

УДК 538.945

**СТРУКТУРА ОСНОВНОГО И ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ
В СПЛАВЕ ГЕЙСЛЕРА Co_2FeSi ПО ДАННЫМ РЕЗОНАНСНОЙ ФОТОЭМИССИИ****В.И. Гребенников^{1,2}, А. Булинг³, М. Нойманн³, В.В. Марченков¹, Т.В. Кузнецова¹**¹Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: greben@imp.uran.ru

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия³Университет Оснабрюк, Германия

Статья поступила 10 декабря 2013 г.

Электронная структура основного и низкоэнергетических возбужденных состояний сплава Гейслера Co_2FeSi исследована методами рентгеновского поглощения XAS и резонансной фотоэлектронной спектроскопии RXPS. В поле 0,05 Т определены орбитальный и спиновый магнитные моменты на атомах железа и кобальта. Дана сравнительная характеристика двух каналов усиления фотоэмиссии из валентной полосы при резонансном возбуждении $2p$ -уровня: упругой и Оже электронной эмиссии. Уменьшение магнитного момента атома ведет к качественному изменению спектра резонансной фотоэмиссии. Встряхивание валентных электронов при внезапном появлении основной $2p$ фотодырки на атомах железа приводит к множественному образованию низкоэнергетических электрон-дырочных пар и порождает непрерывный хвост потерь в спектрах XPS и XAS. Встряхивание на атомах кобальта с большой вероятностью рождает одну электрон-дырочную пару с энергией 4 эВ, которая проявляется как спутниковая линия в упомянутых спектрах. Отмеченные особенности тесно связаны с состоянием полуметаллического ферромагнетизма.

DOI: 10.15372/JSC20150318

Ключевые слова: полуметаллический ферромагнетик, резонансная фотоэмиссия, селективное возбуждение элементов, рентгеновская спектроскопия, эффекты фотодырки, многочастичные возбуждения, спиновая поляризация.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера представляют большой интерес благодаря своим уникальным функциональным свойствам. Для некоторых из них прогнозируется переход в состояние полуметаллического ферромагнетизма [1—3]. Главной особенностью электронной структуры полуметаллических ферромагнетиков является наличие энергетической щели на уровне Ферми в одной спиновой подзоне и металлический характер плотности состояний в другой. Это может привести к 100%-й спиновой поляризации носителей тока. Такие сплавы в перспективе можно использовать в качестве материалов для устройств в спинтронике. Кроме того, материалы, содержащие $3d$ -переходные металлы, представляют интерес в связи с простотой синтеза и богатыми возможностями целенаправленной модификации их свойств. Одним из наиболее перспективных сплавов Гейслера для практического использования является соединение Co_2FeSi . Полный сплав Гейслера Co_2FeSi занимает особое место среди полуметаллических ферромагнетиков. Он имеет рекордно высокую температуру Кюри $T_C = 1100$ К, намагниченность насыщения около 6 μB на формульную единицу и высокую степень спиновой поляризации на уровне Ферми.

На сегодняшний день опубликовано несколько исследований соединения Co_2FeSi (см., например, обзор [4] и ссылки в нем). Однако до сих пор изучали электронную структуру основного состояния, между тем полуметаллические ферромагнетики имеют богатый спектр возбужденных состояний, специфика которых определяется магнетизмом и полупроводниковой щелью. В этой статье мы сообщаем о результатах экспериментального исследования электронной спиновой структуры сплава Гейслера Co_2FeSi и низкоэнергетических возбуждений, возникающих при взаимодействии с рентгеновским излучением с разной энергией фотонов. Электронная структура анализируется методами спектроскопии рентгеновского поглощения XAS и резонансной фотоэмиссии RXPS с использованием синхротронного излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДЕТАЛИ

Сплав Co_2FeSi выплавлен в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона. Кристаллической структурой является упорядоченная структура типа Cu_2MnAl . Проведенный рентгеноструктурный анализ указывает на $L2_1$ структуру сплава. Спектры резонансной рентгеновской фотоэмиссии (RXPS) из валентной полосы и спектры поглощения (XANES) Co_2FeSi были получены на линии D1011 синхротрона MAX-Lab, Лунд, Швеция. Спектры поглощения нормированы на поток падающих фотонов, который измеряли по фототоку от золотой сетки на выходе пучкового канала. Образец раскалывали в высоковакуумной рабочей камере спектрометра для создания гладкой и чистой поверхности. Для получения подробной информации о структуре свободных электронных состояний использовали спектры краев рентгеновского поглощения (XANES), полученные в режиме полного и частичного выхода электронов. Размер пучка фотонов 20 мкм, энергетическое разрешение спектрометра 0,2 эВ. XANES спектры были записаны для $L_{2,3}$ -краев Co и Fe. Измерения проводили на спектрометре SCIENTA 200 с энергетическим разрешением 0,1 эВ. Все спектры регистрировались при комнатной температуре. XPS спектры были получены в Университете Оснабрюка на спектрометре Перкин-Элмер PHI 5600 si с использованием монохроматизированного AlK_α -излучения с полной шириной на половине максимума 0,3 эВ. Во время измерений давление в вакуумной камере находилось в диапазоне 10^{-10} мбар.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ L-КРАЕВ

На рис. 1 приведены XAS спектры поглощения $L_{2,3}$ -краев железа и кобальта. Каждый спектр состоит из двух линий, связанных с поглощением на расщепленных спин-орбитальным взаимодействием внутренних уровнях $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$. Спектр железа выглядит достаточно просто, в то время как спектр кобальта показывает дополнительную особенность — спутник с энергией на 4 эВ выше основного пика. В работах [5, 6] рассмотрено возникновение спутника за счет $s-d$ гибридного состояния Co и Si. Отметим, что спутник виден также и в фотоэмиссионном спектре внутреннего $\text{Co}2p$ -уровня. По нашему мнению, происхождение его может быть

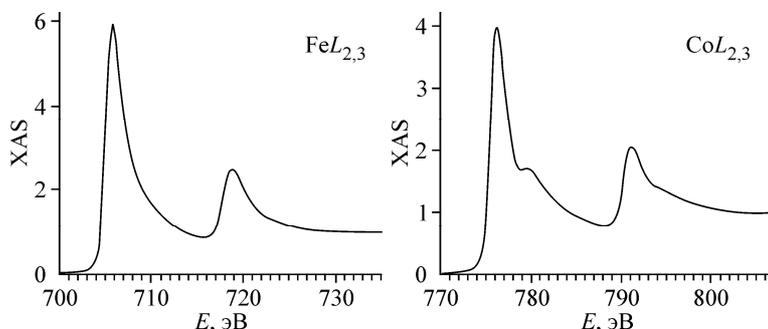


Рис. 1. Интенсивность рентгеновского поглощения XAS от энергии фотонов E в области $L_{2,3}$ -краев Fe и Co в монокристалле Co_2FeSi

связано с процессом встряхивания валентного электрона через полупроводниковую щель в незанятые состояния при внезапном рождении фотодырки на внутреннем $2p$ -уровне. Еще одной характерной особенностью XANES спектров является их асимметрия и наличие высокоэнергетических хвостов. Дело в том, что энергия поглощенного рентгеновского фотона расходуется не только одним электроном (который испытывает переход $2p \rightarrow 3d$), но также частично идет на возбуждение и других электронов, расположенных в непосредственной близости от возбужденного атома. Многочастичные возбуждения в значительной степени определяют форму спектров. Можно заметить, что спектр кобальта уже, чем у железа, что вполне естественно, так как в первом $10d$ -состоянии заполнены семь с половиной электронами, а в железе пустых состояний на одно больше, следовательно, больше возможности для встряхивания электронов при возникновении рентгеновской дырки.

РЕЗОНАНСНАЯ ФОТОЭМИССИЯ

Далее рассмотрим спектры XPS валентной полосы, полученные при различных энергиях фотонов около порога возбуждения $2p$ внутренних уровней компонентов, или другими словами, вблизи $L_{2,3}$ -края поглощения. Контурные графики интенсивности $I(E, h\nu)$ фотоэмиссии в зависимости от двух переменных: энергии (связи) E валентных электронов и энергии фотонов $h\nu$ (энергии возбуждения) представлены на рис. 2. Двенадцать контурных линий с равномерным шагом разбивают спектр на уровни равной интенсивности. Рассмотрим сначала спектры, полученные в интервале энергий фотонов 703—723 эВ, в области возбуждения $FeL_{2,3}$ -края (левый рисунок). Пик на кривых с фиксированной энергией фотонов $I(E, h\nu = \text{const})$ наблюдается примерно при одной и той же энергии связи $E_m = 4,5$ эВ, хотя величина самих пиковых значений сильно зависит от энергии возбуждения и меняется в 12 раз. Максимальное значение достигается при возбуждении $h\nu = 706$ эВ, соответствующем L_3 максимуму поглощения на рис. 1. Второе увеличение интенсивности спектра наблюдается при энергии $h\nu = 719$ эВ на L_2 максимуме кривой поглощения.

