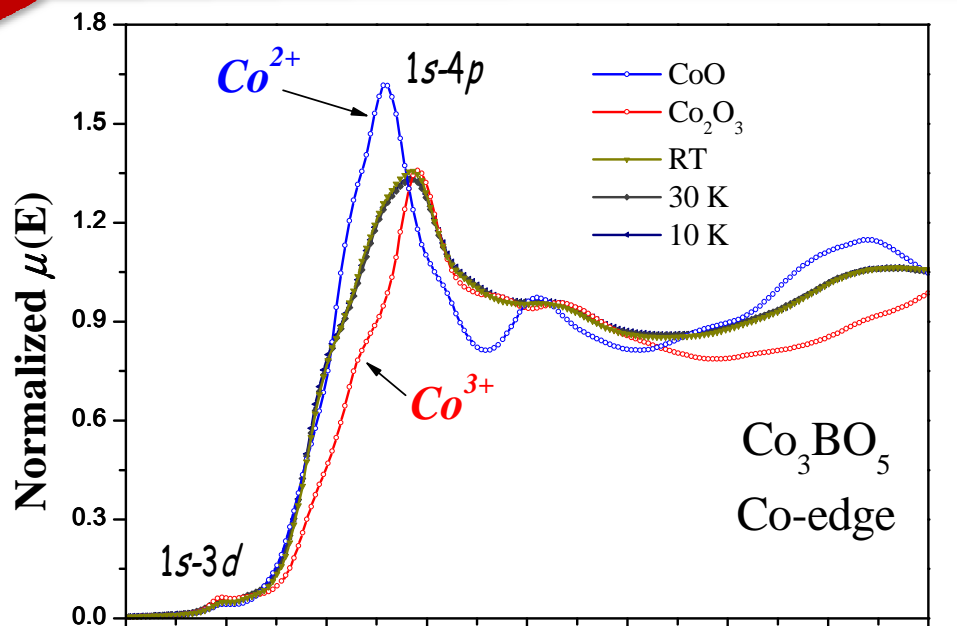
Зигзагообразные стенки в кристаллической структуре людвигита



Кристаллографические слои, содержащие замещающие трехвалентные ионы.
Проекция кристаллической структуры выполнены на плоскость и bc (а) и ac (б).

N.V. Ivanova et al. Low Temp. Phys. 38 (2012)
Н.В. Иванова и др. ФТТ, 54 (2012)
Н.В. Иванова и др. ЖЭТФ 140 (2011)

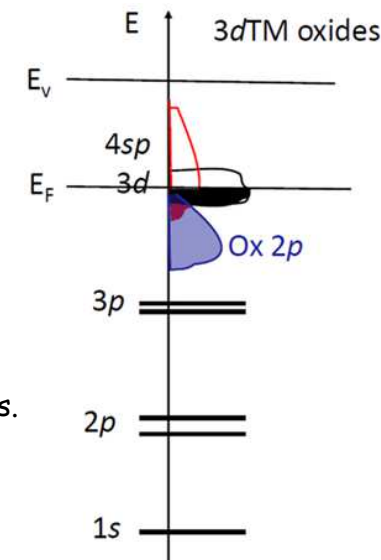
XANES и EXAFS исследования Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 . K-край



XANES-спектры (K-край Fe) в сравнении с Fe^{2+} и Fe^{3+} .

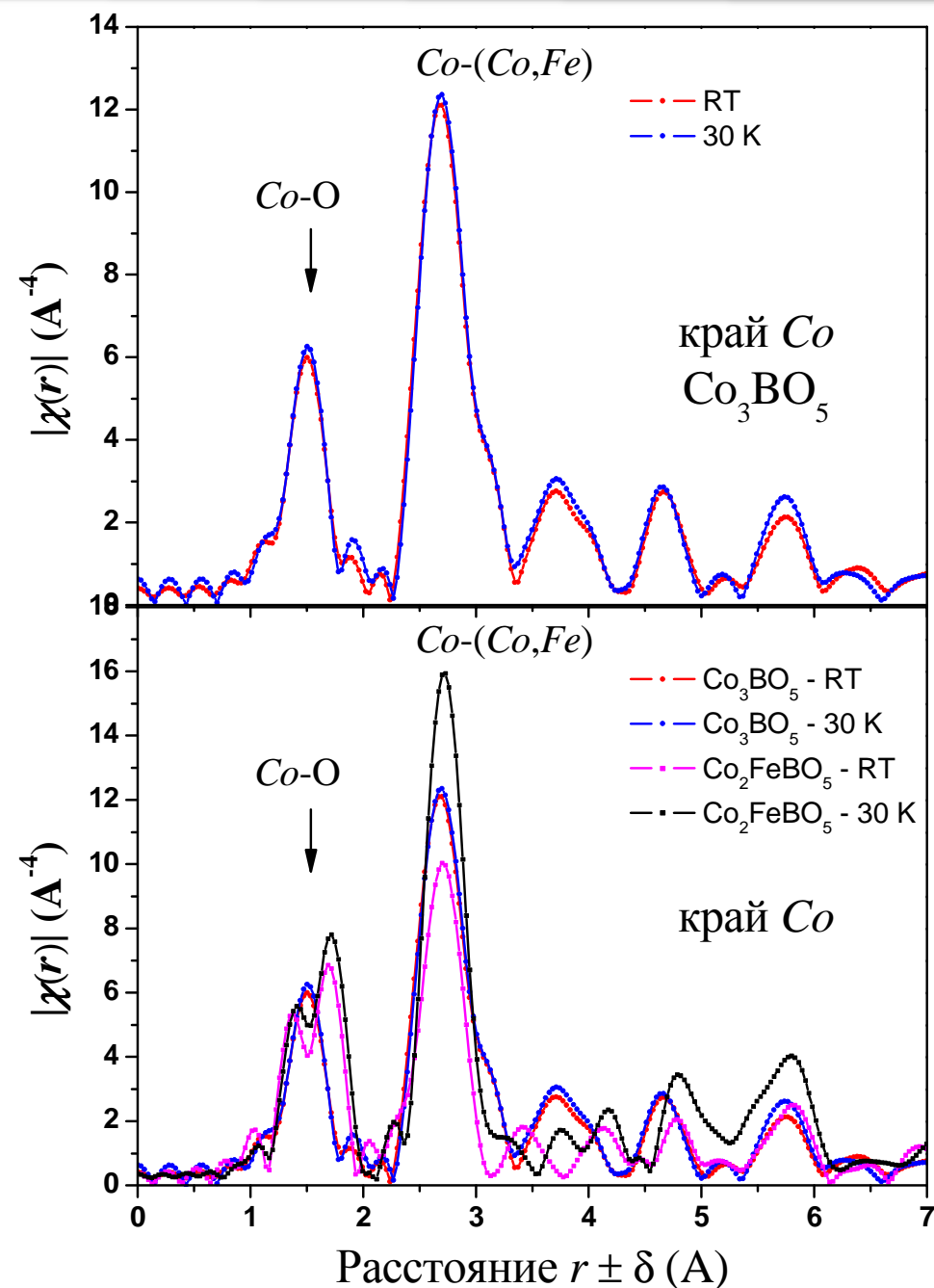
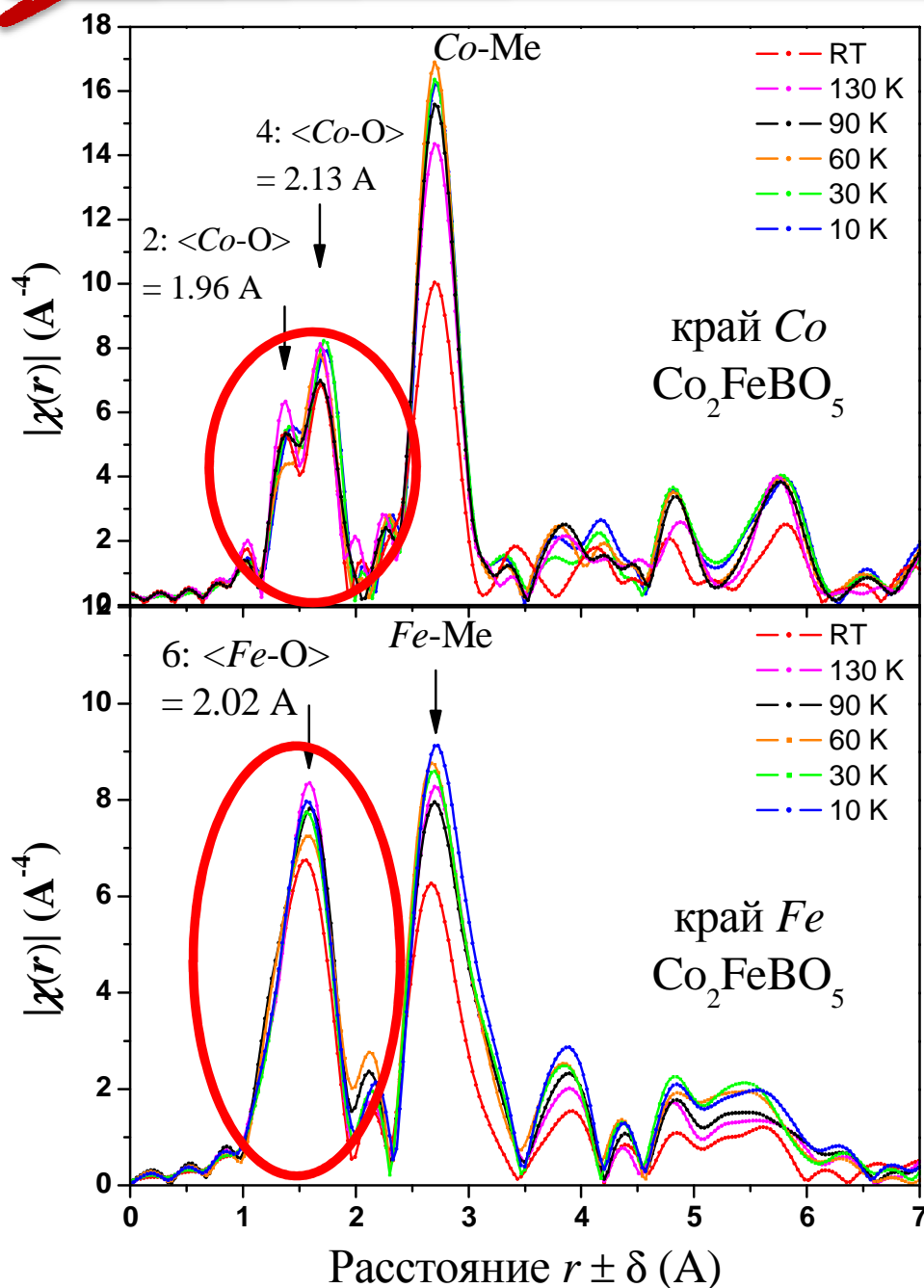
XANES:
Co²⁺
Fe³⁺

1s-3d - F. de Groot et al. J. Phys. Condens. Matter (2009)



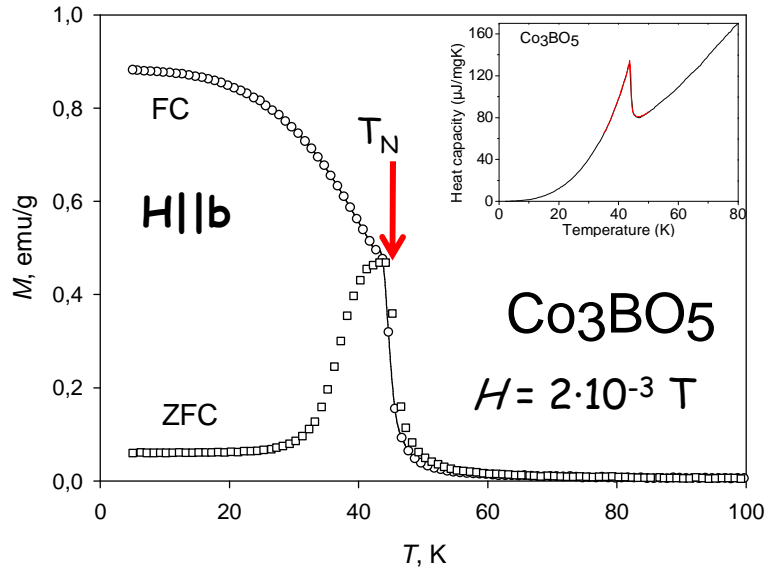
XANES спектры (K-край Co) в сравнении со спектрами Co^{3+} и Co^{2+}

XANES и EXAFS исследования Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 . K-край

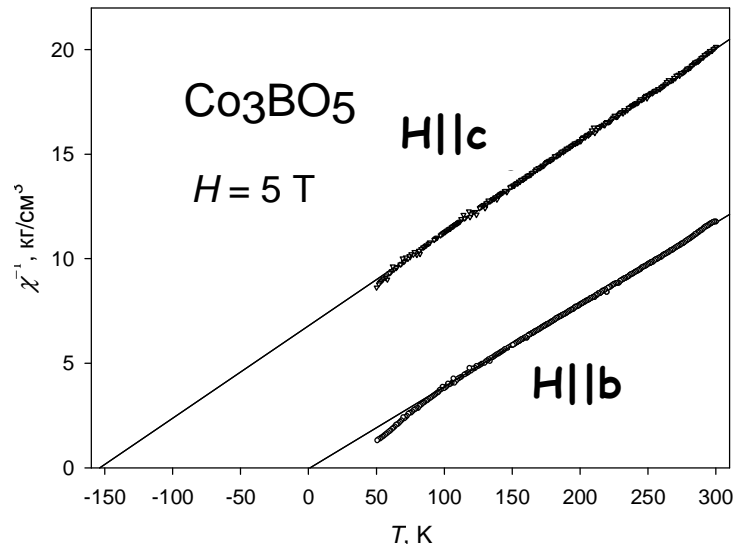
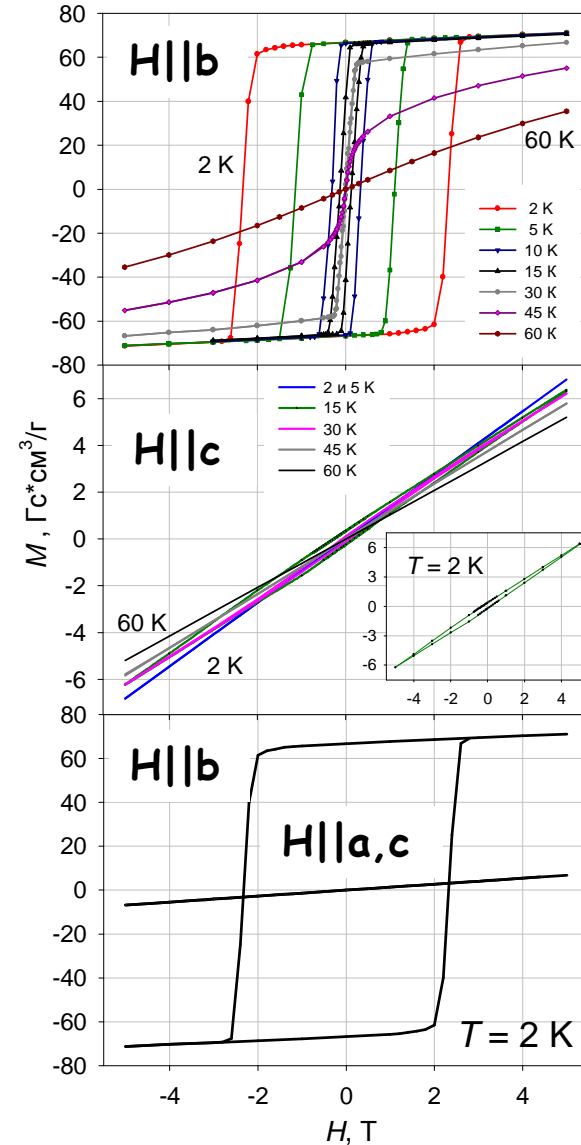
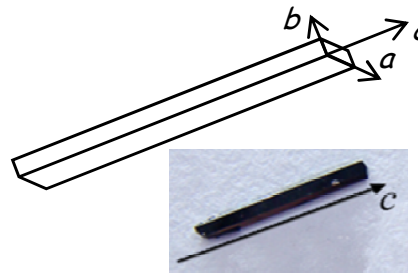


Фурье-образы, выделенные из EXAFS-спектров на K-краю Co и Fe при 10-300 К для Co_3VO_5 , Co_2FeVO_5 .

