

©1994

СИНТЕЗ И МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ Fe_3VO_6 , ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ga

А.С.Камзин, П.П.Сырников, С.А.Камзин

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве синтезированы монокристаллы Fe_3VO_6 , допированные ионами Ga, имеющие химическую формулу $\text{Fe}_{3-x}\text{Ga}_x\text{VO}_6$. Проведены исследования кристаллов $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$, состав которых был подтвержден данными рентгеновского микроанализа. Для исследований был использован метод мессбауэровской спектроскопии в геометрии пропускания гамма-излучения через вещество. Определены параметры сверхтонкого взаимодействия (эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа, квадрупольные расщепления и изомерные химические сдвиги), определены температуры Нееля ($T_N = 493 \text{ K}$) и спин-переориентационного фазового перехода ($T_R^1 = 375 \text{ K}$). Исследования показали, что при такой величине замещения ионов железа ионами галлия наблюдается понижение температуры Нееля (по сравнению с кристаллом Fe_3VO_6 без допирования), а также температуры спин-переориентационного фазового перехода и эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа, однако не наблюдается изменения величин изомерных химических сдвигов и квадрупольных расщеплений.

В настоящее время большое внимание привлекают исследования магнитных свойств поверхности кристаллов, поскольку понижение симметрии поверхности может индуцировать новые магнитные структуры и интересные магнитные явления. Основная масса таких исследований выполнена на сверхтонких пленках, и изучалась только область фазового перехода в точке Кюри (типа порядок-беспорядок). Однако для понимания поверхностных явлений, для установления связей эффектов на поверхности и в объеме материала необходимы исследования поверхности объемных (макроскопических) кристаллов, а также профилей изменения свойств (послойный анализ) поверхностного слоя. Особенно интересны явления на поверхности макрокристаллов при фазовых переходах в их объеме. Такие исследования были проведены авторами [1-6] на макроскопических монокристаллах Fe_3VO_6 и FeVO_3 с использованием нового метода одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС), впервые предложенной авторами в [1] и описанной в [7]. Достоинство метода ОГРЭМС заключается в том, что он позволяет проводить исследования свойств поверхности и объема макроскопического кристалла одновременно.

Теоретические рассуждения поверхностных явлений макрокристаллов показали, что фазовые переходы на поверхности связаны с пе-

реходами в объеме того же кристалла, но могут протекать по-другому [8,9].

Экспериментальные исследования, проведенные методом ОГР-ЭМС, показали, что центр области переориентационного фазового перехода на поверхности совпадает с центром области СПФП в объеме кристалла [1,3], но при приближении к поверхности переориентационный переход первого рода превращается в фазовый переход второго рода [4,5]. Полученные данные согласуются с выводами теоретических исследований [8,9].

Экспериментально (см. обзор [10] и ссылки в нем) было обнаружено, что температура перехода в парамагнитное состояние поверхностного слоя выше, чем точка Кюри для массивного образца. Исследования методом ОГРЭМС кристаллов Fe_3VO_6 и FeVO_3 в области точки Нееля показали, что по мере приближения к поверхности кристалла наблюдается понижение температуры перехода в парамагнитное состояние [2,3,6]. Одной из причин изменения температуры перехода в парамагнитное состояние на поверхности кристалла является, по мнению многих авторов, уменьшение количества магнитных соседей ионов, находящихся на поверхности, что приводит к изменению энергии обменного взаимодействия поверхностных ионов. Исходя из этого, представляется исследовать поведение ионов в поверхностном слое в зависимости от типа и количества магнитных соседей. Для таких целей очень перспективными являются монокристаллы Fe_3VO_6 и FeVO_3 , часть ионов железа в которых замещена диамагнитными или магнитными ионами.

Соединение семейства боратов в виде монокристаллов Fe_3VO_6 было открыто при изучении условий выращивания кристаллов FeVO_3 , допированных различными ионами переходных элементов [11]. Нейтронографические измерения показали [12], что это антиферромагнетик, в котором ионы железа в элементарной ячейке занимают кристаллографически эквивалентные октаэдрические позиции, не эквивалентные магнитно. Из 12 ионов Fe^{3+} в элементарной ячейке 4 иона имеют 8 магнитоактивных связей с ближайшими Fe^{3+} , а остальные 8 ионов железа имеют по 6 связей. Эти неэквивалентные в магнитном отношении положения обозначаются $4c$ и $8d$ соответственно.

Дальнейшие исследования показали, что соединение Fe_3VO_6 имеет ряд интересных свойств. Так, при $T_R^1 = 415 \text{ K}$ в Fe_3VO_6 был обнаружен спин-переориентационный фазовый переход (СПФП) типа $F_x G_z - F_z G_x$ [12-15], наблюдающийся в ортоферритах. Однако в отличие от ортоферритов этот переход в Fe_3VO_6 происходит в очень узком интервале температур (менее 1 K) [12,13]. Изучению такого необычного СПФП в Fe_3VO_6 было посвящено большое число работ [14-20]. Многие авторы пытались определить тип СПФП. Так, в [17] был сделан вывод, о том, что СПФП в Fe_3VO_6 ближе к первому, тогда как в [16,18] было сделано предположение, что этот СПФП второго рода. И только авторами [19,20] с помощью мессбауэровской спектроскопии в геометрии пропускания гамма-излучения через вещество (традиционная мессбауэровская спектроскопия — ТМС) было доказано, что СПФП в Fe_3VO_6 является фазовым переходом первого рода и сопровождается образованием смешанного состояния, в котором существуют обе фазы.