Фотоэмиссионные спектры до и после резонанса почти одинаковы, если не считать слабую (на атоме Fe, но не Co, см. ниже) Оже-линию с постоянной кинетической энергией электронов, движущуюся в шкале энергии связи, которая возникает выше порога возбуждения внутреннего $2p$ -уровня. Таким образом, на FeL_3 -крае поглощения наблюдается многократное усиление фотоэмиссии валентных электронов, окружающих атом железа. Это связано с включением дополнительного и очень сильного канала эмиссии валентных электронов за счет кулоновского взаимодействия. Налетающий фотон переводит $Fe2p$ -электрон в свободное $3d$ -состояние, затем этот возбужденный электрон возвращается на свой внутренний уровень, а выделившаяся при этом

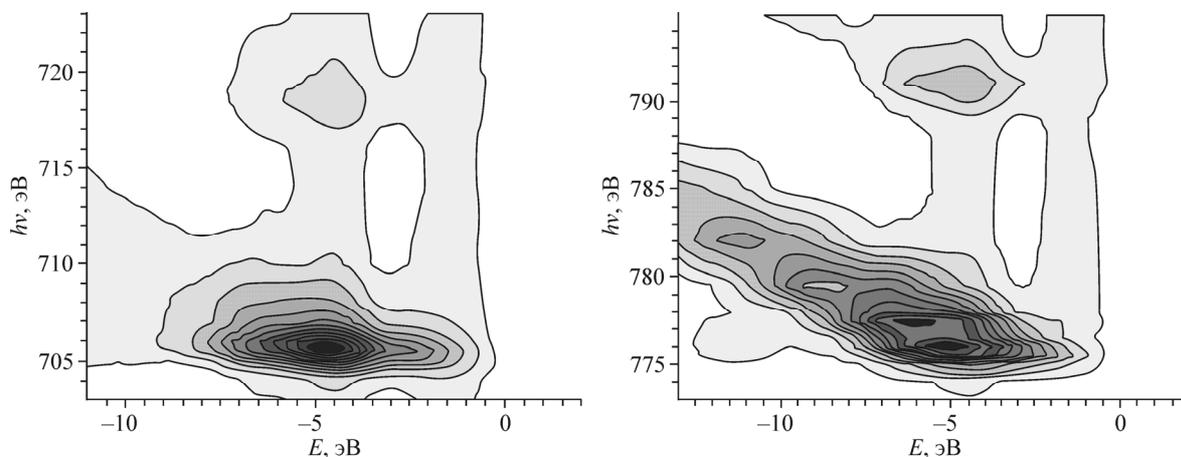


Рис. 2. Контурный график интенсивности фотоэмиссии от энергии связи электронов E и энергии фотонов $h\nu$ в области $L_{2,3}$ -краев Fe (слева) и Co (справа) в сплаве Гейслера Co_2FeSi

энергия передается валентному электрону, который регистрируется детектором как фотоэлектрон, поскольку он не отличим (конечные состояния одинаковы) от электрона, непосредственно выбитого фотоном из валентной полосы. Описанный выше двухступенчатый процесс электронной эмиссии может быть значительно сильнее прямой фотоэмиссии по следующей причине. Сечение взаимодействия фотона с внутренним $2p$ -электроном из-за сильной пространственной локализации $2p$ -состояния на порядки больше взаимодействия фотона с валентным (коллективизированным) электроном, при этом безрадиационное обменное кулоновское (Оже) взаимодействие обеспечивает главный канал релаксации $2p$ -дырки. Дополнительная особенность двухступенчатого процесса заключается в его локализации на атоме данного типа. Из-за компактности волновой функции внутреннего состояния все переходы происходят в окрестности одного атома. Резонансно сильное возбуждение $2p$ -уровня происходит только на пороге возбуждения за счет перехода электрона в узкую (несколько электрон-вольт) незанятую часть d -состояний. Поэтому меняя энергию фотонов, можно селективно возбуждать резонансную электронную эмиссию из валентных состояний, окружающих атомы выбранного элемента.