Магнитные исследования Co_3VO_5



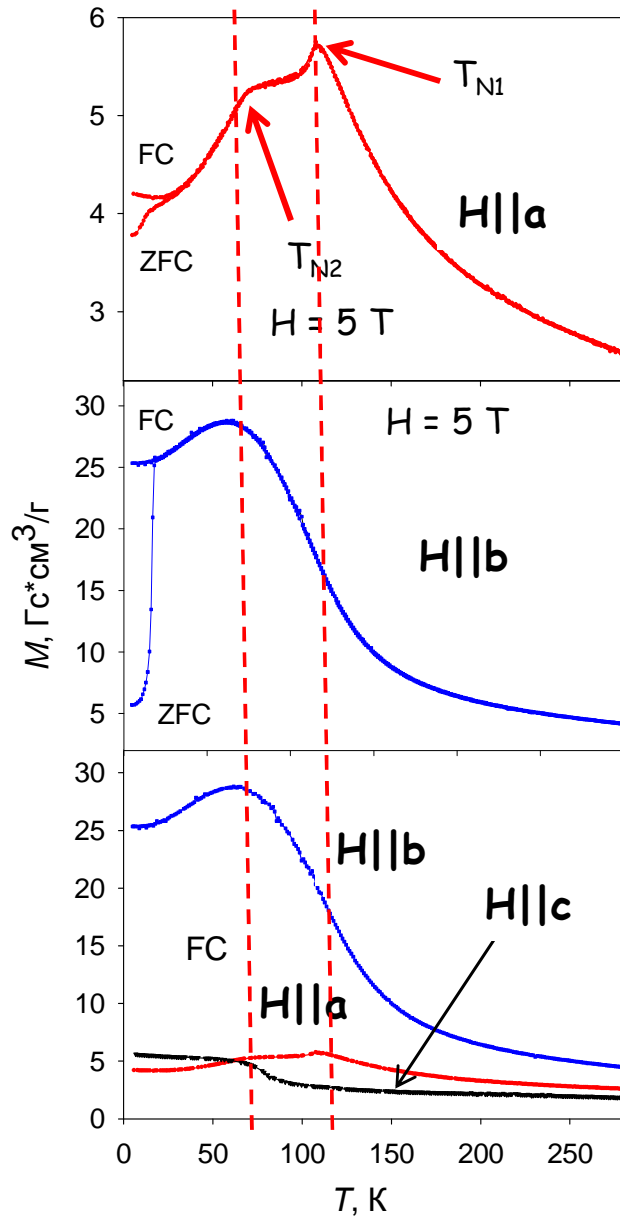
Ферримагнетик
 $T_N = 42 \text{ K}$
Магнитная анизотропия
b-ось - «легкая ось»



	Направление	$\theta, \text{ K}$	$\mu_{\text{eff}}, \mu_B/\text{ион}$	μ_{eff} (спиновое значение), $\mu_B/\text{ион}$	$T_N, \text{ K}$
Co_3VO_5	<i>b</i>	1,2	4,26	4,24	42
	<i>c</i>	-153,8	4,01		

Н.Б. Иванова и др. ЖЭТФ 140 (2011)

Магнитные исследования Co_2FeVO_5

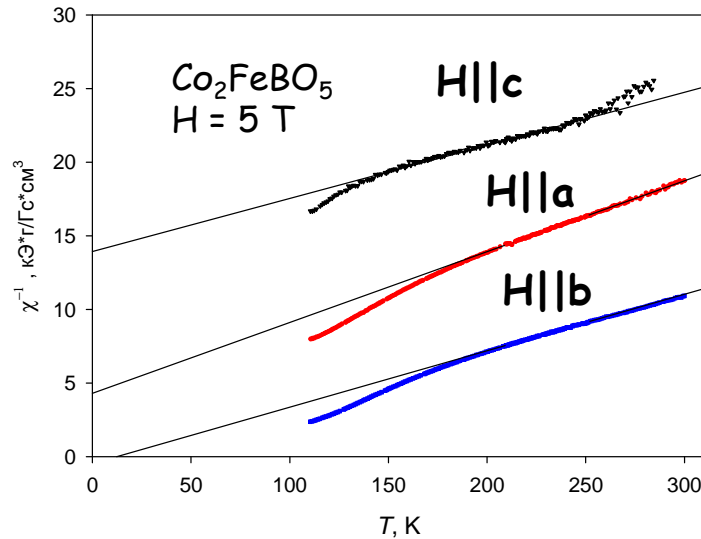


Ферримагнетик

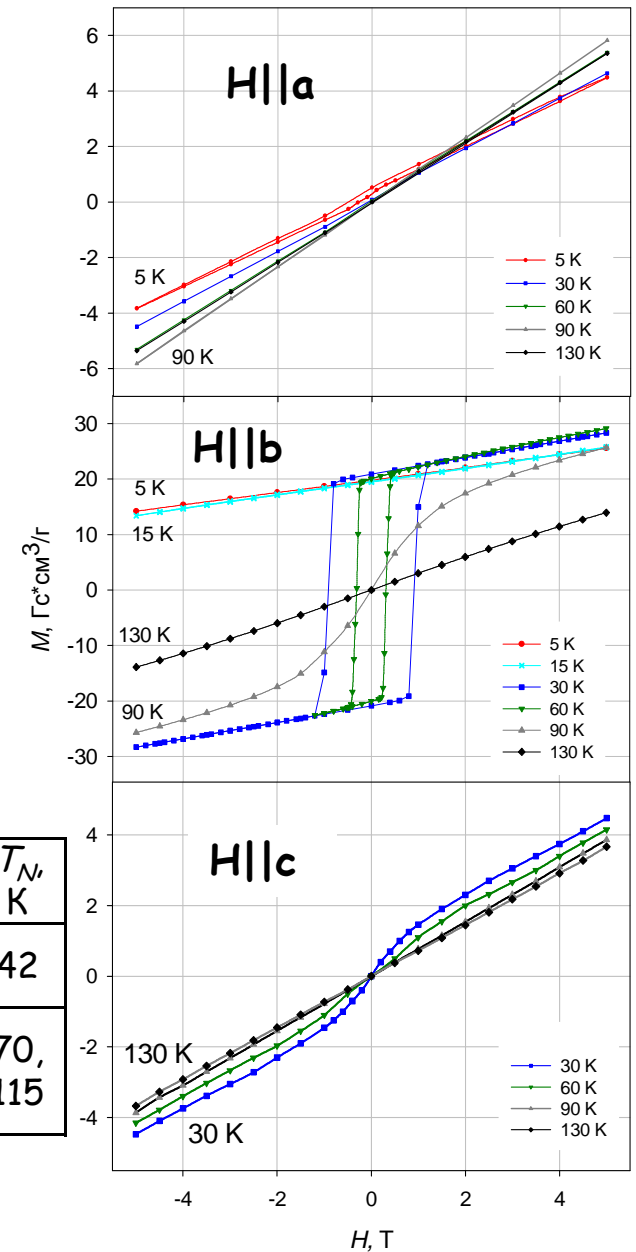
$$T_{N1} = 115 \text{ K}$$

$$T_{N2} = 70 \text{ K}$$

Магнитная анизотропия
b-ось - «легкая» ось



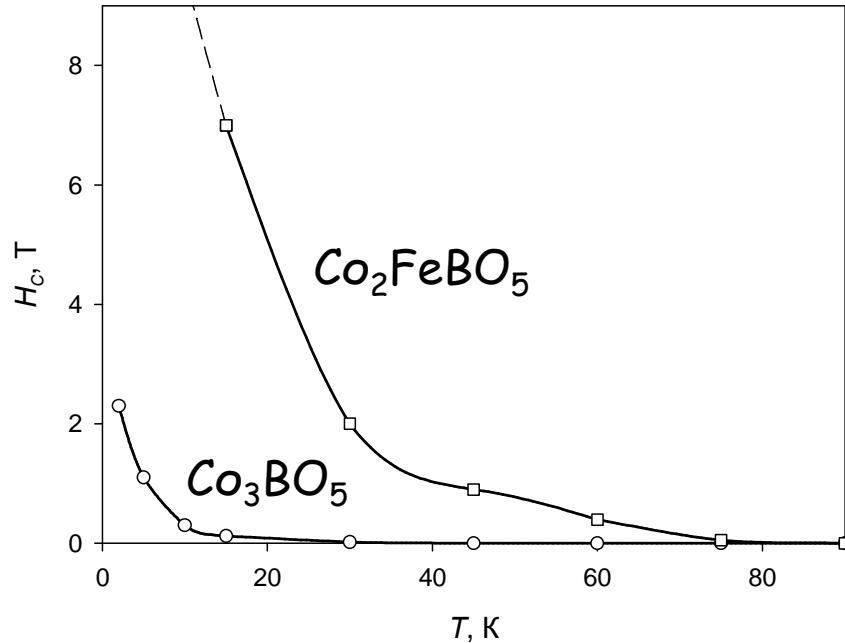
	Направление	θ , K	μ_{eff} , $\mu_B/\text{ион}$	T_N , K
Co_3VO_5	b	1,2	4,26	42
	c	-153,8	4,01	
Co_2FeVO_5	a	-89,3	3,83	70, 115
	b	12,4	4,29	
	c	-386,3	4,43	



Н.Б. Иванова и др. ЖЭТФ 140 (2011)



экстраординарный рост H_C



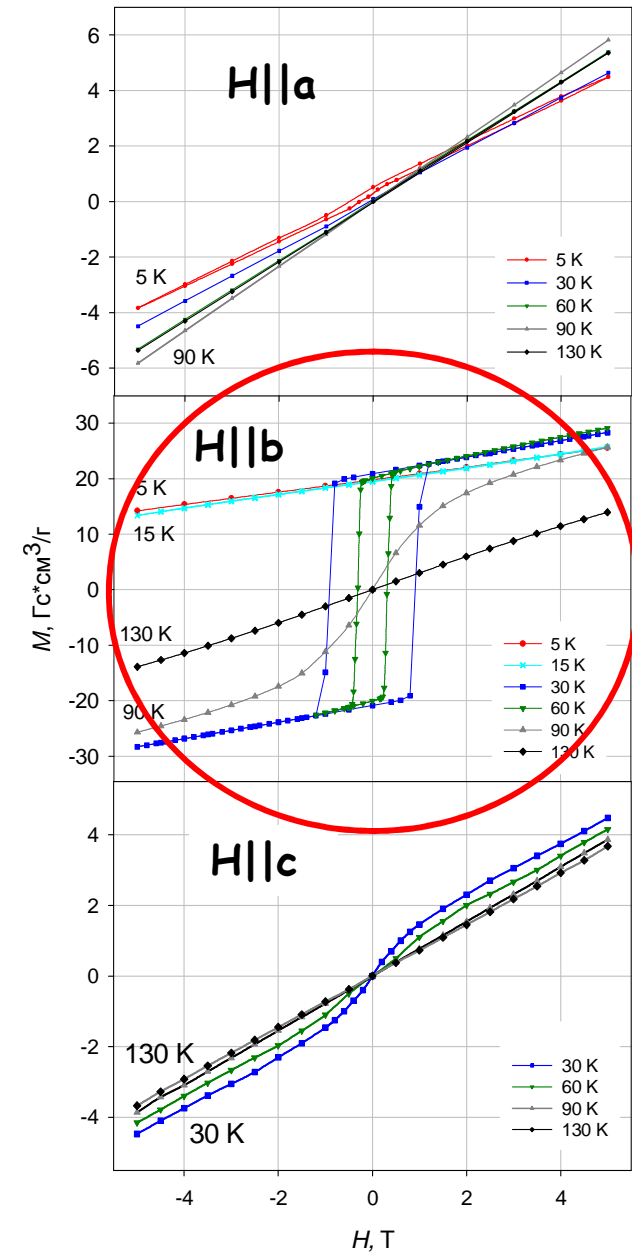
Зависимости коэрцитивного поля

Магнитные параметры кристаллов Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 в магнитоупорядоченном состоянии.

M_0 - остаточная намагниченность,

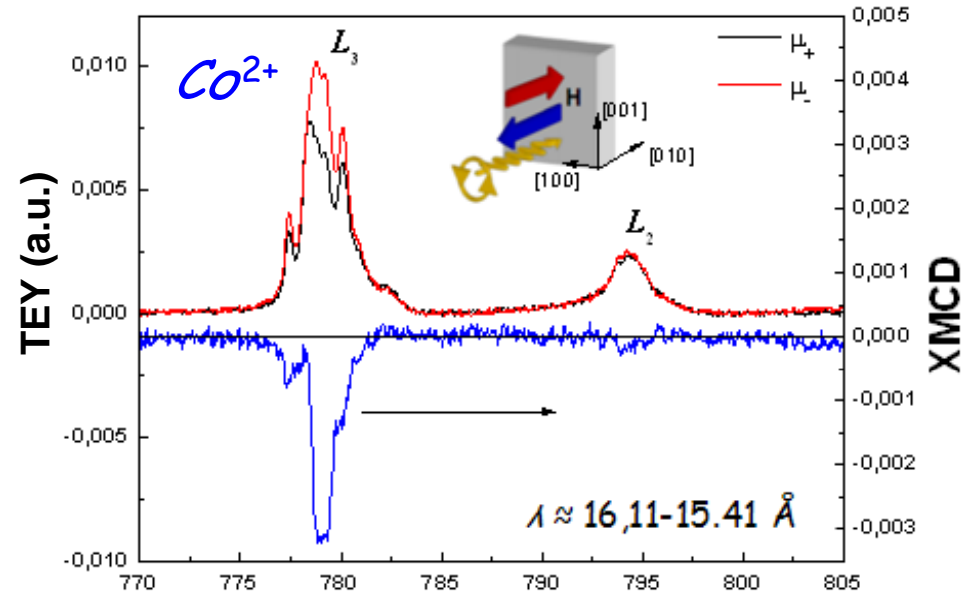
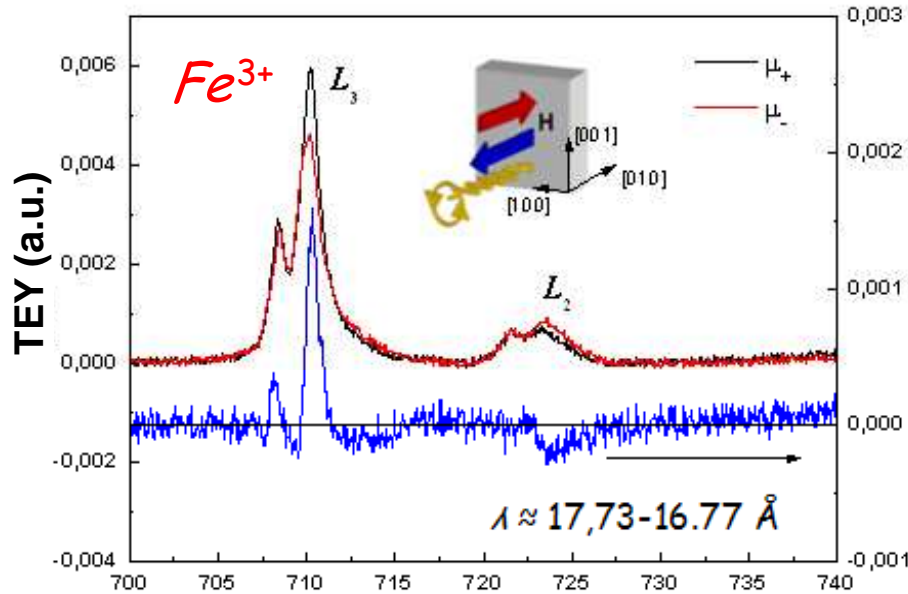
H_C - коэрцитивное поле

Материал	Направление	$M_0, \mu_B/\text{ион}$	$H_C(2 \text{ K}), \text{ T}$
Co_3VO_5	b	0.91	2.3
	c	—	—
Co_2FeVO_5	a	—	—
	c	—	—

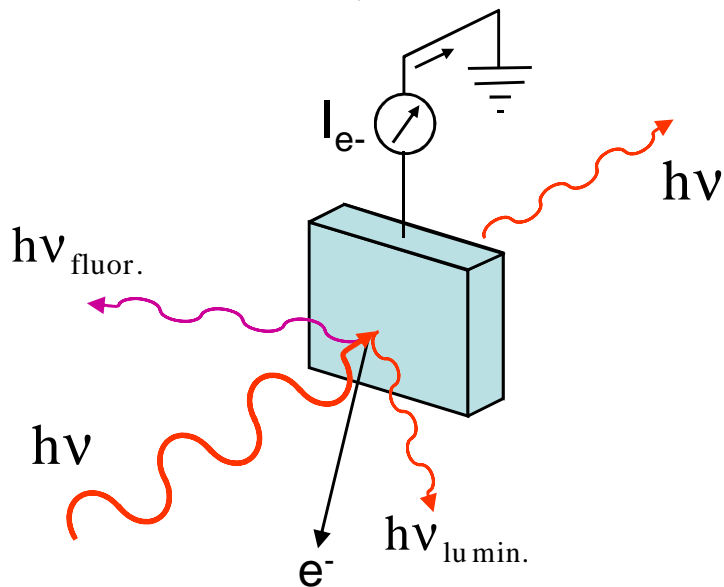


Н.Б. Иванова и др. ЖЭТФ 140 (2011)

XANES и XMCD исследования Co_2FeVO_5 . $L_{2,3}$ края



Спектры XAS и XMCD для Co_2FeVO_5 (Co и Fe $L_{2,3}$ -края) при 5 К



Согласно структуре мультиплета:

$10Dq \approx 1-1.5 \text{ eV}$ - для Co и для Fe ($L_{2,3}$ -края)

$10Dq \approx 1.14 \text{ eV}$ - для Fe (K-край)

G. van der Laan et al. J. Phys.: Condens. Matter (1992)

$$\mu_{\text{XMCD}}(E) \propto |M(E)|^2 [\rho_+(E) - \rho_-(E)]$$

$M(E)$ - матричный элемент дипольного перехода

$\rho_+(E), \rho_-(E)$ - плотности незанятых состояний для спина вверх и вниз, соответственно.

С.Г. Овчинников УФН (1999)

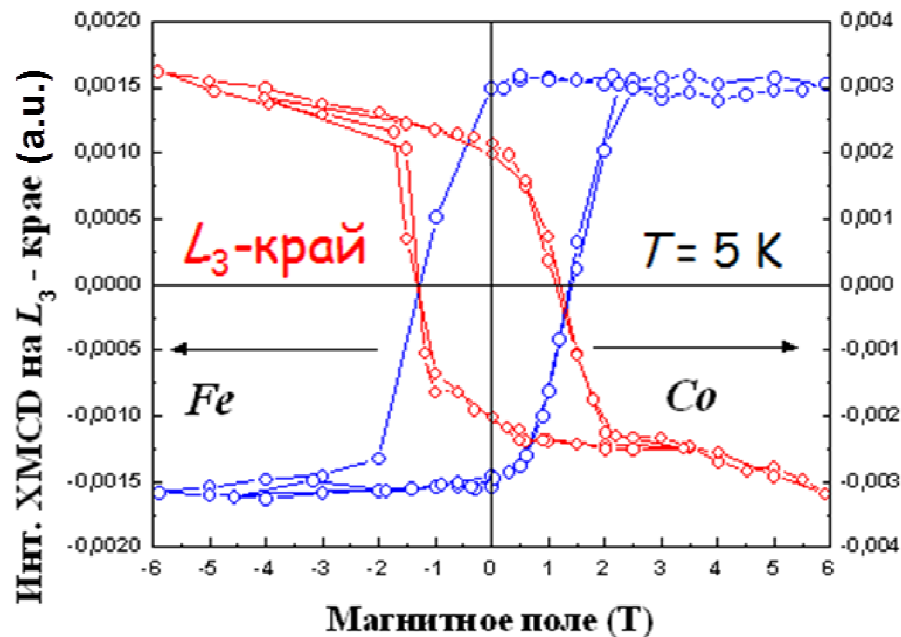
В.Т. Thole et al. PRL (1992)

P. Carra et al. PRL (1993)

М.С. Платунов и др.