Для макроскопических кристаллов Fe_3VO_6 были определены критические индексы [21-23]. В работе [22] при исследованиях Fe_3VO_6 в области температуры Нееля с помощью эффекта Мессбауэра, позволяющего наблюдать за поведением неэквивалентных подрешеток по отдельности, был обнаружен новый эффект «расщепления» критических индексов. Суть эффекта в том, что критические индексы, описывающие поведение неэквивалентных подрешеток, несколько различаются по величине. Это явление, хотя и опровергалось в [23], находится в согласии с выводами теории [24] и подтверждается данными исследований на других объектах, например [25].

Авторами [26] при изучении свойств Fe_3VO_6 был обнаружен новый СПФП, ранее не наблюдавшийся в магнитных материалах. Позже этот переход в Fe_3VO_6 наблюдали в [23]. Суть этого СПФП в том, что при нагревании кристалла Fe_3VO_6 при температуре $T_R^2 = 490 \text{ K}$ ось антиферромагнетизма 4с-подрешетки начинает отклоняться от кристаллографической оси α , тогда как другая антиферромагнитная подрешетка (8d) не меняет своей ориентации.

Необычность явлений, наблюдаемых в кристаллах Fe_3VO_6 , повлекла за собой ряд работ [27-29], в которых изучались возможности синтеза этого соединения с замещением ионов железа магнитными или диамагнитными ионами и исследовалось влияние такого замещения на магнитные свойства полученных соединений. Были синтезированы кристаллы $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{VO}_6$, в которых ионы железа замещены ионами Ga [27]. Исследования показали, что при замещении ионов железа диамагнитными ионами галлия наблюдается существенный сдвиг температур Нееля и переориентация спинов (T_R^1) в сторону низких температур. При этом зависимости изменения этих величин от содержания галлия почти линейны [27].

В работах [28,29] изучалось влияние замещения ионов железа в Fe_3VO_6 как одним типом ионов Ga, Al, Cr или Co [28], так и сочетаниями ионов Co и Ti или Zn и Ni [29]. В результате было обнаружено, что при замещении ионов железа сочетанием ионов кобальта и титана до 6 at.% температура переориентации спинов T_R^1 понижается до 0 K. При дальнейшем повышении концентрации ионов кобальта и титана образуется новая антиферромагнитная фаза Γ_1 , имеющая спиновую конфигурацию G_y . Таким образом, переориентационный фазовый переход $F_x G_z - F_z G_x$ превращается в СПФП типа Морина $F_z G_x - G_y$, при котором слабый ферромагнитный момент исчезает. При дальнейшем увеличении содержания ионов кобальта и титана температура, при которой имеет место СПФП типа Морина, возрастает до 259 K при 36 at.%.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что кристаллы семейства боратов имеют ряд интересных магнитных свойств, исследования которых могут дать важную информацию для понимания фундаментальных явлений, наблюдаемых как на поверхности, так как и в объеме кристалла. Целью настоящей работы было 1) изучить условия синтеза монокристаллов Fe_3VO_6 , в которых ионы железа частично замещены диамагнитными ионами галлия, и 2) провести исследования кристаллических и магнитных свойств полученных соединений.

Кристаллы $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{VO}_6$ (где $\text{M}=\text{Ga}$) были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. В основу условий синтеза были взяты данные по получению соединения Fe_3VO_6 без допирования, описанные в работе [11], а также данные работ [27–29], в которых описаны условия выращивания кристаллов Fe_3VO_6 , допированных различными ионами. В качестве растворителя использовалась смесь окислов висмута и бора. Для получения необходимого содержания Ga в кристаллах была использована зависимость содержания этого элемента в кристалле от состава шихты, найденная в [27]. Шихта в виде перемешанных окислов соответствующих элементов была помещена в платиновый тигель и высушивалась при 200°C . После этого температура повышалась до 1200°C и выдерживалась в течение 12 h. Затем температура плавно понижалась до 600°C и после этого печь выключалась и охлаждалась до комнатной температуры. Полученные кристаллы были черного или темно-красного цвета и имели форму пластинок размерами до $5 \times 7 \times 1 \text{ mm}$.

Для исследований были выбраны кристаллы, имеющие химическую формулу $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$, что было подтверждено рентгеновским микроанализом. Рентгеновские исследования показали, что полученное соединение имеет орторомбическую кристаллическую структуру; простративная группа *Ptba*. Плоскости синтезированных монокристаллических пластинок соответствует плоскость (100).

