

УДК 539.26

РЕЗОНАНСНОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В МАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛАХ С НЕКУБИЧЕСКОЙ ЛОКАЛЬНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

© 2008 г. А. А. Антоненко¹, Е. Н. Овчинникова¹, В. Е. Дмитриенко², С. П. Коллинз³

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия

²Институт кристаллографии РАН им. А.В. Шубникова, Москва, Россия

³Синхротронный источник “Даймонд”, Чилтон, Великобритания

Поступила в редакцию 26.06.2007 г.

Рассматриваются особенности резонансной дифракции синхротронного излучения в магнитных кристаллах, в которых локальная симметрия положения резонансных атомов ниже кубической. Показано, что одновременное присутствие двух анизотропных факторов может приводить к асимметрии азимутальной зависимости чисто резонансных рефлексов. Проведено численное моделирование наблюдаемой азимутальной зависимости интенсивности рефлекса 002 в кристалле HoFe_2 .

ВВЕДЕНИЕ

Резонансное рассеяние рентгеновского излучения стало в последние годы весьма популярным методом изучения физических свойств конденсированных сред [1–3]. Метод является селективным, т.е. позволяет изучать рассеяние только на “резонансных” атомах, у которых существуют края поглощения, близкие к энергии падающего электромагнитного излучения. В ряде случаев вблизи краев поглощения возможно наблюдать чисто резонансные (“запрещенные”) рефлексы, которые отсутствуют вдали от краев поглощения вследствие симметричных свойств исследуемого объекта. Первым видом “запрещенных” рефлексов, исследованных экспериментально, были магнитные рефлексы [4, 5]. Однако в немагнитных кристаллах также возможно появление чисто резонансных рефлексов, что связано с локальной некубической симметрией положения резонансного атома, порождающей анизотропию атомного фактора [6, 7].

К настоящему времени чисто резонансные рефлексы экспериментально обнаружены в достаточно большом числе магнитных и немагнитных структур [1]. Практически во всех исследованных случаях какой-либо из вкладов в резонансную часть атомного фактора является преобладающим: магнитный или немагнитный. В работе [8] была изучена резонансная дифракция синхротронного излучения в кристалле GdV_4 , где наблюдались как магнитные, так и немагнитные резонансные рефлексы. При низких температурах преобладающим был магнитный вклад в тензорный атомный фактор, при комнатной температуре – немагнитный. Также наблюдалась интерфе-

ренция обоих вкладов, которые считались аддитивными. Вопрос об аддитивности вкладов в резонансное рассеяние рентгеновского излучения, обусловленных несколькими анизотропными факторами, обсуждался в литературе [9–11] и было показано, что, помимо аддитивных вкладов, резонансный атомный фактор может содержать также дополнительный вклад, названный в [10] комбинированным. Название возникло по аналогии со случаем комбинированного взаимодействия в мессбауэровской спектроскопии. При дифракции мессбауэровского излучения в случае комбинированного взаимодействия, т.е. одновременного присутствия магнитного и квадрупольного сверхтонких расщеплений, возможно появление запрещенных рефлексов, которые отсутствовали бы при наличии каждого в отдельности [12, 13]. Тем не менее, в резонансной дифракции синхротронного излучения пока наличие комбинированного вклада в резонансные рефлексы не обнаружено. Это может быть обусловлено различными факторами, в числе которых: преобладание немагнитного вклада при резонансном рассеянии на K -крае поглощения и, напротив, магнитного вклада на L -крае, а также достаточно большой шириной резонансов ($\sim 1\text{--}10$ эВ).

В настоящей работе обсуждается вопрос о том, как могут проявляться комбинированные эффекты в чисто резонансных отражениях в случае, когда какой-то из анизотропных факторов является преобладающим. Рассмотрено влияние комбинированного вклада в резонансное рассеяние на азимутальную зависимость чисто резонансных рефлексов на примере кристалла HoFe_2 ,

которые были измерены экспериментально в работе [14].