Письма в ЖЭТФ 96, 723 (2012)

Результаты расчета магнитных моментов



Петли гистерезиса (XMCD) для Co_2FeVO_5 (Co и Fe L_3 -края)

Правила сумм В.Т. Thole et al. PRL (1992)
P. Carra et al. PRL (1993)

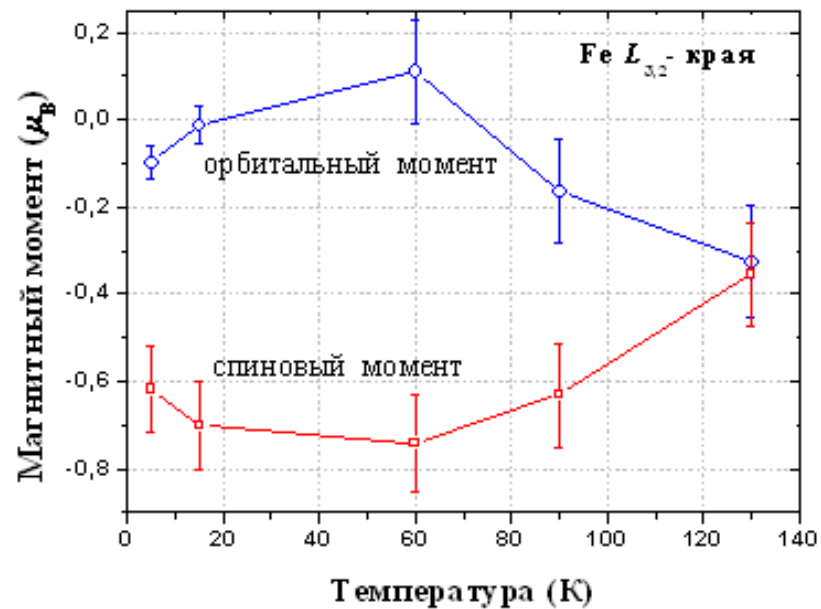
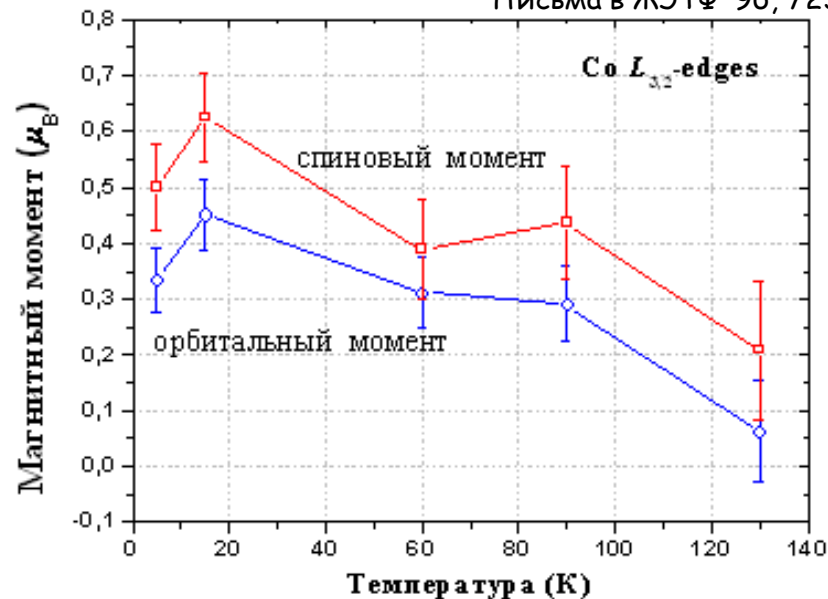
$$m_l = -\frac{4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{3 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} (10 - n_{3d})$$

$$m_s = -\frac{6 \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} (10 - n_{3d})$$

n_{3d} - число незанятых $3d$ состояний отдельного атома переходного металла

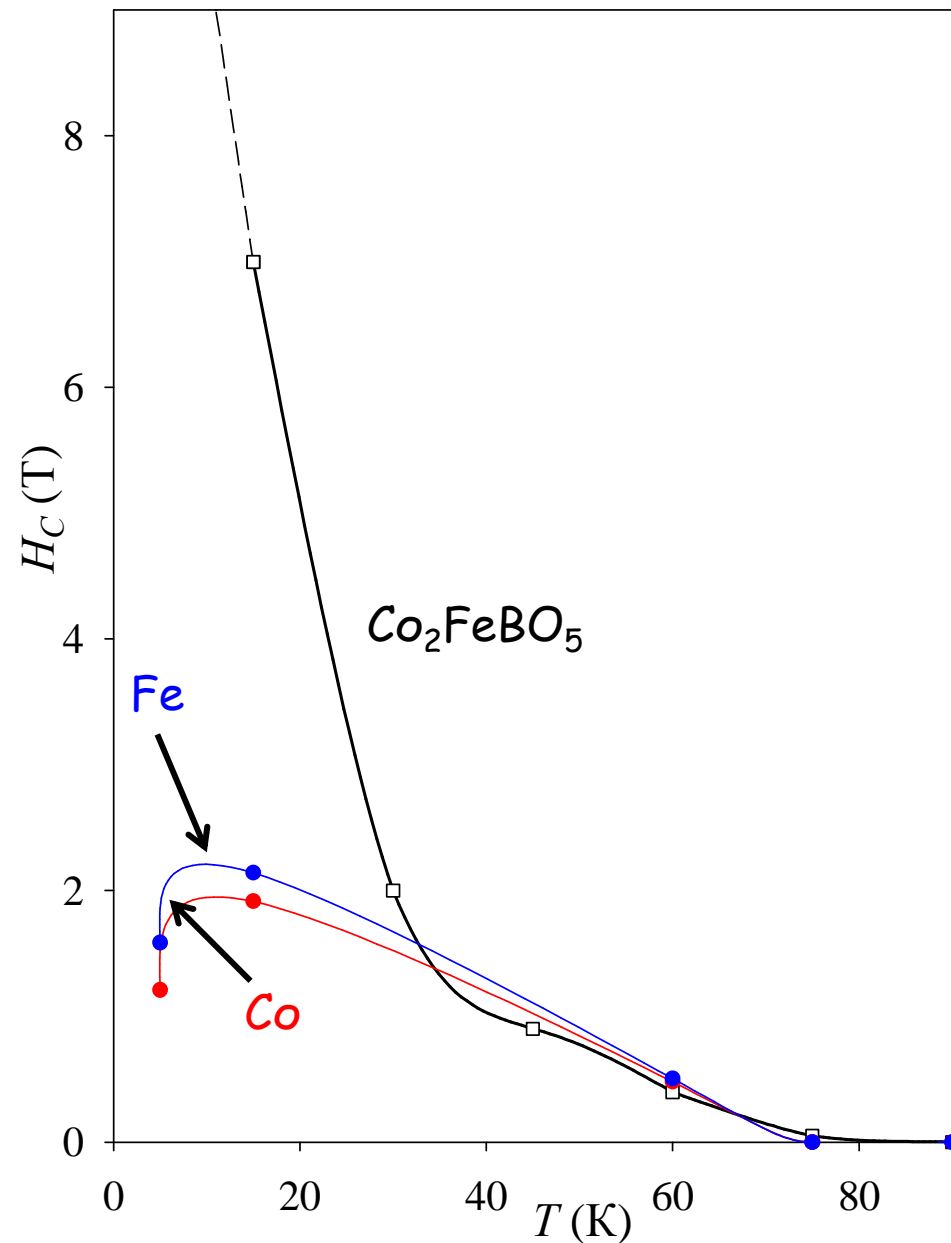
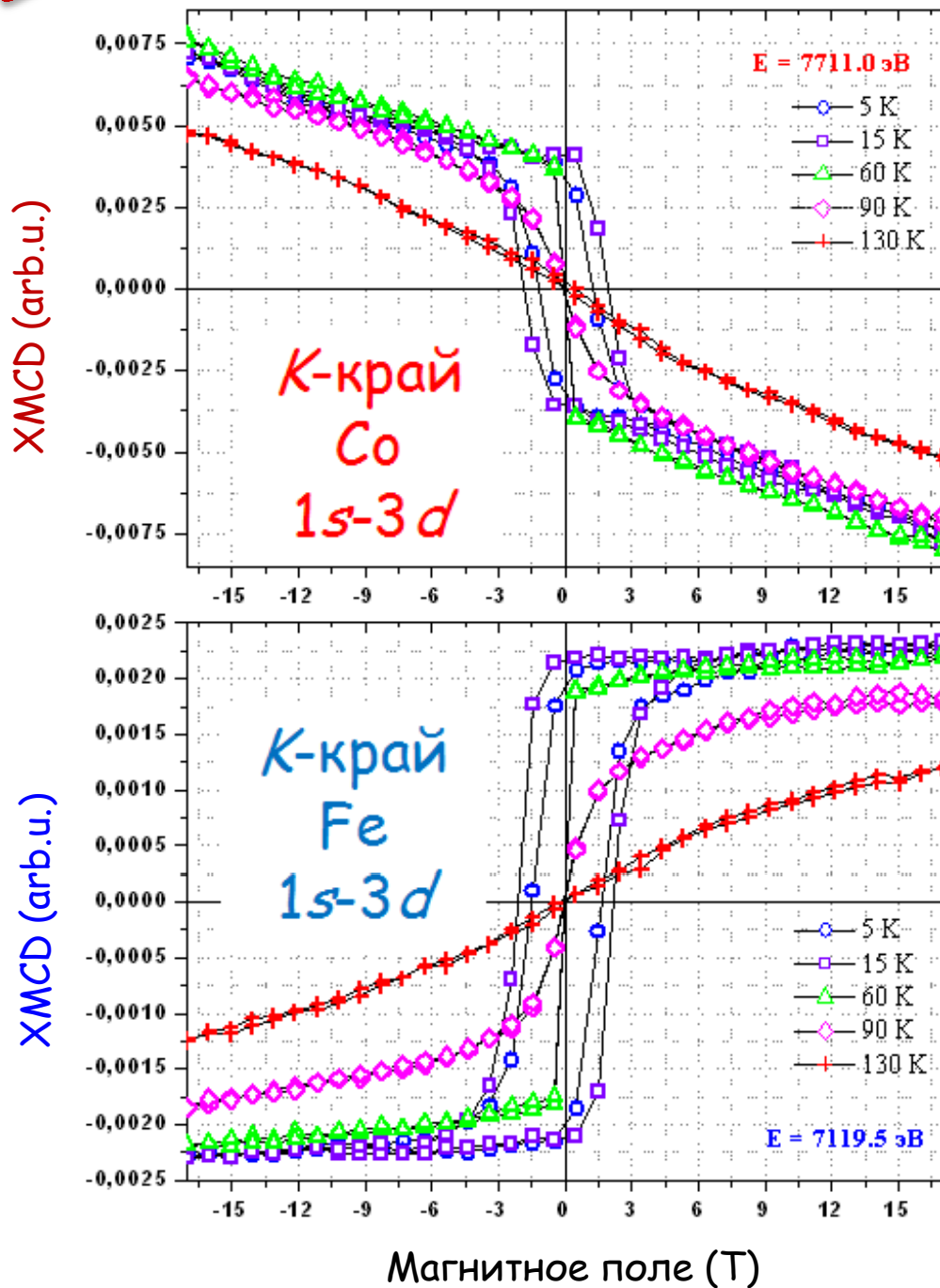
Индексами L_3 и L_2 обозначен интегральный диапазон энергий.

М.С. Платунов и др.
Письма в ЖЭТФ 96, 723 (2012)



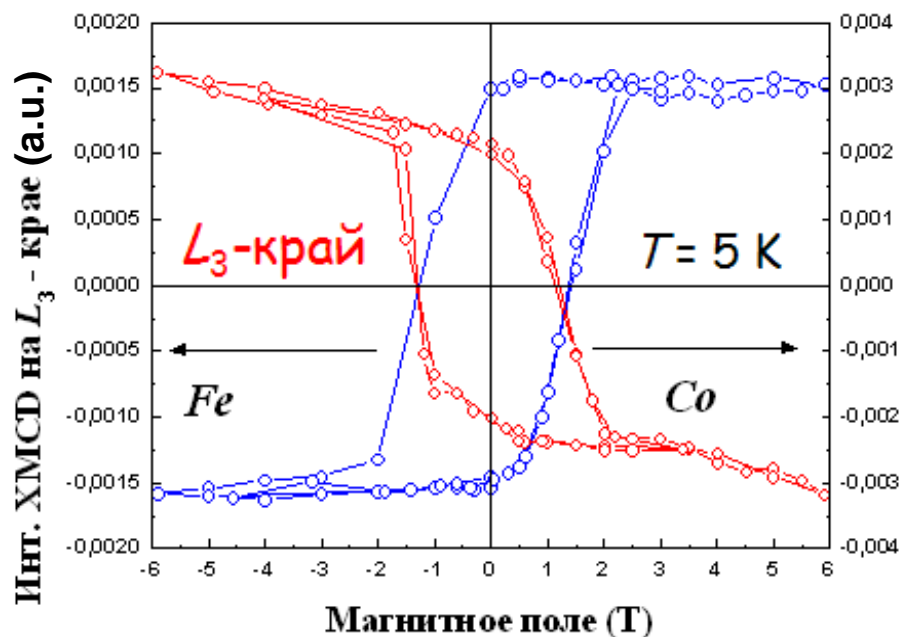
Температурные зависимости спинового и орбитального магнитных моментов Co и Fe в Co_2FeVO_5 .

XMCD исследования Co_2FeVO_5 . K-край

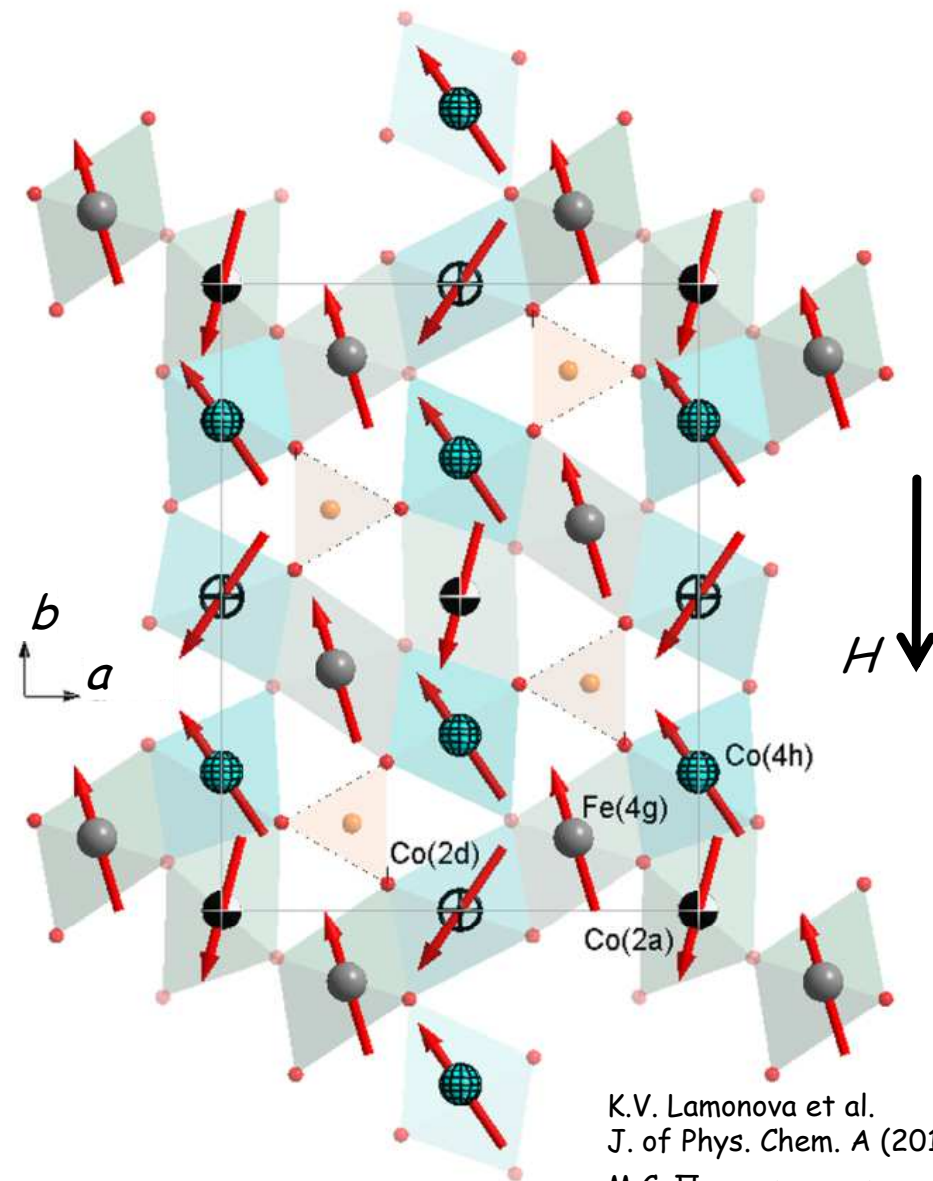


Зависимости коэрцитивных полей

М.С. Платунов
 Диссертация к.ф.-м.н. (2013)