Однако далеко не всегда резонансная эмиссия идет по описанному сценарию. Рассмотрим, какие процессы происходят в том же соединении на атоме кобальта, резонансная фотоэмиссия из которого представлена на правой части рис. 2. Снова на CoL_3 -крае ($h\nu = 776$ эВ) наблюдается резонансное многократное усиление выхода фотоэмиссии из валентных состояний. Однако форма спектра (сечение $I(E, h\nu = \text{const})$ сильно меняется выше края. Максимум равномерно смещается в шкале энергии связи (и неподвижен в шкале кинетической энергии фотоэлектронов). Это типичная LVV Оже-линия. Конечное состояние содержит две дырки в валентной полосе и возбужденный электрон выше уровня Ферми, который уносит избыточную часть энергии фотона (превышающую L_3 -порог). Заметим, что спектры резонансной фотоэмиссии в области зарождения Оже-линии дают подробную информацию для исследования двухдырочных корреляционных эффектов [7].

Таким образом, имеет место конкуренция между упругим каналом виртуального возбуждения внутреннего уровня, описанным выше, и реальным (сохранение энергии в промежуточном состоянии) Оже-процессом, в котором $2p$ -дырка заполняется одним валентным электроном, в то время как другой валентный электрон покидает образец и регистрируется детектором. На атомах железа доминирует первый процесс, на кобальте преобладает второй. И это тесно связано со спиновым магнитным состоянием атомов [8—10], как легко видно при рассмотрении простой модели. Пусть на атоме имеется $5d$ -электронов. По правилу Хунда все они имеют одинаковые спиновые проекции \uparrow и целиком заполняют соответствующую спиновую подзону. В результате поглощения фотона только электрон со спином \downarrow участвует в $2p$ — $3d$ -переходе (спин в дипольном взаимодействии сохраняется). Следовательно, из имеющихся шести d -электронов заполнить $2p$ -дырку (со спином \downarrow) может только один, и это электрон, попавший в d -состояния в результате поглощения фотона, т.е. в данном случае со 100%-й вероятностью будет работать канал упругой резонансной фотоэмиссии. Если теперь основное состояние имеет 6 электронов в конфигурации ($5\uparrow 1\downarrow$), то снова образуется дырка со спином вниз, и получается возбужденное состояние $L\downarrow(5\uparrow 1\downarrow 1^*\downarrow)$. Теперь занять фотодырку могут уже два электрона \downarrow : возбужденный (отмеченный звездочкой) и основной. Таким образом, по мере уменьшения спиновой поляризации (заполнения $3d$ -полосы) вероятность упругого канала уменьшается и растет вклад неупругого Оже-канала эмиссии электронов.

Рис. 2 дает общее представление о характере изменения интенсивности спектра фотоэмиссии при вариации энергии возбуждения. Рассмотрим подробнее эволюцию формы спектра. На рис. 3 показаны нормированные на максимальное значение спектры из пяти характерных областей. Нижняя кривая получена при энергии фотонов $h\nu = 703$ эВ до порога возбуждения $2p$ -уровня (см. рис. 1). Выше изображен резонансный спектр, снятый на FeL_3 -крае, $h\nu = 705,5$ эВ, за ним идет нерезонансный спектр с энергией фотонов 723 эВ, которая выше обоих $L_{2,3}$ -краев поглощения железа, но ниже края поглощения кобальта. Четвертый $h\nu = 775$ эВ спектр получен на CoL_3 -резонансе, и наконец, верхний спектр вновь соответствует нерезонанс-