ТЕНЗОРНЫЙ АТОМНЫЙ ФАКТОР ПРИ НАЛИЧИИ НЕСКОЛЬКИХ АНИЗОТРОПНЫХ ФАКТОРОВ

В диполь-дипольном приближении тензорный атомный фактор феноменологически описывается симметричным тензором второго ранга, компоненты которого резонансным образом зависят от энергии падающего излучения. Этот тензор может быть разделен на изотропную, симметричную и антисимметричную части. Наличие анизотропной части тензорного атомного фактора говорит о присутствии магнитного расщепления валентных атомных уровней, вследствие чего вероятности состояния со спином вниз и спином вверх различны [9]. В немагнитных кристаллах анизотропия тензорного атомного фактора связана с расщеплением электронных состояний в кристаллическом поле, обусловленном некубической симметрией окружения резонансного атома. Этот вклад описывается девиатором. Как магнитный, так и немагнитный вклады в тензорный атомный фактор могут привести к появлению чисто резонансных рефлексов, запрещенных вдали от краев поглощения пространственной симметрией кристалла. В большинстве изученных случаев чисто резонансный рефлекс можно было описать как чисто магнитный или обусловленный исключительно некубической локальной анизотропией. В работах [9–11] тензорный атомный фактор был представлен в виде:

$$f_{\text{res}} = f_{\text{mag}} + f_{\text{crys}} + f_{\text{comb}}, \quad (1)$$

где f_{mag} – чисто магнитный вклад; f_{crys} – вклад, обусловленный только локальной кристаллической анизотропией; f_{comb} – дополнительный (комбинированный) вклад, отвечающий одновременному присутствию двух анизотропных факторов. Впервые на существование такого вклада было указано в работе [9], а в [11] приведены выражения, описывающие соответствующие тензоры не только в диполь-дипольном, но и в диполь-квадрупольном и квадруполь-квадрупольном случаях.

Обычно чисто резонансные рефлексы являются слабыми по сравнению с нерезонансными брэгговскими отражениями, так как за их появление отвечает поправка $f' \sim 0.1f_0$, поэтому эксперименты по их наблюдению выполняются на синхротронах. В основном, чисто резонансные рефлексы изучались вблизи K -краев поглощения, где магнитный вклад мал в сравнении с вкладом кристаллической анизотропии. Поэтому комбинированный вклад, который по порядку малости пропорционален произведению $f_{\text{crys}}f_{\text{mag}}$, слишком мал, чтобы быть выявленным экспериментально. Несмотря на теоретические предсказания специ-

фических комбинированных рефлексов, таковые пока не обнаружены экспериментально. Однако проявления комбинированного вклада могут не только приводить к появлению дополнительных рефлексов, но проявляться иным образом. Ниже обсуждается возможность влияния этой малой поправки на азимутальную зависимость чисто резонансных рефлексов.

АЗИМУТАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ЧИСТО РЕЗОНАНСНОГО РЕФЛЕКСА В КРИСТАЛЛЕ HoFe_2

Для примера рассмотрим кристалл HoFe_2 . Резонансная дифракция синхротронного излучения в этом кристалле была исследована в работе [14] на синхротроне ESRF. Симметрия кристалла описывается пространственной группой $Fd\bar{3}m$, где атомы гольмия занимают положения с кубической симметрией $4\bar{3}m$, а атомы железа – позиции $16(d)$ с симметрией $\bar{3}m$. Были изучены запрещенные рефлексы 002 и 024. При описании резонансной дифракции синхротронного излучения вблизи K -края железа учитывалась симметрия тензорного атомного фактора, обусловленная только кристаллической локальной анизотропией в диполь-дипольном приближении. В этом приближении симметричная часть тензорного структурного фактора, отвечающего рефлексу 002, имеет вид:

$$F(002) = 16ib \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где b – феноменологический коэффициент, зависящий от энергии. Азимутальная зависимость интенсивности рефлекса 002 вблизи K -края железа представлена на рис. 1. В случае, если структурный фактор имеет вид (2), азимутальная зависимость интенсивности рефлекса имеет вид:

$$I(002) \sim b^2(1 - \cos^2 2\varphi \cos^2 \theta_B). \quad (3)$$

Такая кривая имеет периодичность 90° , и интенсивность всех пиков должна быть одинаковой. Однако экспериментальная зависимость имеет более низкую симметрию. Это может быть связано с тем, что в факторе (2) не учтены члены, связанные с магнитными свойствами кристалла.