Петли гистерезиса (XMCD) для Co_2FeVO_5 (Co и Fe L_3 -края)

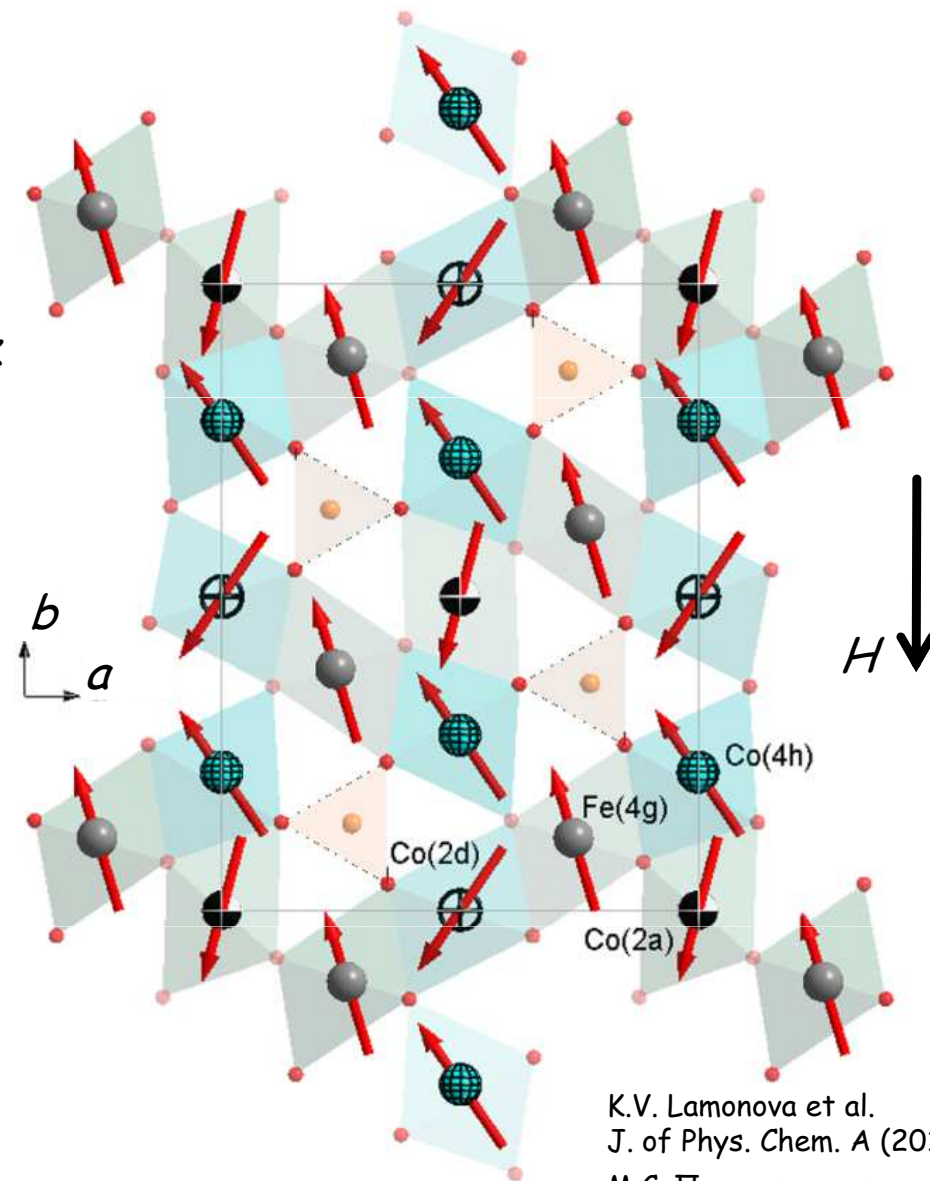


K.V. Lamonova et al.
 J. of Phys. Chem. A (2011)
 М.С. Платунов и др.
 Письма в ЖЭТФ 96, 723 (2012)

Направления магнитных моментов Co и Fe для каждой позиции

Значения энергий внутри- и междоузельных обменных взаимодействий, К

$z_{ij}J_{ij}$	1(2d) \uparrow	2(2a) \uparrow	3(4h) \downarrow	4(4g) \downarrow
1(2d) \uparrow	+6,6	0	-2,0	-18,4
2(2a) \uparrow	0	+6,6	-20,8	-28,0
3(4h) \downarrow	-2,3	-23,4	-8,2	-13,8
4(4g) \downarrow	-9,2	-14,0	-13,8	-10,6



1. P.W. Anderson. Sol. St. Phys., **14**, 99-214 (1963).
2. М.В. Еремин. В сб.: Спектроскопия кристаллов. Л., Наука, 1985, с.150-171.
3. О.А. Баюков, А.Ф. Савицкий. ФТТ, **36**, 1923 (1994).
4. О.А. Bayukov, A.F. Savitskii. Phys. stat. sol. (b), **155**, 2, 249-255 (1989).

K.V. Lamonova et al.
J. of Phys. Chem. A (2011)
М.С. Платунов и др.
Письма в ЖЭТФ 96, 723
(2012)

Направления магнитных моментов Co и Fe для каждой позиции

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Методом рентгеноструктурного анализа (XRD) изучена кристаллическая структура монокристаллов Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 . Показано, что ионы Fe^{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_3VO_5 и Co_2FeVO_5 , определены валентные состояния ионов Co и Fe. В целом результаты EXAFS-анализа соответствуют и уточняют рентгеноструктурные данные.
3. Для монокристаллов Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 установлен тип магнитного упорядочения, определены температуры магнитных фазовых переходов, величины коэрцитивного поля. В Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 обнаружена сильная магнитная кристаллографическая анизотропия типа «легкая ось». Обнаружен выраженный рост величины коэрцитивного поля с понижением температуры в Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 .
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_3VO_5 и Co_2FeVO_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 интегральным и элементарно-селективным методами. Разделены спиновый и орбитальный вклады в полные магнитные моменты Co^{2+} и Fe^{3+} .

Благодарности

Институт физики СО РАН

Овчинников С.Г., Иванова Н.Б., Казак Н.В.,
Князев Ю.В., Безматерных Л.Н., Васильев А.Д.,
Заблуда В.Н., Баюков О.А., Эдельман И.С.,
Петров Д.А., Еремин Е.В., Великанов Д.А.
и др. сотрудники института



НИЦ «Курчатовский институт»

станция «Структурного материаловедения» (Москва)

Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А. и др.

Европейский центр синхротронного излучения (ESRF, Grenoble, France)

Andrei Rogalev, Fabrice Wilhelm и др.



Берлинский центр синхротронного излучения (BESSY, Berlin, Germany)

Eugen Weschke, Enrico Schierle и др.



Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур (Wroclaw, Poland)

Нижанковский В.И. и др.



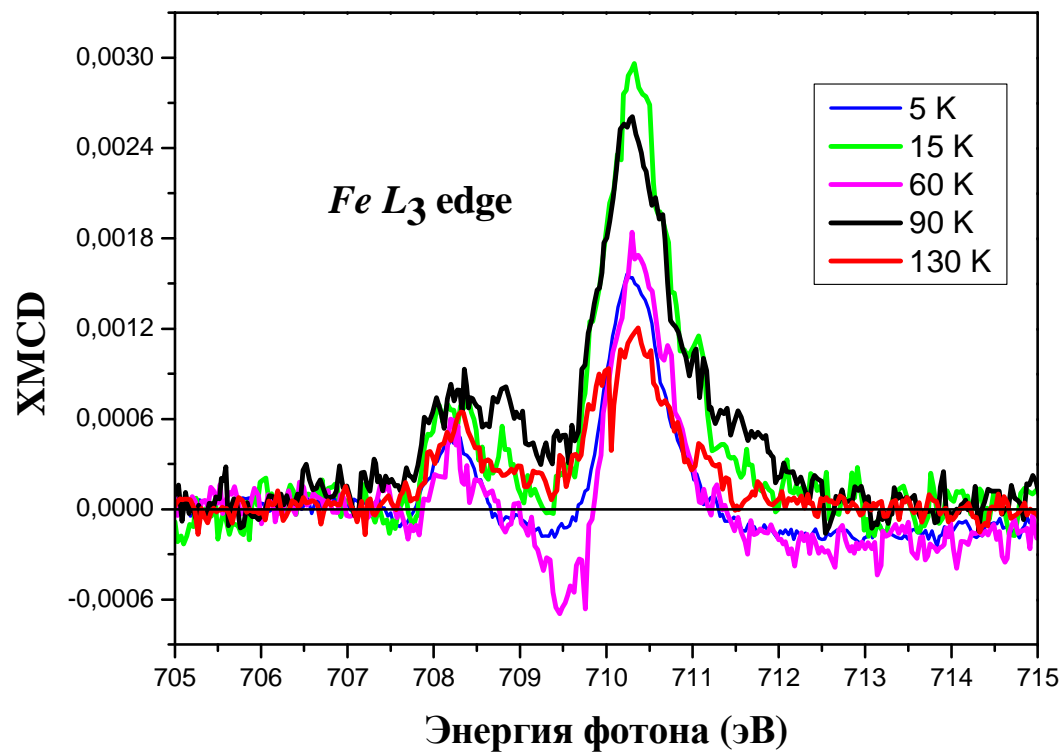
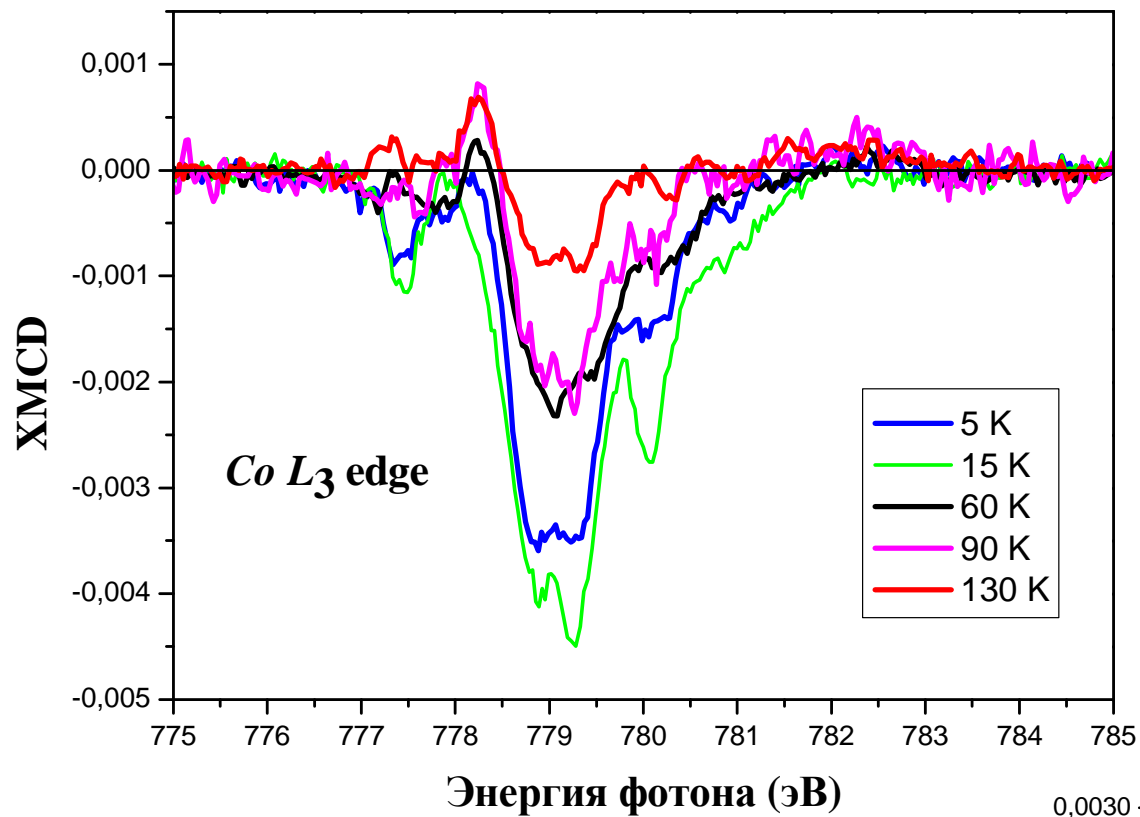
ЦКП "Сибирский центр синхротронного и терагерцевого излучения" (ИЯФ СО РАН) станция EXAFS-спектроскопии (Новосибирск)

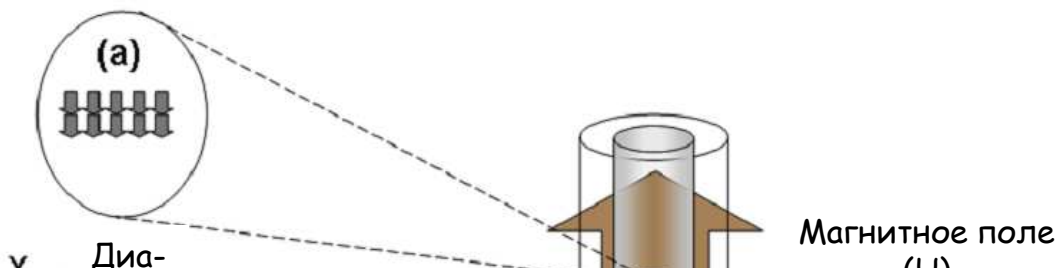
Канажевский В.В. и др.



Физический институт имени П.Н.Лебедева РАН (Москва)

Гаврилкин С.Ю., О.М. Иваненко и др.





Объекты исследования:

Людвигиты (ludwigites): Co_3VO_5 ; $Co_{3-x}Fe_xVO_5$; $Co_{3-x}Mn_xVO_5$

Варвикиты (warwickites): Mn_2VO_4 , $Mn_{2-x}Ge_xVO_4$,
 $Mn_{2-x}Co_xVO_4$, $FeCoVO_4$, $FeMgVO_4$, $FeCo_{0.5}Mg_{0.5}VO_4$

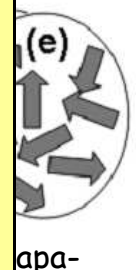
Пиробораты (pyroborates): $Co_2V_2O_5$, $Co_{2-x}Ni_xV_2O_5$

Котоиты (kotoites): $Co_3V_2O_6$, $Co_{3-x}Cu_xV_2O_6$

$M^{2+} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn...$

$M^{3+} = Ti, V, Cr, Fe, Co, Ga...$

Различные типы магнитных взаимодействий



XANES и EXAFS исследования Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 . K-край

Таблица 1. Весовые функции

Образец	Край поглощения	Интервал волновых векторов k , \AA^{-1}	Интервалы расстояний R , \AA
Co_3VO_5	Co	2 - 12	1.1 - 3.4
Co_2FeVO_5	Co		
	Fe		1.1 - 3.2

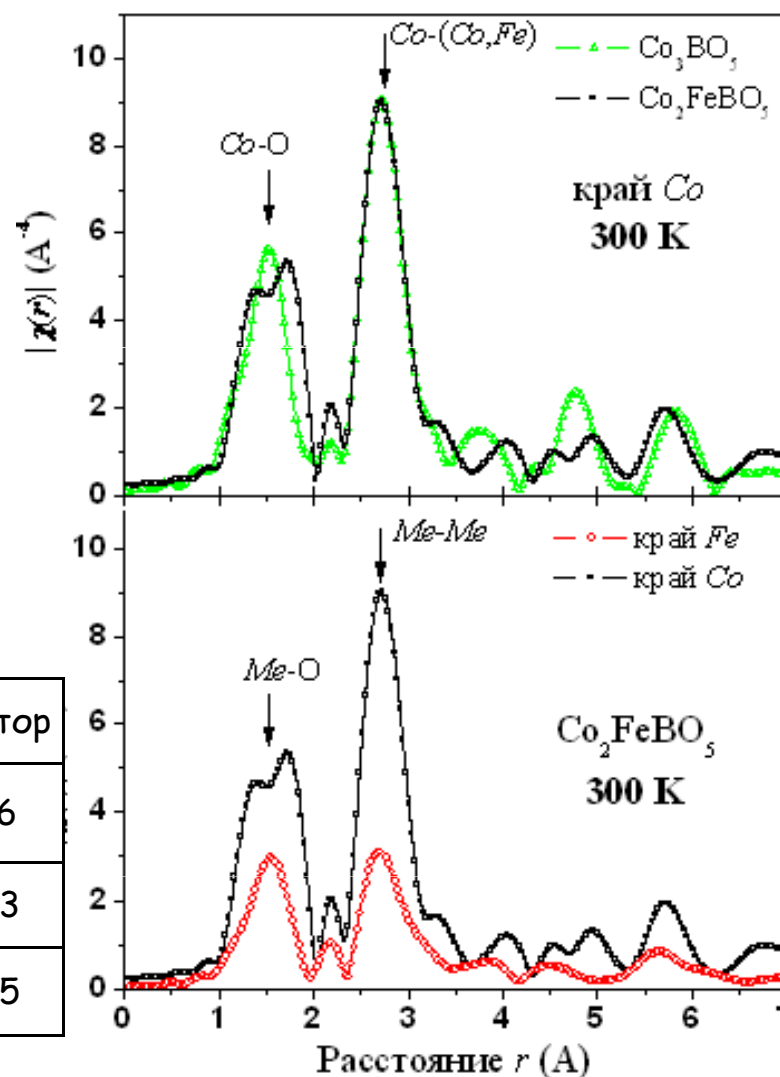
Таблица 2. Параметры координационного окружения кобальта и железа для Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 , полученные из подгонки EXAFS-данных

r - межатомные расстояния,

N - координационное число,

R -фактор - величины отклонения $\chi_{\text{теор}}(k)$ от $\chi_{\text{эксп}}(k)$

T , К	Путь Рассеяния	Расстояние r , \AA	N	Фактор Дебая-Валлера σ^2 , \AA^2	R -фактор
Co_3VO_5	Co-O	2.03	4	0.0049	0.016
		2.14	2		
Co_2FeVO_5	Co-O	1.96	2	0.0037	0.033
		2.13	4		
	Fe-O	2.02	6	0.0022	0.025



Фурье-трансформанты, выделенные из EXAFS-спектров на K-краю Co (слева) и K-краю Co и Fe (справа) при 300 К для Co_3VO_5 , Co_2FeVO_5 .