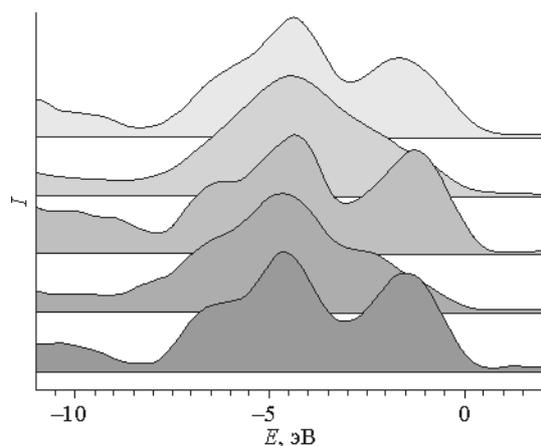


Рис. 3. Нормированные XPS спектры I валентной полосы от энергии связи E , полученные при энергии фотонов (снизу вверх) $h\nu$ 703, 705,5, 723, 775 и 789 эВ: до резонанса, на FeL_3 -крае, после него, при CoL_3 -резонансе и выше

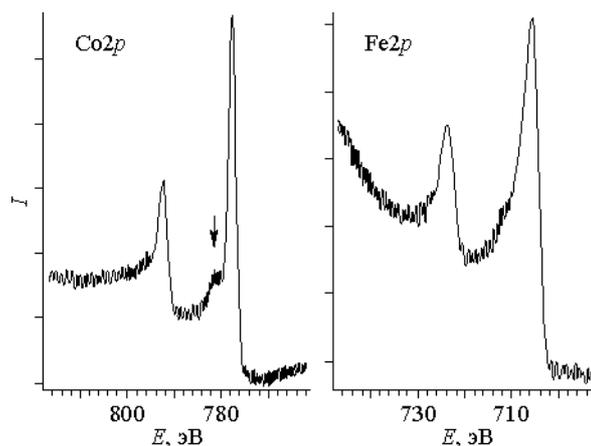


Рис. 4. Интенсивность I рентгеновской фотоэмиссии из внутренних $2p$ -уровней кобальта и железа в Co_2FeSi в зависимости от энергии связи E

ному возбуждению 789 эВ. Все три спектра вне резонансов имеют одинаковую форму: два пика с энергией связи 1,5 и 4,5 эВ и плечо 7 эВ. На резонансных кривых наблюдается явный рост пика 4,5 эВ и размытие спектра, при этом тонкая структура на CoL_3 -резонансе исчезает почти полностью, а на FeL_3 -резонансе отчасти сохраняется. Наши эксперименты определенно указывают на то, что среди валентных состояний существует выделенная группа состояний (с большой энергией связи 4,5 эВ), которая наиболее сильно участвует в резонансном процессе, в то время как состояния с меньшими энергиями реагируют слабее. Стандартные зонные расчеты дают размазанные по кристаллу парциальные плотности состояний в отсутствие $2p$ -дырки. Для описания резонансной фотоэмиссии нужны валентные состояния, локализованные на атоме, волновые функции которых сильно перекрываются с внутренним $2p$ -состоянием. Именно они обладают большими матричными элементами перехода и дают основной вклад в резонансную фотоэмиссию. Интуитивно понятно, что чем больше энергия связи, тем сильнее пространственная локализация состояния, поэтому реакция 5 эВ электронов оказывается сильнее, чем реакция подвижных электронов, близких к уровню Ферми.

Взаимодействие остовных и валентных состояний проявляется и в фотоэмиссионных спектрах внутренних уровней. На рис. 4 показаны экспериментальные $Co2p$ и $Fe2p$ XPS спектры, полученные на монохроматизированном AlK_{α} -излучении. Энергетическое положение XPS линии $Co2p_{3/2}$ -уровня и величина спин-орбитального расщепления 15 эВ на левой панели рис. 4 близки к значениям для металлического кобальта. Линия $Co2p$ имеет дополнительную особенность — спутник с энергией связи на 4 эВ выше главного пика, который не может быть объяснен химическим сдвигом оксида кобальта или эффектом мультиплетного расщепления [11]. Происхождение спутника связано с реакцией на появление остовной фотодырки в виде образования электрон-дырочной пары с энергией 4 эВ. Полуметаллическая энергетическая щель в окрестности уровня Ферми ограничивает снизу энергию пары, а малая плотность состояний затрудняет релаксацию возбуждения (некому отдать энергию). В результате возбужденный электрон остается в метастабильном состоянии длительное время, сравнимым со временем выхода фотоэлектрона из атома, и в спектре появляется спутник.

Линия железа не имеет спутников, связанных с дискретными потерями энергии фотоэлектронов, зато явно обладает большой асимметрией, которая обусловлена непрерывными потерями. Линия железа значительно шире и асимметричнее линии кобальта. Эффекты динамического экранирования остовной дырки, которые в железе значительно больше, чем в кобальте, вызывают рождение большого количества электрон-дырочных пар вблизи поверхности Ферми.