Кристалл HoFe_2 является ферромагнитным, т.е. магнитные моменты атомов направлены одинаково. Поэтому чисто магнитный вклад в резонансное рассеяние должен обращаться в нуль, и не может объяснить асимметрию азимутальной зависимости. Однако в присутствии магнитного момента описание атомного тензорного фактора

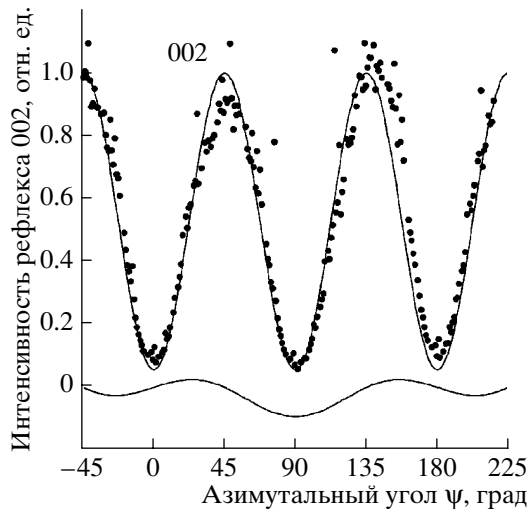


Рис. 1. Азимутальная зависимость интенсивности рефлекса 002 вблизи *K*-края железа [14]. Сильно отклоняющиеся от теоретической кривой точки связаны, возможно, с многоволновой дифракцией.

симметричным тензором второго ранга не является корректным, так как оно меняет симметрию локального окружения, в частности, приводит к исчезновению центра симметрии. Поэтому мы введем в рассмотрение добавку к тензорному атомному фактору, обусловленную комбинированным взаимодействием.

Структурный фактор, соответствующий рефлексу 002, имеет вид:

$$F(002)_{\text{crys}} = 4i(f_{[111]} + f_{[-1-111]} - f_{[-11-1]} - f_{[1-1-1]}), \quad (4)$$

где $f_{[ijk]}$ – атомные факторы атомов, лежащих на соответствующих осях третьего порядка. Поскольку локальная симметрия положения резонансных атомов железа $\bar{3}m$, то для комбинированного вклада можно использовать выражения, приведенные в [9]. Симметричная часть комбинированного вклада имеет вид:

$$f_{ij}^{+\text{comb}} \sim \left(n_i m_j + m_i n_j - \frac{2}{3} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m}) \delta_{ij} \right) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m}), \quad (5)$$

а антисимметричная –

$$f_{ij}^{\text{comb}-} \sim i e_{ijk} n_k (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m}), \quad (6)$$

где e_{ijk} – единичный антисимметричный тензор третьего ранга; $\mathbf{n}$ – направление оси кристаллической локальной анизотропии; $\mathbf{m}$ – магнитный момент атома.

Использование (5) и (6) для конкретного случая HoFe_2 с магнитным упорядочением вдоль [111] дает следующие выражения:

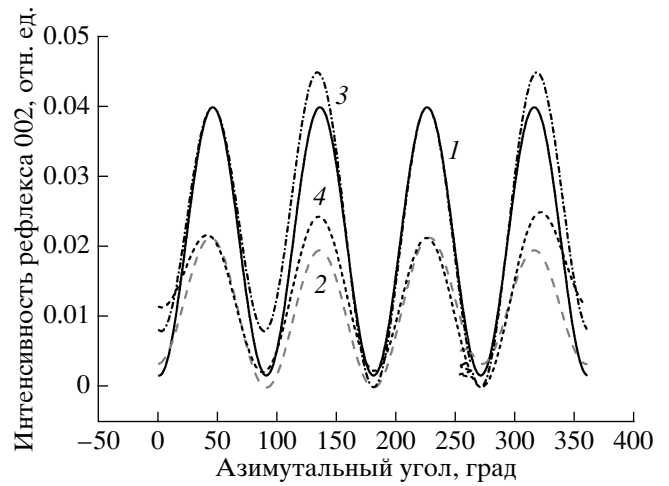


Рис. 2. Рассчитанная азимутальная зависимость интенсивности рефлекса 002 с учетом только немагнитного вклада (1); симметричной части комбинированного вклада (2), антисимметричной части комбинированного вклада (3), симметричной и антисимметричной частей (4). Параметры моделирования указаны в тексте статьи.