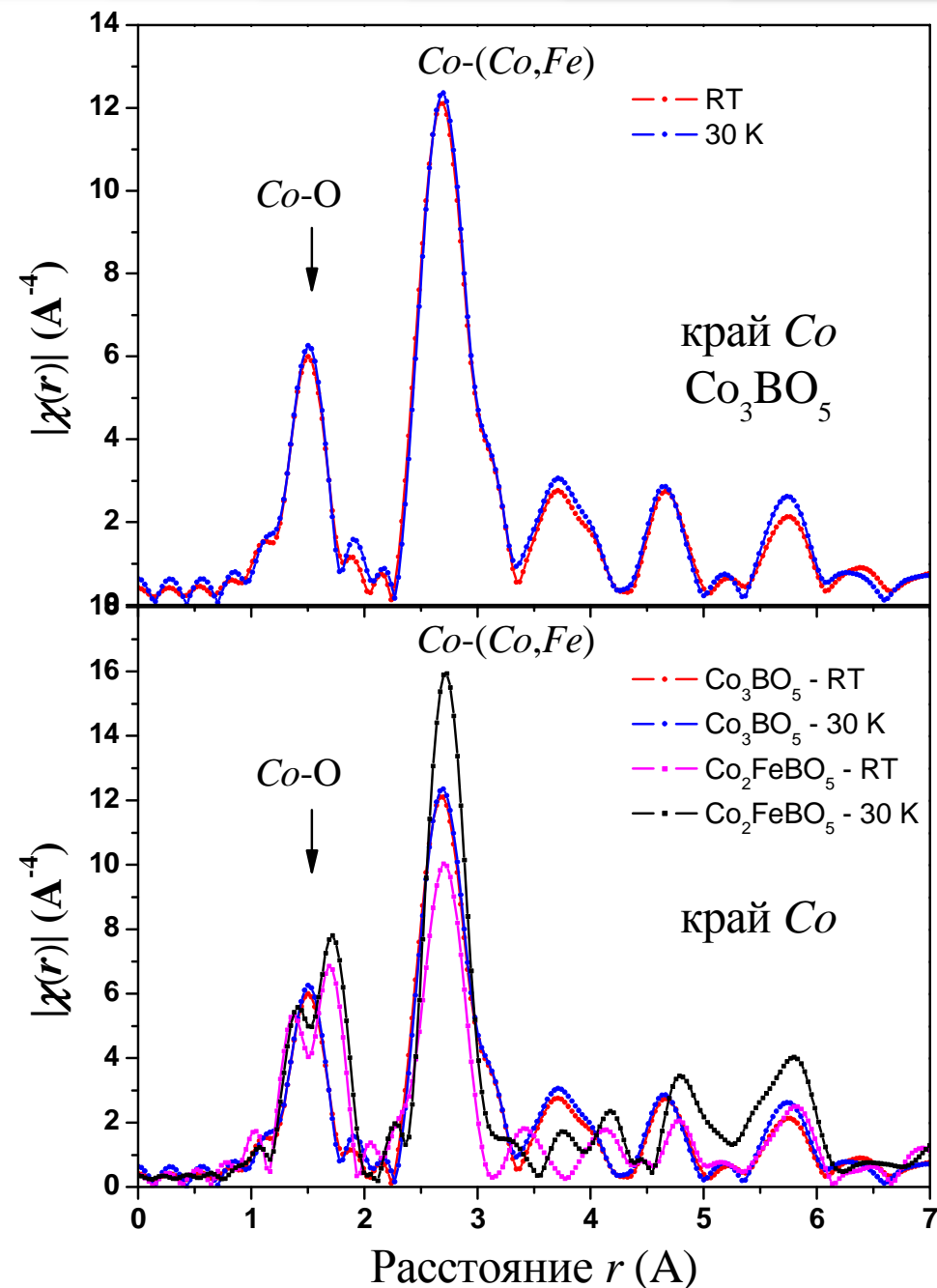
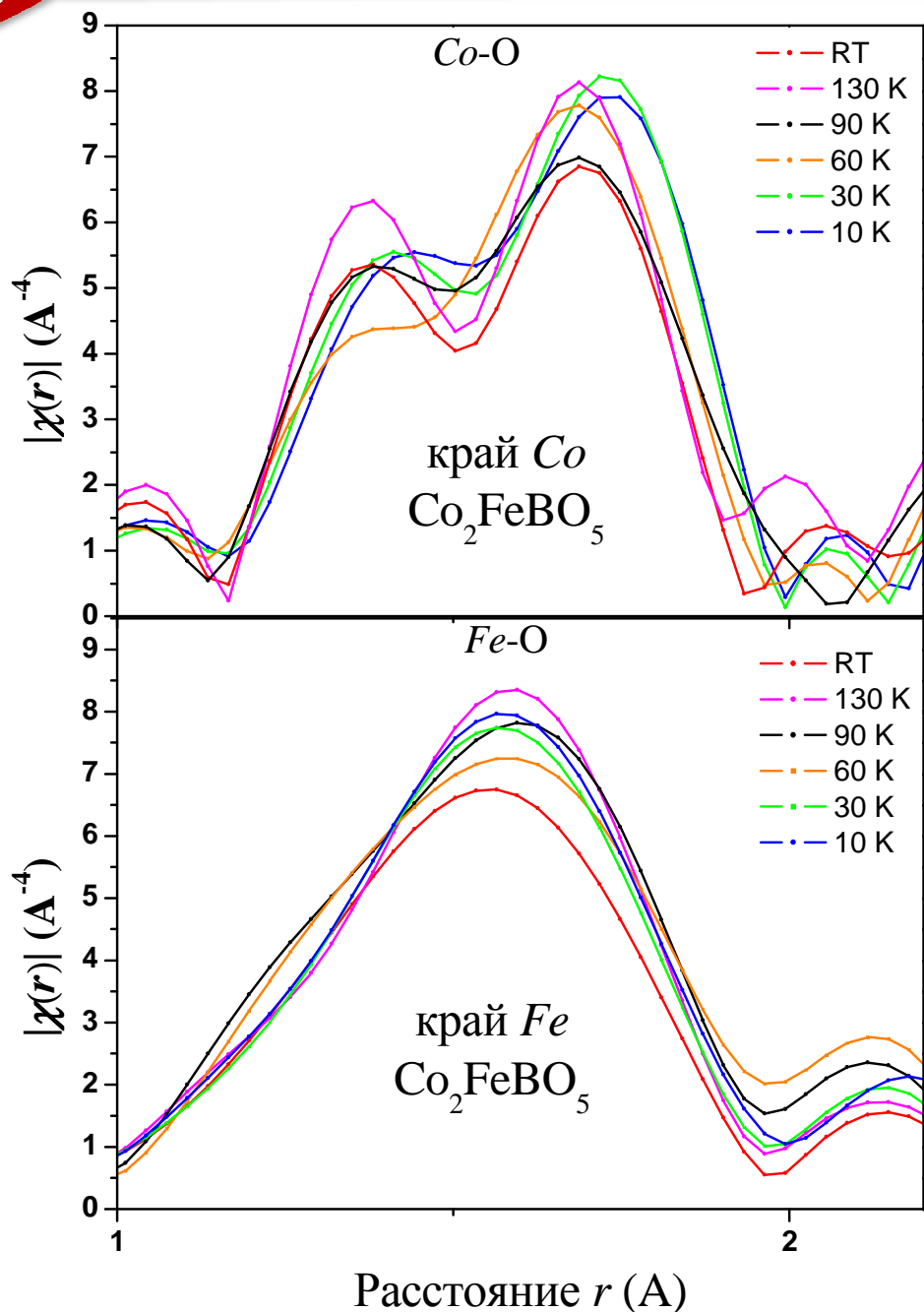
Selected geometric informations

Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
Co1—O1	1.944(2)	Co4—O4 ^v	1.988(2)
Co1—O2	2.047(3)	Co4—O4 ^{vii}	1.988(2)
Co1—O4	2.1132(17)	Co4—O2 ^{vi}	2.1013(17)
Co1—O4 ⁱ	2.1132(17)	Co4—O2 ^{viii}	2.1013(17)
Co1—O3	2.1352(17)	Co4—O2 ^v	2.1013(17)
Co1—O3 ⁱ	2.1352(17)	Co4—O2 ^{vii}	2.1013(17)
Co1—Co1 ⁱⁱ	2.9660(3)	Co4—Co3 ^{ix}	2.7473(5)
Co1—Co1 ⁱ	2.9660(3)	Co4—Co4 ⁱⁱ	2.9660(3)
Co2—O1 ⁱⁱⁱ	1.998(2)	Co4—Co4 ⁱ	2.9660(3)
Co2—O1	1.998(2)	O1—Co3 ⁱ	1.9294(16)
Co2—O5 ^{iv}	2.1422(17)	O2—Co3 ^x	1.9782(16)
Co2—O5 ⁱ	2.1422(17)	O2—Co3 ^{xi}	1.9782(16)
Co2—O5 ⁱⁱⁱ	2.1422(17)	O2—Co4 ^{xii}	2.1013(17)
Co2—O5	2.1422(17)	O2—Co4 ^{xiii}	2.1013(17)
Co2—Co2 ⁱ	2.9660(3)	O3—B	1.380(4)
Co2—Co2 ⁱⁱ	2.9660(3)	O3—Co3 ^x	1.982(2)
Co3—O1 ⁱⁱ	1.9294(16)	O3—Co1 ⁱⁱ	2.1352(17)
Co3—O1	1.9295(16)	O4—B ^v	1.368(4)
Co3—O5	1.974(2)	O4—Co4 ^{xiii}	1.988(2)
Co3—O2 ^v	1.9782(16)	O4—Co1 ⁱⁱ	2.1132(17)
Co3—O2 ^{vi}	1.9782(16)	O5—B ^{iv}	1.374(4)
Co3—O3 ^v	1.982(2)	O5—Co2 ⁱⁱ	2.1422(17)
Co3—Co4	2.7473(5)	B—O4 ^x	1.368(4)
Co3—Co3 ⁱ	2.9660(3)	B—O5 ^{iv}	1.374(4)
Co3—Co3 ⁱⁱ	2.9660(3)		

Таблица 3. Межионные расстояния в $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{VO}_3$

Co1–O1(I), Å	2.0375 (0.0018)	Co3–O1, Å	1.9608 (0.0014)
Co1–O5(IV), Å	2.1571 (0.0013)	Co3–O2(III), Å	2.1696 (0.0013)
Co1–O1(VIII), Å	2.0375 (0.0018)	Co3–O2(IX), Å	2.1696 (0.0013)
Co1–O5(VI), Å	2.1571 (0.0013)	Co3–O3(III), Å	2.0693 (0.0021)
Co1–O5(VIII), Å	2.1571 (0.0013)	Co3–O4, Å	2.1676 (0.0014)
Co1–O5(II), Å	2.1571 (0.0013)	Co3–O4(VI), Å	2.1676 (0.0014)
Co(Fe)2–O4(V), Å	2.0846 (0.0019)	Co(Fe)(VII)4–O1(VII), Å	1.9899 (0.0014)
Co(Fe)2–O3(VII), Å	2.1008 (0.0014)	Co(Fe)(VII)4–O1(VIII), Å	1.9899 (0.0014)
Co(Fe)2–O4, Å	2.0846 (0.0019)	Co(Fe)(VII)4–O2(VII), Å	2.0858 (0.0021)
Co(Fe)2–O3(IX), Å	2.1008 (0.0014)	Co(Fe)(VII)4–O3(VII), Å	2.1135 (0.0014)
Co(Fe)2–O3(III), Å	2.1008 (0.0014)	Co(Fe)(VII)4–O3(VIII), Å	2.1135 (0.0014)
Co(Fe)2–O3(VIII), Å	2.1008 (0.0014)	Co(Fe)(VII)4–O5, Å	2.1072 (0.0020)
B–O2, Å		1.3891 (0.0037)	
B–O4, Å		1.3916 (0.0037)	
B–O5, Å		1.3809 (0.0034)	
Co(Fe)(VII)4–Co(Fe)2, Å		2.8446 (0.0005)	

XANES и EXAFS исследования Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 . K-край



Фурье-образы, выделенные из EXAFS-спектров на K-краю Co и Fe при 10-300 К для Co_3VO_5 , Co_2FeVO_5 .

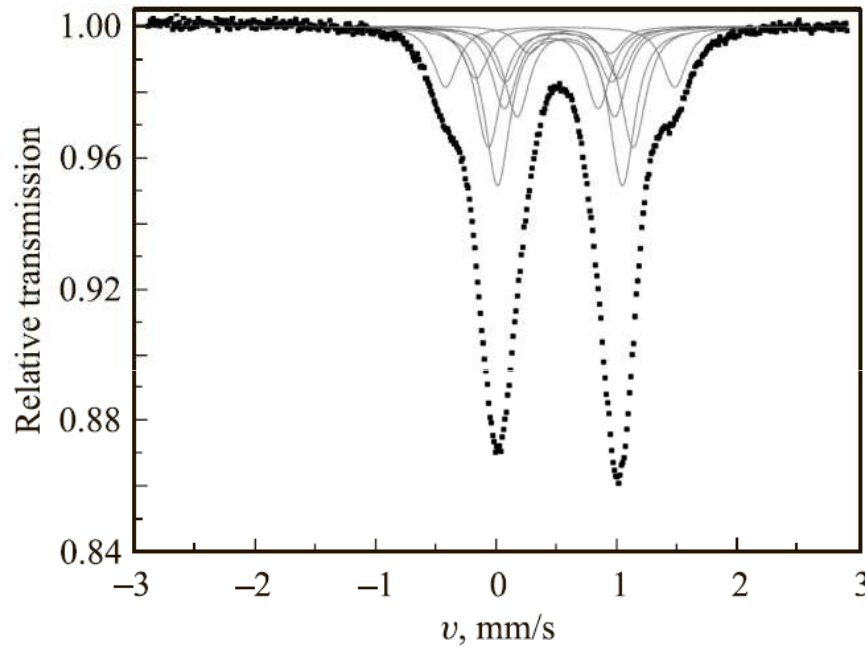


Таблица 3. Параметры модельных квадрупольных дублетов для мёссбауэровского спектра $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$

$IS(\pm 0.02)$, mm/s	$QS(\pm 0.04)$, mm/s	$W(\pm 0.04)$, mm/s	$A(\pm 0.04)$, %	Позиция
0.365	0.537	0.215	0.092	2a
0.358	0.764	0.193	0.164	
0.352	0.947	0.190	0.286	4g
0.348	1.109	0.165	0.171	
0.341	1.267	0.177	0.122	2d
0.335	1.471	0.209	0.039	
0.362	1.780	0.254	0.066	4h
0.361	2.005	0.248	0.059	

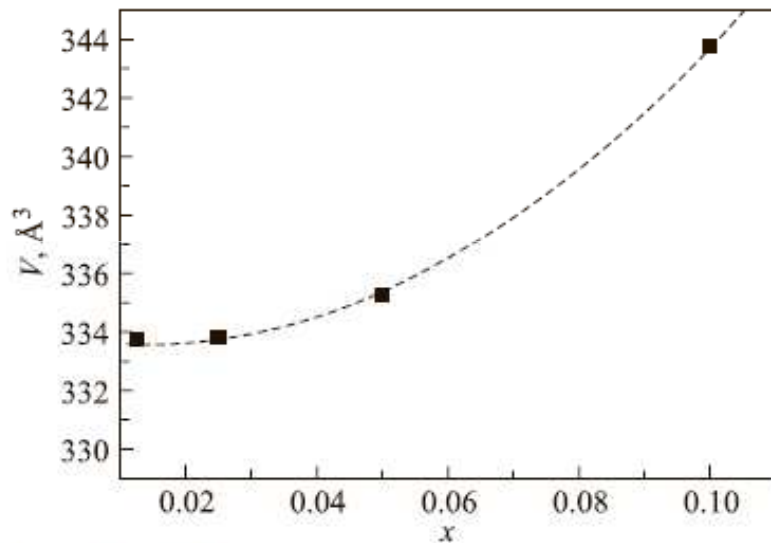
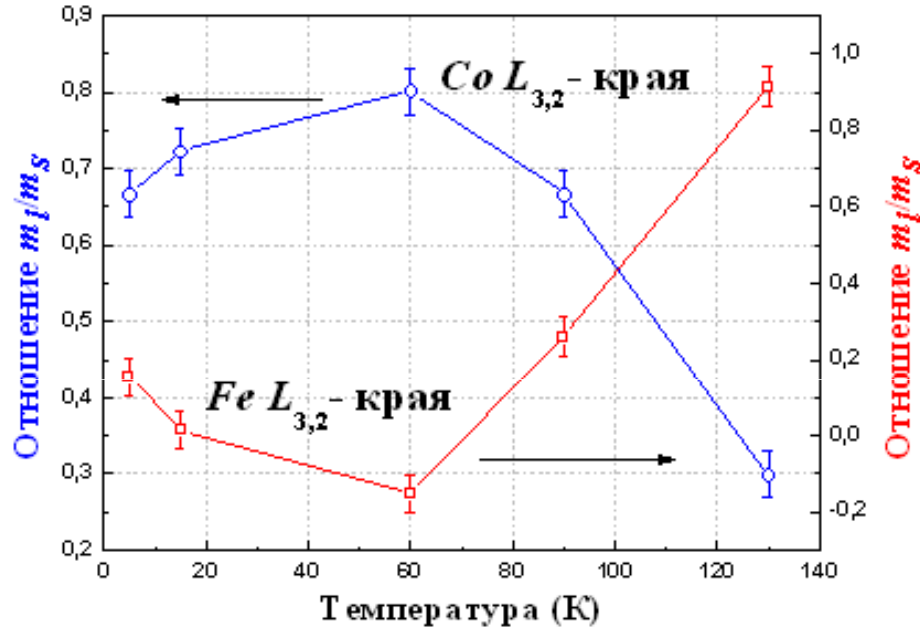


Рис. 2. Изменение объема элементарной ячейки $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{BO}_3$ с ростом концентрации замещения x .