Они отнимают энергию у фотоэлектрона любыми порциями, в результате чего в спектре формируется степенной хвост потерь. В кобальте возбуждается одна пара с характерной энергией 4 эВ, которая порождает отдельно стоящий сателлит. Аналогичную реакцию на образование дырки можно видеть и в спектрах поглощения (см. рис. 1). Асимметрия спектра железа больше, чем кобальта, и та же дискретная потеря энергии 4 эВ в конечном состоянии на кобальте. Можно сделать вывод о том, что $3d$ -состояния на атомах кобальта имеют более локализованный характер по сравнению с железом. Конечно, это связано с большим заполнением $Co3d$ -оболочки и обусловленным этим ограничением степеней свободы для возбуждения валентных электронов в результате рождения основной фотодырки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами спектроскопии рентгеновского поглощения исследована структура свободных d -состояний в сплаве Гейслера Co_2FeSi . В магнитном поле 0,05 Т измерены орбитальные и спиновые магнитные моменты на атомах железа и кобальта. Методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии определена электронная структура занятых валентных состояний и исследованы свойства низкоэнергетических возбуждений валентной полосы в результате внезапного появления фотодырки на внутреннем уровне. Энергетическая щель в полуметаллическом ферромагнетике, большая спиновая поляризация и малая величина плотности электронных состояний на уровне Ферми определяют основные особенности возбужденных состояний. Сопоставление резонансных спектров железа и кобальта демонстрирует основные закономерности рентгеновских процессов в полуметаллических ферромагнетиках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Свердловской области, Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 13-02-96046-Урал, № 14-02-00080, № 12-02-00271, фондов УрО РАН № 12-У-2-1002 и Universitaetsgesellschaft Оснабрюк, научной школы НШ-1540.2014.2.

Авторы благодарят А. Преображенского и Н. Виноградова (синхротрон MAX-Lab, Лунд) за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kübler J., Fecher G.H., Felser C. // Phys. Rev. B. – 2007. – **76**. – P. 024414.
2. Balke B., Wurmehl S. et al. // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2008. – **9**. – P. 014102.
3. Hirohata A., Sagar J., Lari L., Fleet L.R., Lazarov V.K. // Appl. Phys. A. – 2013. – **111**. – P. 423.
4. Graf T., Felser C., Parkin S.S.P. // Progr. Solid State Chem. – 2011. – **39**. – P. 1.
5. Wurmehl S., Fecher G.H., Kandpal H.C., Ksenofontov V., Felser C., Lin H.J., Morais J. // Phys. Rev. B. – 2005. – **72**. – P. 184434.
6. Kallmayer M., Klaer P., Schneider H., Jakob G., Elmers H.J., Legut D., Oppeneer P.M. // Phys. Rev. B. – 2011. – **84**. – P. 054448.
7. Гребенников В.И., Кузнецова Т.В., Якушев М.В. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2013. – **77**, № 9. – С. 1282. Grebennikov V.I., Kuznetsova T.V., Yakushev M.V. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2013. – **77**, N 9. – P. 1123. Allerton Press, Inc.
8. Yablonskikh M.V., Yarmoshenko Yu.M., Grebennikov V.I., Kurmaev E.Z., Butorin S.M., Duda L.-C., Nordgren J., Plogmann S., Neumann M. // Phys. Rev. B. – 2001. – **63**, N 23. – P. 235117.
9. Гребенников В.И. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2002. – № 11. – С. 41.
10. Гребенников В.И., Галахов В.Р., Финкельштейн Л.Д., Овечкина Н.А., Курмаев Э.З. // Физика твердого тела. – 2003. – **45**, № 6. – С. 1002 – 1009. Grebennikov V.I., Galakhov V.R., Finkel'shtein L.D., Ovechkinina N.A., Kurmaev E.Z. // Phys. Sol. State. – 2003. – **45**, N 6. – P. 1048.
11. Kuznetsova T.V., Yablonskikh M.V., Postnikov A.V., Nicolay G., Eltner B., Reinert F., Yarmoshenko Y.M., Titov A.N., Nordgren J. // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. – 2004. – **137-140**. – P. 481.