$$f_{ij}^{\text{comb}}(002) \sim 16ia \begin{pmatrix} 0 & 2 & 1 \\ 2 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$f_{ij}^{\text{comb}-}(002) \sim 16c \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Нами было проведено численное моделирование азимутальной зависимости интенсивности рефлекса 002 при различных значениях коэффициентов a , b , и c и показано, что учет комбинированного вклада ведет к появлению асимметрии пиков в азимутальной зависимости. На рис. 2 представлены результаты численного моделирования при следующих значениях параметров: $a = 0.2$; $b = -0.03$; $c = -0.05$. Поскольку b и c выбирались меньше a , то асимметрия азимутальной зависимости является слабой, как это наблюдается в эксперименте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Асимметрия азимутальной зависимости интенсивности чисто резонансных рефлексов иногда присутствует в экспериментальных спектрах. Помимо рассмотренного в статье HoFe_2 , такая асимметрия существует, например, в азимутальной зависимости для чисто резонансного рефлекса в магнетите. Это явление детально не обсуждается, и связывается, возможно, с неточностью экспериментальных данных. Приведенное в [14]

объяснение асимметрии азимутальной зависимости в HoFe_2 как следствие магнитного вклада недостаточно ясно, поскольку чисто магнитная часть тензорного атомного фактора не дает вклада в чисто резонансные рефлексy. В настоящей работе показано, что асимметрия азимутальной зависимости интенсивности чисто резонансных рефлексов в ферро- и ферримагнитных кристаллах может быть следствием дополнительного комбинированного вклада в тензорный атомный фактор. Подчеркнем, что в работе не ставилась задача тщательной подгонки экспериментальной кривой, так как существующие данные недостаточны для этого; главной целью является стимулирование более детальной экспериментальной работы.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 05–02–1670 и № 07–02–00324).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hodeau J.L., Favre-Nikolin V., Bos S. et al. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1843.
2. Дмитриенко В.Е., Овчинникова Е.Н. // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. S59.
3. Dmitrienko V.E., Kirfel A., Ishida K., Ovchinnikova E.N. // Acta Cryst. A. 2005. V. 61. P. 481.
4. Namikawa K., Ando M., Nakajima T., Kawata H. // J. Phys. Soc. Jpn. 1985. V. 54. P. 4099.
5. Gibbs D., Harshman D.R., Isaacs E.D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 1241.
6. Templeton D.H., Templeton L.K. // Acta Cryst. A. 1980. V. 36. P. 237.
7. Dmitrienko V.E. // Acta Cryst. A., 1983. V. 39. P. 29.
8. Ji, Song C., Koo J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 25. P. 257205–1.
9. Blume M. // Resonant Anomalous X-ray Scattering // Eds Materlik G., Sparks C.J., Fisher K. Amsterdam: North-Holland, 1994. P. 495.
10. Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E. // Acta Cryst. A. 1997. V. 53. P. 388.
11. Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E. // Acta Cryst. A. 2000. V. 56. P. 2.
12. Winkler H., Eisberg R., Alp E. et al. // Z. Physik. 1985. B. 49. S. 331.
13. Лабушкин В.Г., Овчинникова Е.Н., Смирнов Е.В. и др. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 1. С. 1.
14. Collins S.P., Laundry D., Stunault A. // J. Phys. Condens. Matter. 2001. V. 13. P. 1891.
15. Garcia J., Sabias G., Proiett M.G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 578.

Resonant X-Ray Scattering in Magnetic Crystals with Noncubic Local Symmetry

A. A. Antonenko, E. N. Ovchinnikova, V. E. Dmitrienko, S. P. Collins

The resonant X-ray diffraction in magnetic crystals with noncubic local symmetry of resonant atomic positions is considered. It is shown that the simultaneous existence of two anisotropic factors can provide the azimuthal dependence asymmetry of purely resonant reflections. The numerical calculations are made for the 002 reflection in HoFe_2 .