проведены на спектрометре МС-1104ЕМ при комнатной температуре

Результаты расчета магнитных моментов

М.С. Платунов и др.
Письма в ЖЭТФ 96, 723 (2012)



Температурная зависимость отношения m/m_s для Co и Fe.

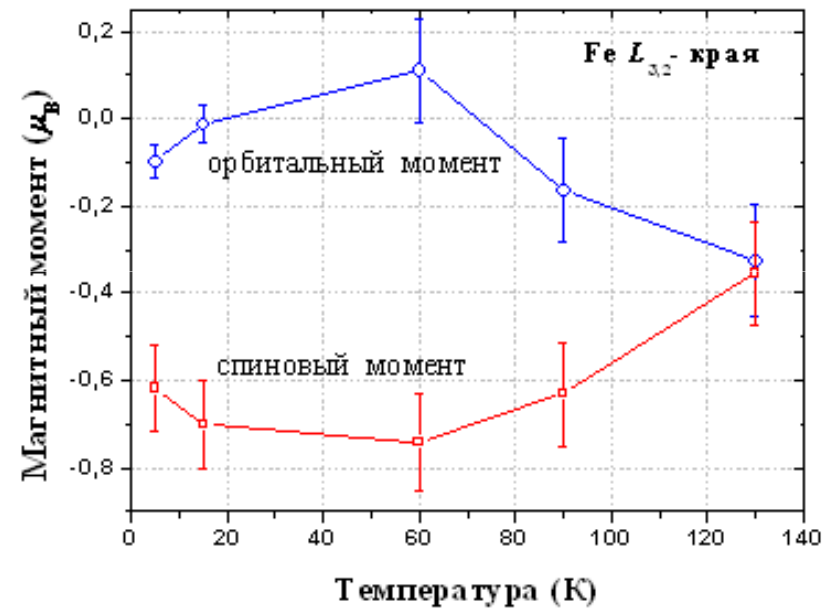
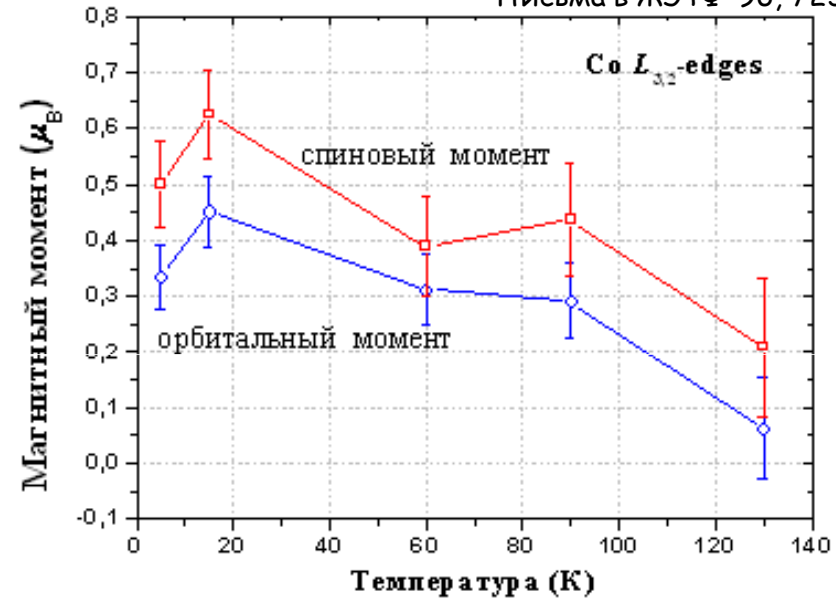
Правила сумм В.Т. Thole et al. PRL (1992)
P. Carra et al. PRL (1993)

$$m_l = -\frac{4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{3 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} (10 - n_{3d})$$

$$m_s = -\frac{6 \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} (10 - n_{3d})$$

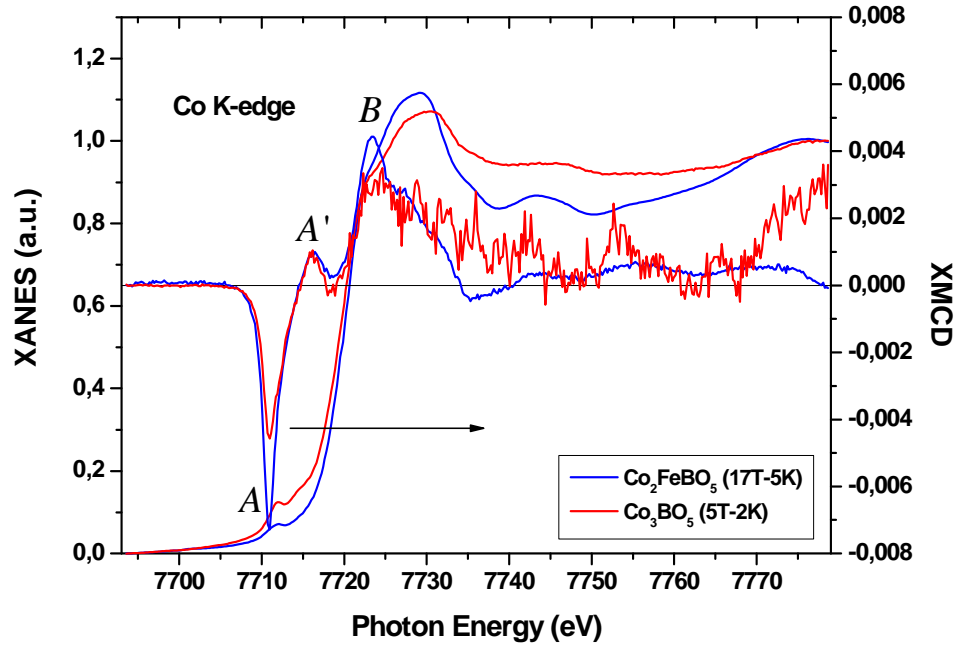
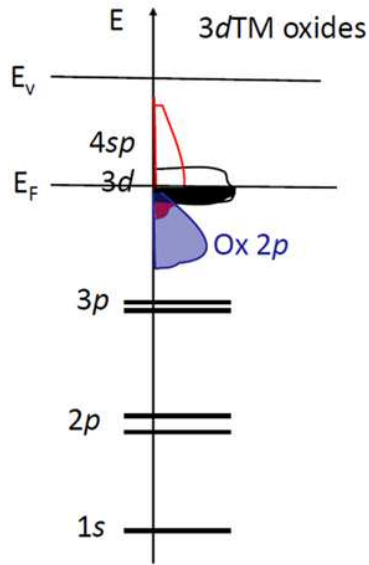
n_{3d} - число незанятых $3d$ состояний отдельного атома переходного металла

Индексами L_3 и L_2 обозначен интегральный диапазон энергий.

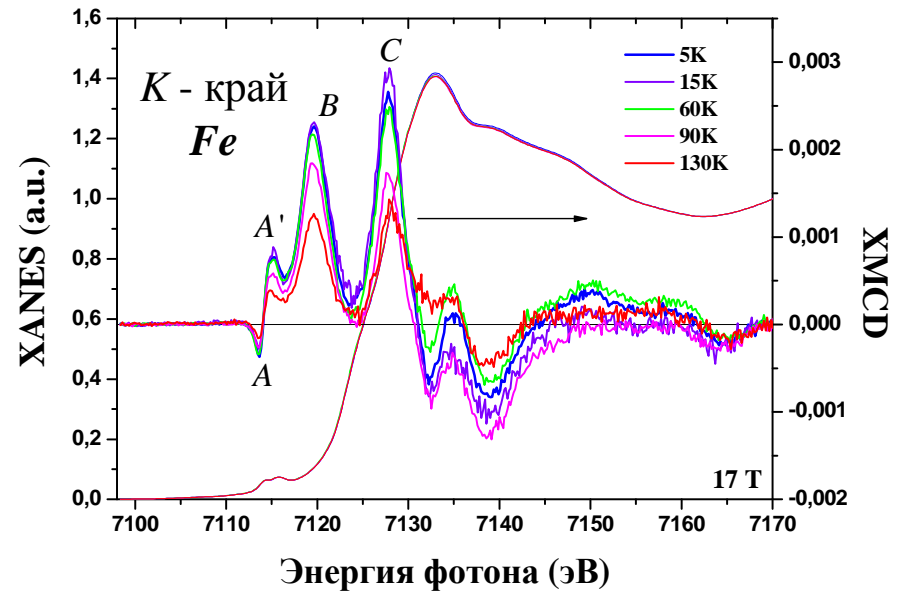
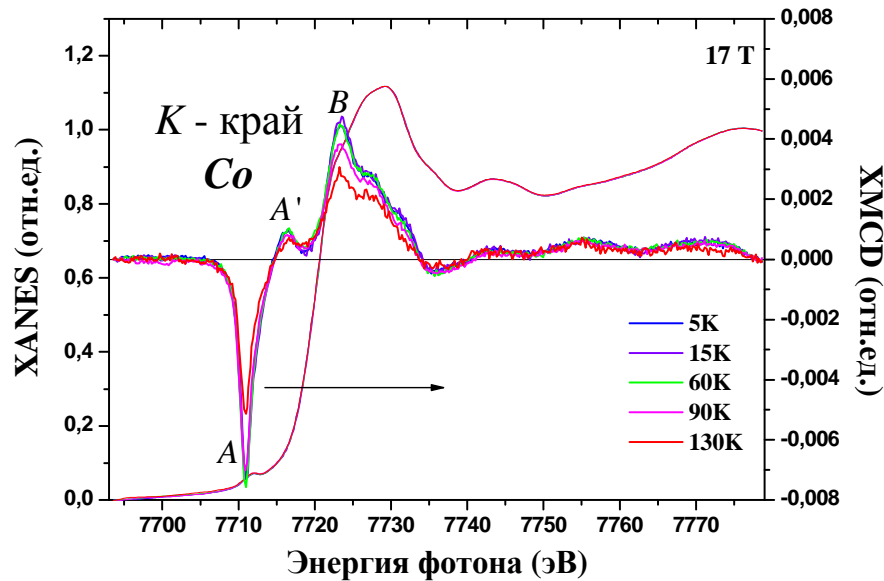


Температурные зависимости спинового и орбитального магнитных моментов Co и Fe в Co_2FeVO_5 .

XANES и XMCD исследования Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 . K-край

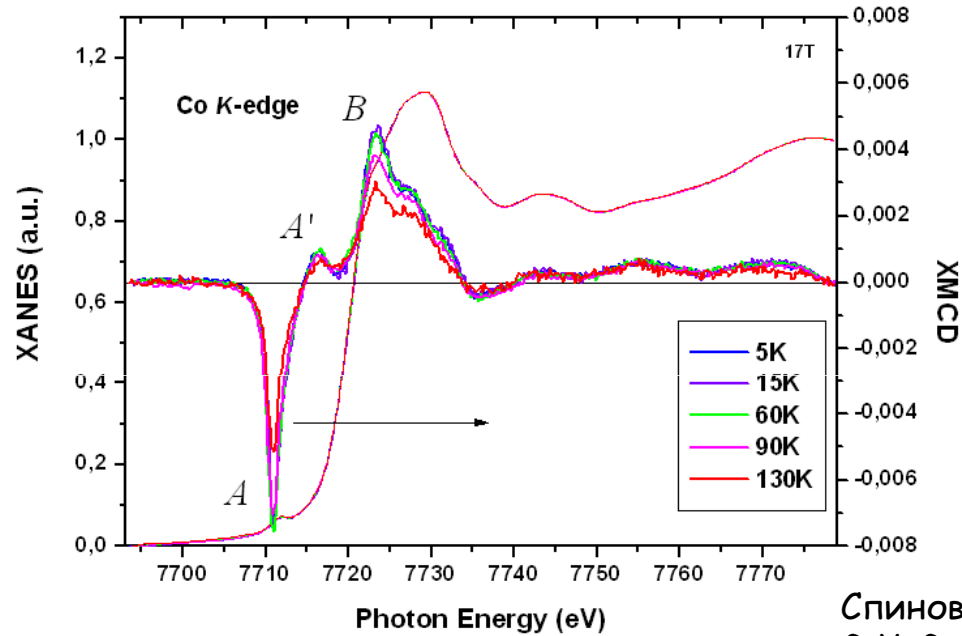
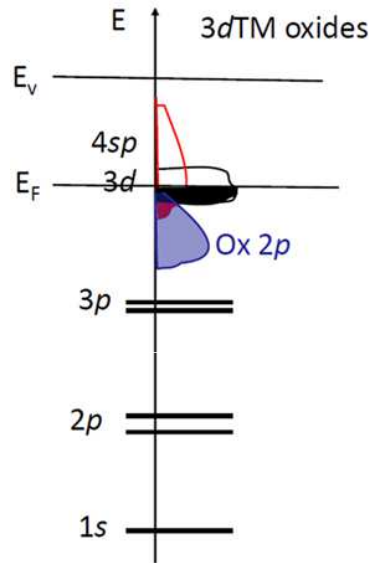


XANES/XMCD сигнал на K краю монокристаллов Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5



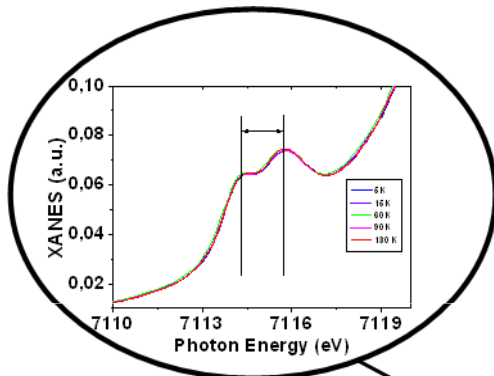
М.С. Платунов
Диссертация к.ф.-м.н. (2013)

XANES и XMCD исследования Co_2FeVO_5 . K-край

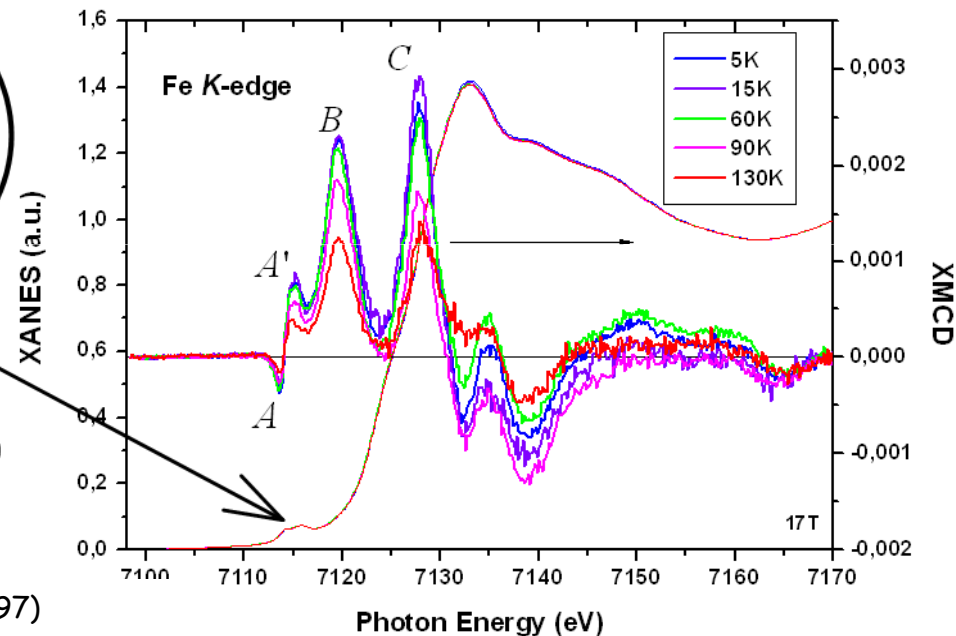


XANES и XMCD спектры (Co K-край) при 5, 15, 60, 90 и 130 К для Co_2FeVO_5 .

Спиновая поляризация 4p состояний
G. Y. Guo PRB (1997)



$1s-3d(t_{2g}) \Rightarrow 1s-3d(e_g)$
 $10Dq \approx 1.135 \text{ eV}$
 $3d^3$ конфигурация

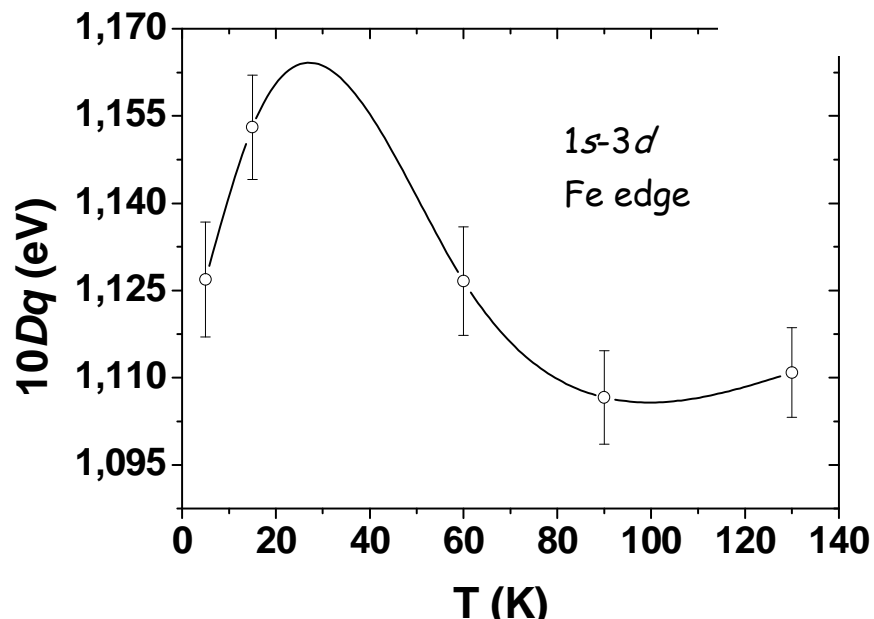
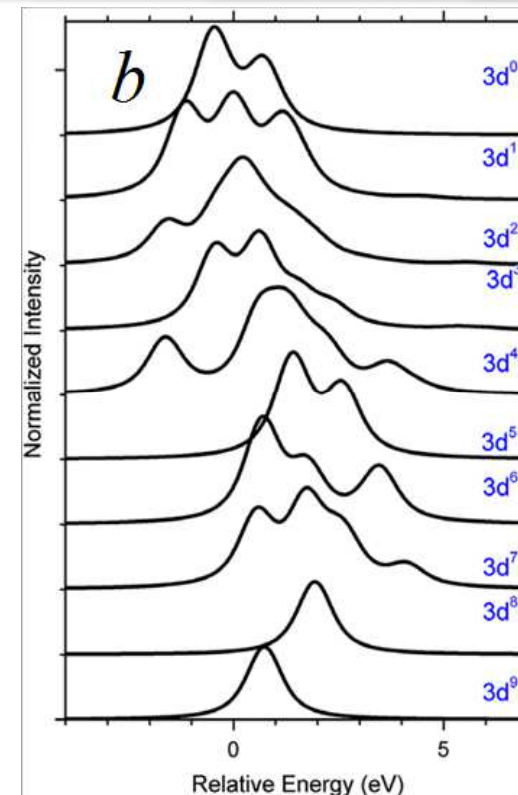
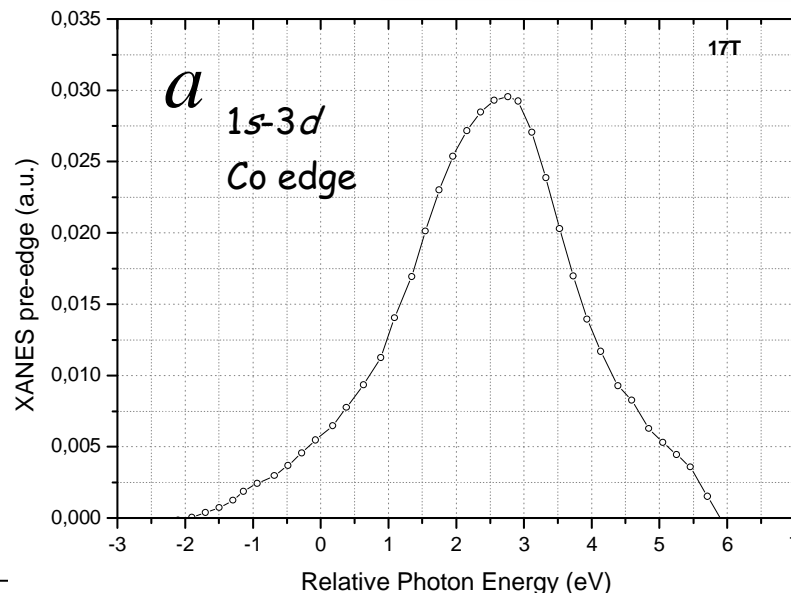


XANES и XMCD спектры (Fe K-край) при 5, 15, 60, 90 и 130 К для Co_2FeVO_5

T.E. Westre et al. J. Am. Chem. Soc. (1997)
R.K. Hocking et al. Chem. Rev. (2001)
F. de Groot et al. J. Phys. Condens. Matter (2009)

М.С. Платунов
Диссертация к.ф.-м.н. (2013)

XANES и XMCD исследования Co_2FeVO_5 . K-край



Предкраевые структуры K-края поглощения оксидов переходных металлов:

a) Co ($3d^7$) K предкрая XANES-спектры при 5 K для образца Co_2FeVO_5 ;

b) Мультиплетные вычисления кристаллического поля квадрупольных переходов.

[F. de Groot, et al., J. Phys. Condens. Matter 21, 104207 (2009)]

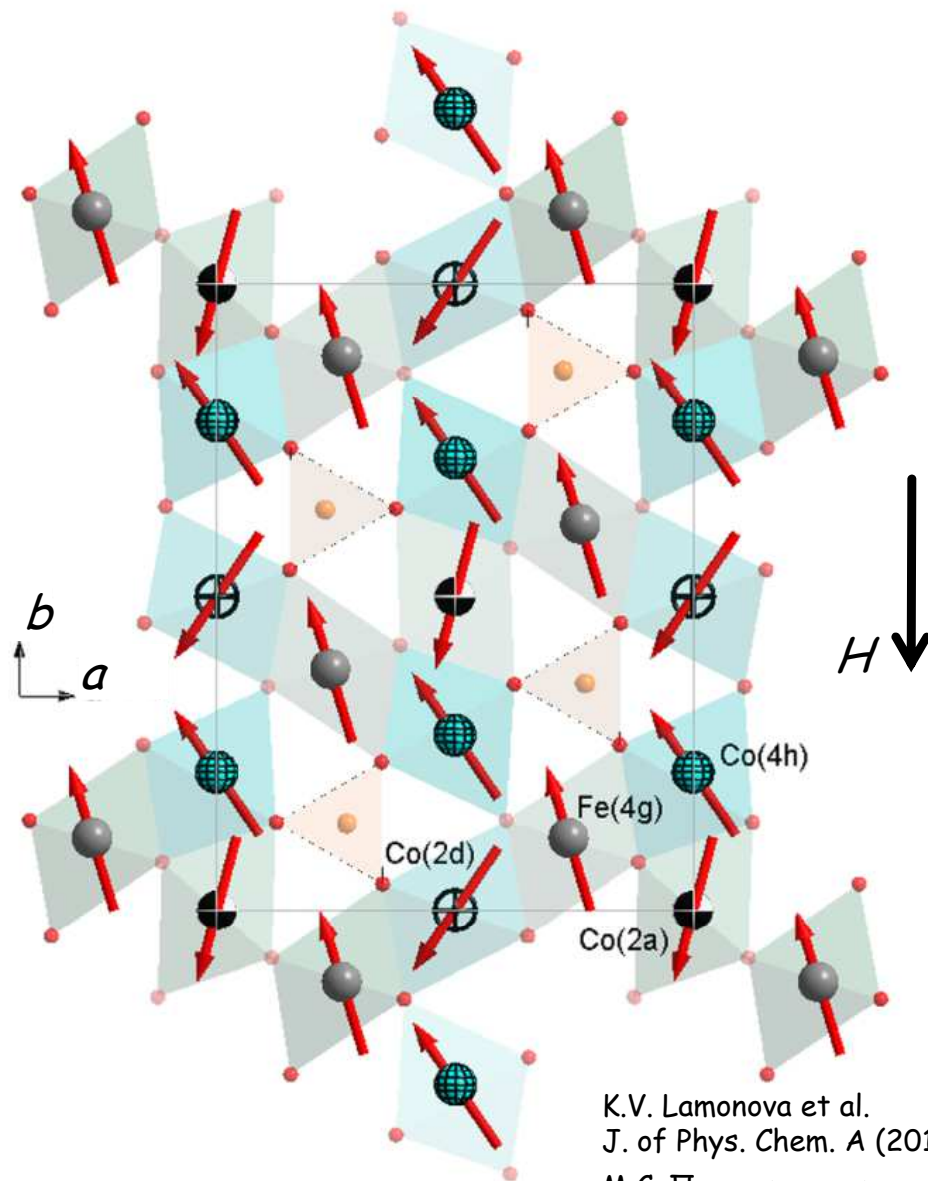
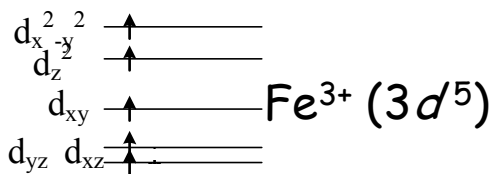
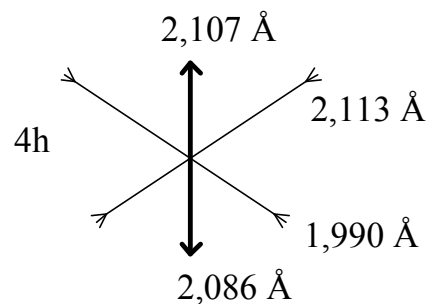
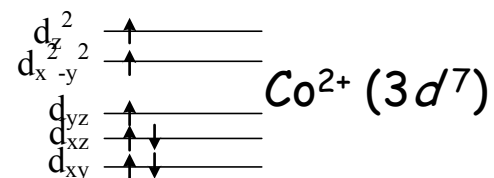
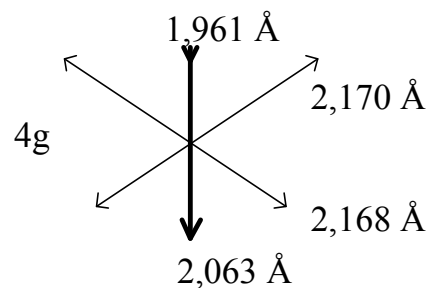
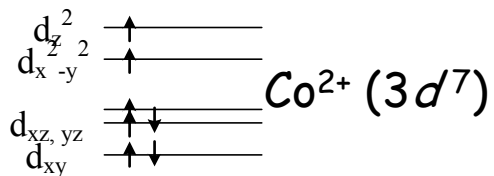
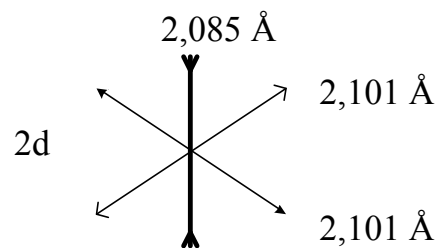
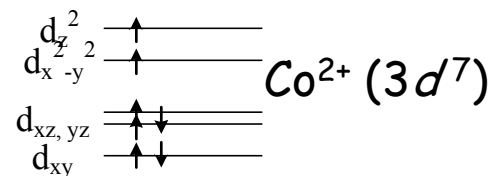
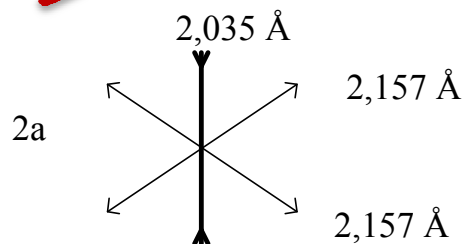
Температурная зависимость величины расщепления кристаллического поля $10Dq$, выделенная из предкраевой структуры вблизи K-края поглощения Fe.

М.С. Платунов
Диссертация к.ф.-м.н. (2013)

Заключение

- XAFS (XANES, EXAFS) - спектроскопия с использованием синхротронного излучения - мощный инструмент исследования вещества на локальном уровне.
- XMCD - уникальный инструмент для наблюдения магнитных превращений на локальном уровне (разделение спинового и орбитального вкладов).
- Получаемая информация уникальна, т.к. недоступна другим методам.
- Исследования требуют подготовки и трудоёмкого анализа данных.
- Комбинация с другими методами с использованием рентгеноструктурного анализа, магнитных и электрических исследований резко расширяет уровень знаний об объекте.

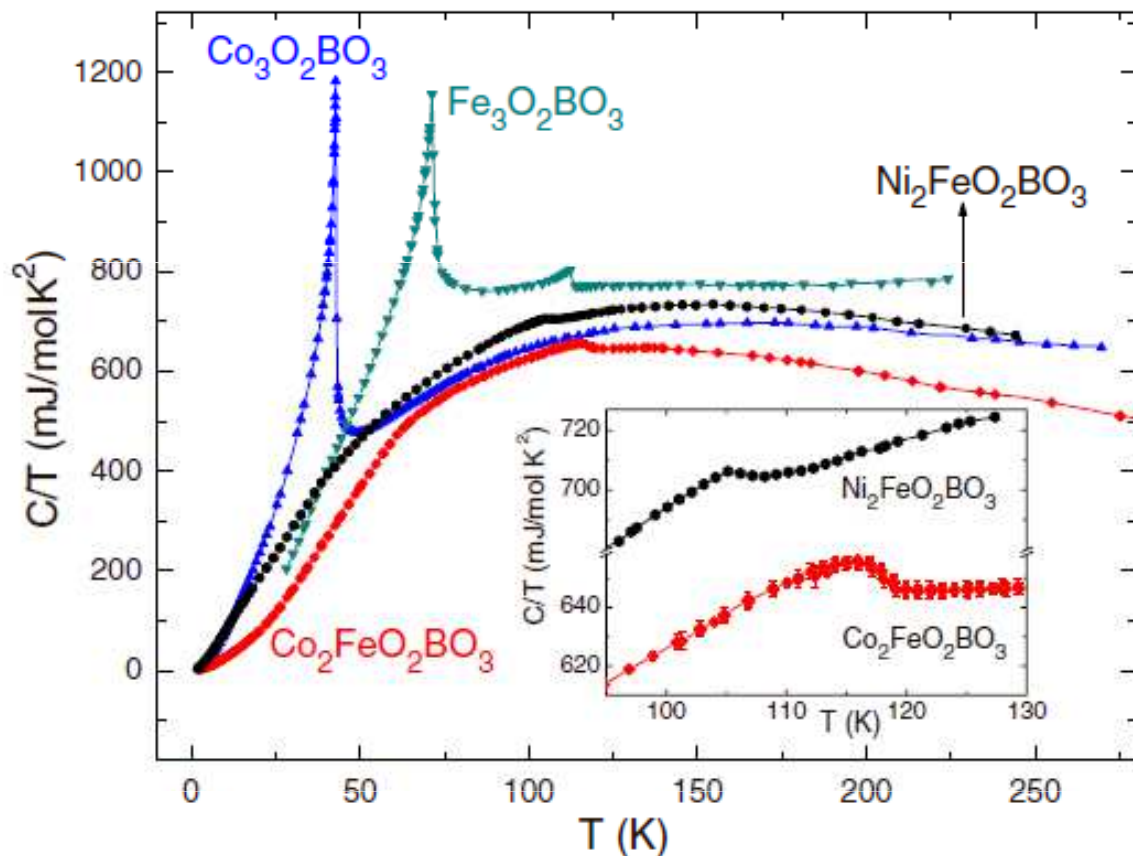
Модель ориентации магнитных моментов для Co_2FeVO_5



K.V. Lamonova et al.
 J. of Phys. Chem. A (2011)
 М.С. Платунов и др.
 Письма в ЖЭТФ 96, 723
 (2012)

Направления магнитных моментов Co и Fe для
 каждой позиции

Измерения теплоемкости (литература)



D.C. Freitas et al.
PRB 79, 134437 (2009)

The specific-heat measurements confirm our conclusions in Sec. I that the low-temperature features observed in the magnetic behavior of the heterometallic compounds correspond to a freezing of the magnetic moments of the divalent ions. They are not associated with a true thermodynamic magnetic transition, as they have no corresponding features in the specific-heat measurements.

Измерения теплоемкости составов Fe_3VO_5 , Co_3VO_5 ,
 Co_2FeVO_5 , Ni_2FeVO_5

Метод валентных сумм

$$Z = \sum_i s_{ij} \quad s_{ij} = \exp \left[\frac{(R_0 - r_{ij})}{b} \right]$$

Зарядовое состояние катионов в Co_2FeVO_5 ,
рассчитанные по BVS-методу

	M1	M2	M3	M4
Co^{2+}	1.92	2.02	1.95	2.20
Co^{3+}	1.65	1.74	1.68	1.90
Fe^{2+}	2.15	2.26	2.18	2.47
Fe^{3+}	2.29	2.42	2.33	2.64

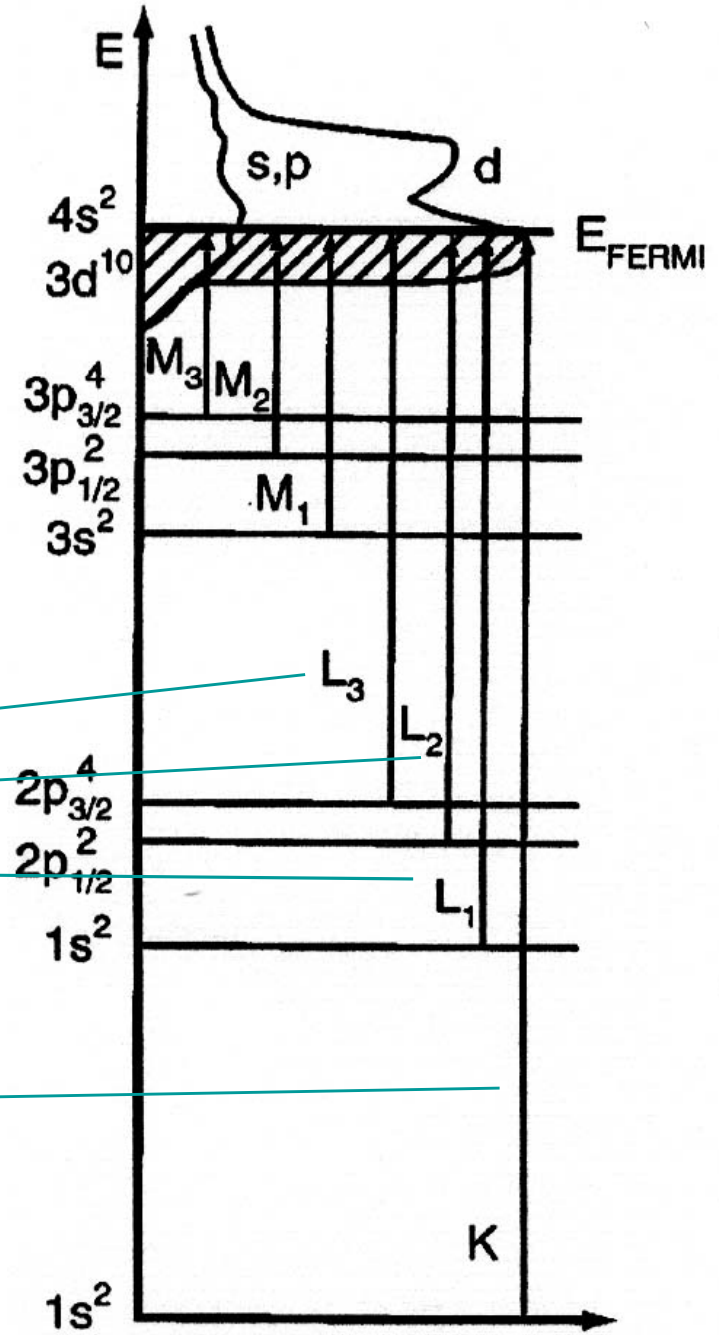
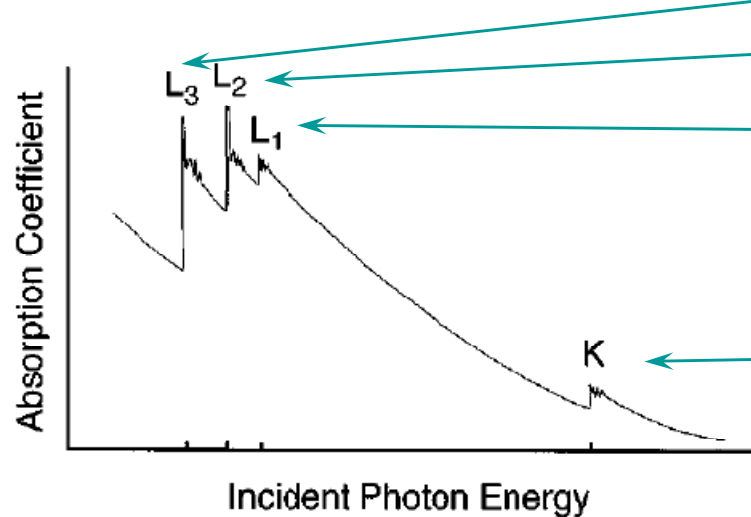
Возбуждение при поглощении

Схема возбуждения фотоэлектронов с глубоких остовных уровней при поглощении рентгеновских квантов

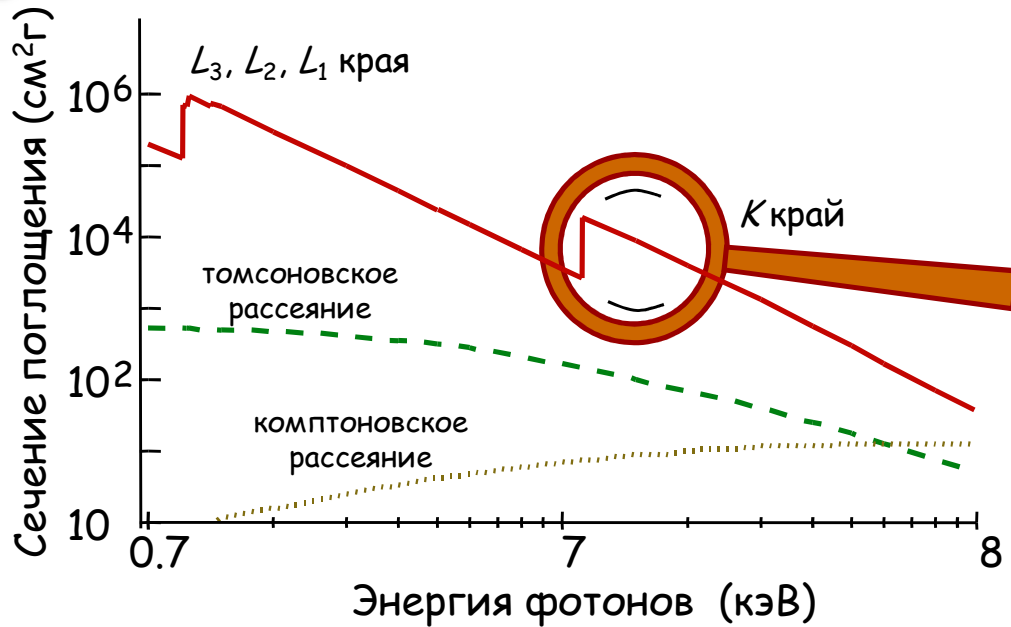
$$\mu(h\nu) \propto h\nu \sum_f |M_{if}|^2 \delta(E_i - E_f + h\nu)$$

$$M_{if} = \int \Psi_f^* \sum_f (\vec{r}_n \cdot \vec{e}) \Psi_i d^3r$$

M_{if} - матричный элемент, включающий волновые функции начального и конечного состояний



Исследования на K краях 3d металлов



Протяженная тонкая структура спектров (EXAFS) из-за рассеяния на потенциальном поле соседних атомов (длины связей и координационные числа).

Околопороговая структура (XANES) - валентность, плотность электронных состояний.

EXAFS

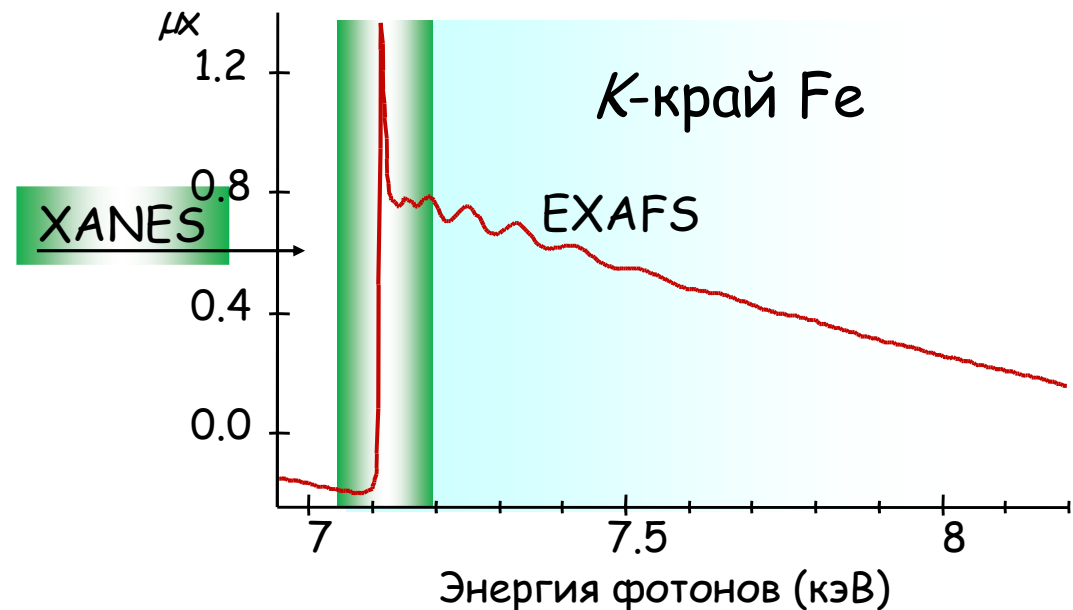
- Extended X-ray Absorption Fine Structure -

протяженная тонкая структура рентгеновских спектров поглощения

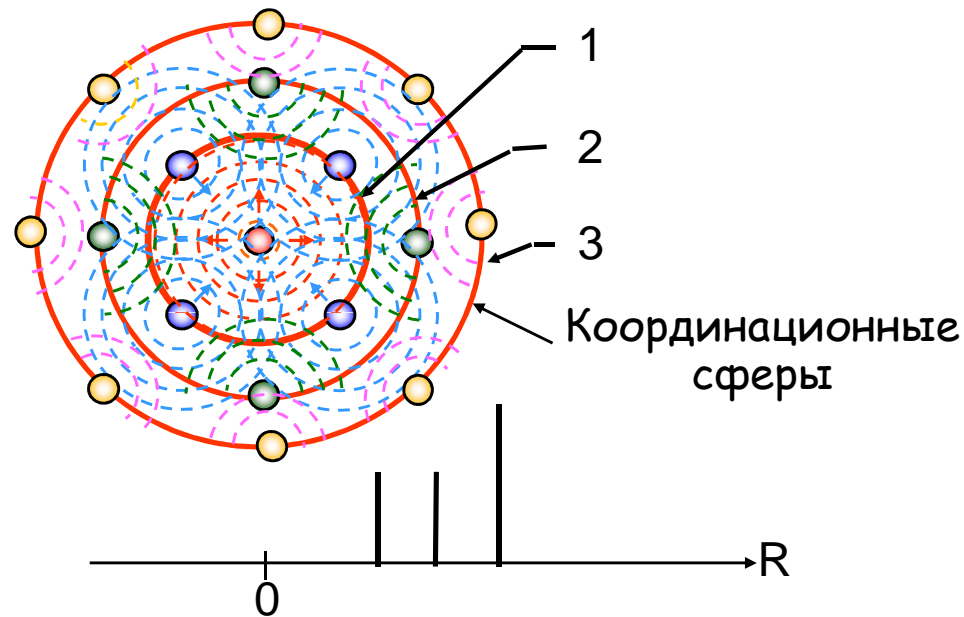
XANES

- X-ray Near Edge Structure -

околопороговая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения



EXAFS уравнение



Из *ab-initio* вычислений или из подобных соединений

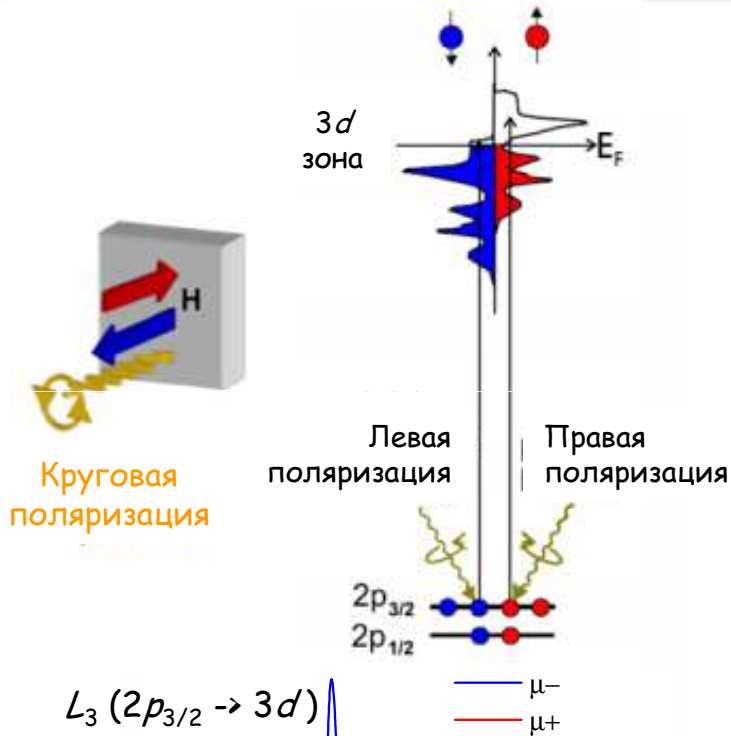
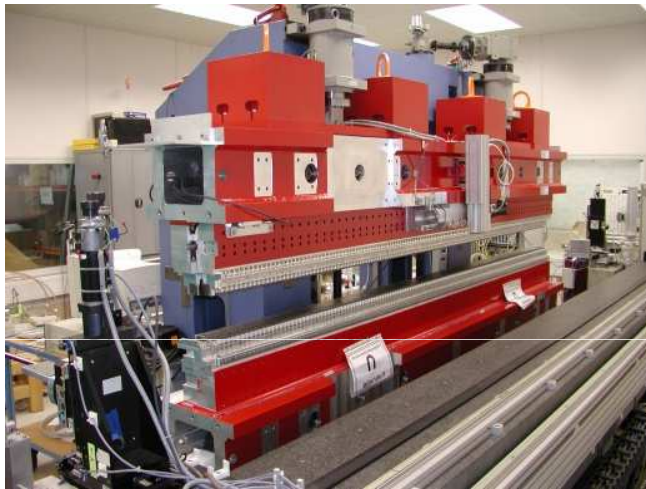
$$\chi(k) = -\frac{S_0^2}{k} \sum_s N_s \frac{|f_s(\pi, k)|}{R_s^2} e^{-k^2 \sigma_s^2} e^{-2R_s/\lambda_s} \sin(2kR_s + \phi_s(k))$$

Координационное число

Фактор
Дебая-Валлера

Межатомные расстояния

Исследования на $L_{2,3}$ краях 3d металлов

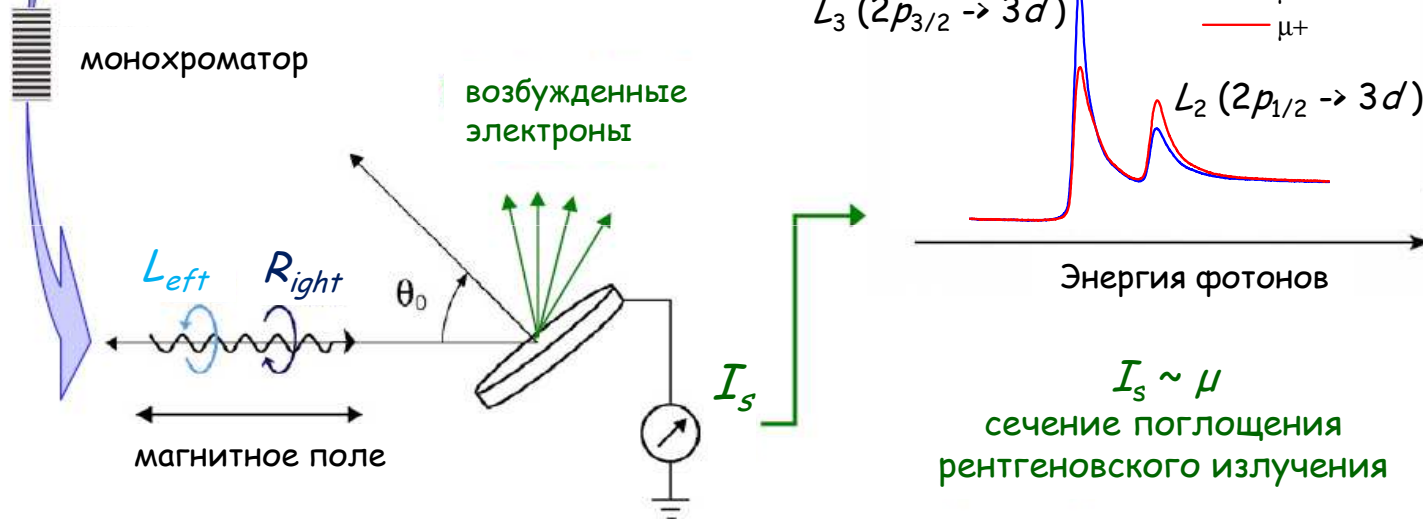


Дипольные переходы из 2p уровня в 3d состояния

Зависимость от локальной электронной структуры (кулоновское взаимодействие)

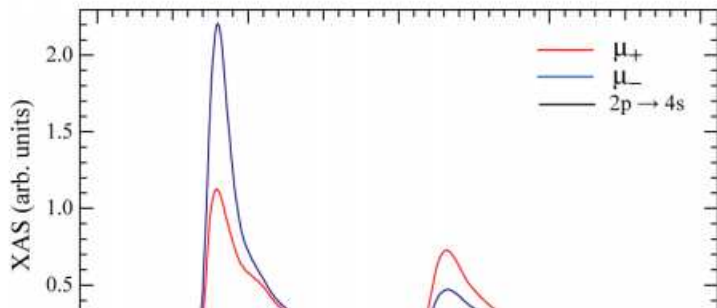
Валентное состояние и симметрия 3d ионов переходных металлов

Разделение спинового и орбитального вкладов в магнитный момент



XMCD - X-ray Magnetic Circular Dichroism - рентгеновский магнитный круговой дихроизм

Правила сумм

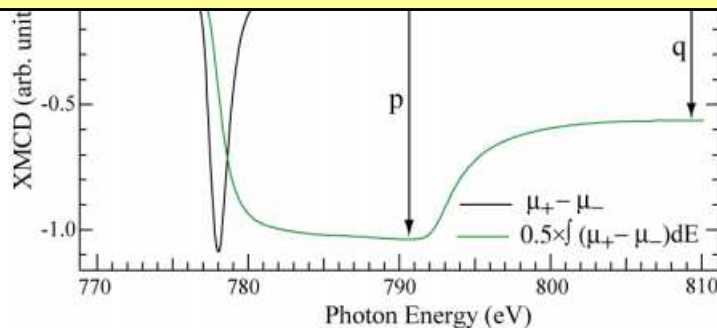


Правила сумм для 3d переходных металлов:

$$L = -\frac{4}{3} h_d \frac{\int_{L3+L2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L3+L2} (\mu_+ + \mu_-) dE} = -\frac{4}{3} h_d \frac{q}{t}$$

Проблемы применения правил сумм к реальным системам

1. Одиночный ион в кристаллическом поле - нет многосферной гибридизации
2. Чистые p-d переходы (полное отсутствие p-s переходов)
3. Наличие дипольного терма D , связанного с анизотропией
4. Выбор h_d , что экспериментально не всегда очевидно
5. Спектры высокого качества



$$r = \frac{L}{S + \cancel{D}}$$

Это значение не зависит от h_d и может использоваться в сравнении с различными образцами