Исследования магнитных свойств полученных кристаллов проведены методом мессбауэровской спектроскопии в геометрии пропускания гамма-излучения через вещество — ТМС. Для измерений использовались монокристаллы, имеющие зеркальную грань; какой-либо специальной обработке они не подвергались. Исследования проведены на автоматизированном мессбауэровском спектрометре, закон движения источника гамма-квантов в котором имел треугольную форму и линейность его корректировалась дополнительным каналом [30]. Источник гамма-излучения Co^5 в матрице Rh. Для температурных измерений использовалась малоградиентная печь.

Анализ экспериментальных мессбауэровских спектров кристаллов $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ показал, что их можно разделить на четыре группы Γ_2 , Γ_3 , Γ_c , Γ_{II} , соответствующие определенным температурным областям. Примеры характерных экспериментальных спектров для каждой области показаны на рис. 1. Облегчению математической обработки экспериментальных спектров способствовали следующие обстоятельства, которые были использованы: 1) количество ионов железа в $8d$ - и $4c$ -положениях и, следовательно, интенсивности этих линий относятся как 2:1; 2) $8d$ - и $4c$ -ионы железа находятся в октаэдрических положениях, но разное количество магнитных связей приводит к тому, что эффективные магнитные поля на ядрах ионов в $8d$ - и $4c$ -положениях отличаются друг от друга, а благодаря квадрупольным расщеплениям линии секстиплетов существенно сдвигаются в противоположные стороны; 3) ориентация волнового вектора гамма-излучения в области точки Нееля вдоль направления эффективных магнитных полей в кристалле уменьшает количество линий в экспериментальном спектре, поскольку вторые и пятые линии зеемановских секстиплетов в этом случае отсутствуют.

Экспериментальные спектры, наблюдаемые в области температур до T_R^1 , обозначенной фазой Γ_2 , а также спектры, полученные в области

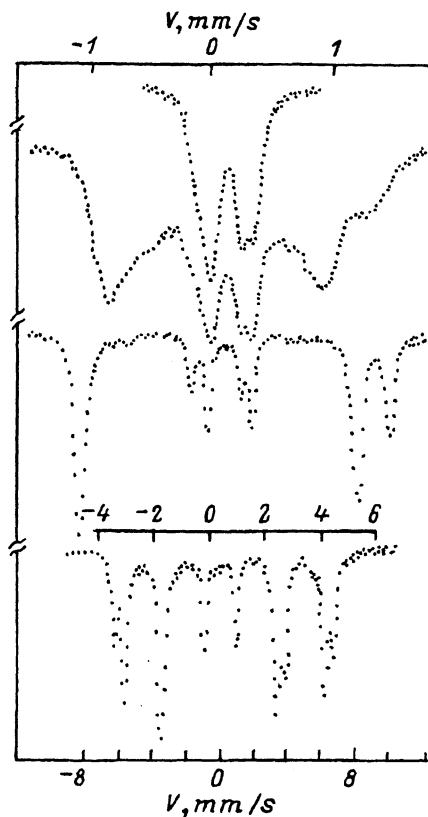


Рис. 1. Мессбауэровские спектры $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{BO}_6$, полученные при регистрации γ -квантов при температурах (снизу вверх) 350, 410, 488, 496 К, т.е. в областях Γ_2 , Γ_3 , Γ_c , Γ_{II} соответственно. Верхняя шкала скоростей относится к двум верхним спектрам.

температур от T_R^2 до T_c (фаза Γ_3), представляют собой наложение двух зеемановских секстиплетов, соответствующих $8d$ - и $4c$ -ионами железа. Интенсивности линий секстиплетов $8d$ и $4c$ относятся как 2:1. В области Γ_2 вторые и пятые линии секстиплетов, соответствующие переходам $\pm 1/2$, $\mp 1/2$, т.е. с $m = 0$, отсутствуют. Таким образом, соотношение линий в секстиплетах в этой области, равное 3:0:1:1:0:3, указывает на то, что магнитные моменты ионов железа параллельны волновому вектору гамма-квантов, который в свою очередь был ориентирован вдоль кристаллографической оси α . В спектрах, снятых в области Γ_3 , интенсивности линий в секстиплетах относятся как 3:4:1:1:4:3, что означает перпендикулярность магнитных моментов ионов железа волновому вектору гамма-квантов.

Мессбауэровские спектры, полученные в области температур от T_R^1 до T_R^2 , представляют собой суперпозицию спектров фаз Γ_2 и Γ_3 . Линии спектра, соответствующего фазе Γ_3 , появляются при температуре T_R^1 , и интенсивности их растут по мере повышения температуры от T_R^1 до T_R^2 . Интенсивности линии фазы Γ_2 при этом уменьшаются, и при T_R^2 они исчезают. Эти результаты убедительно свидетельствуют о том, что переориентация спинов в исследуемом кристалле происходит скачком, т.е. как фазовый переход первого ряда. Кроме того, переориентацион-

ный переход сопровождается образованием неоднородного состояния аналогично наблюдаемому в Fe_3VO_6 без замещения ионов железа [20,21].

В области температур от T_N и выше, обозначенной Γ_{II} , экспериментальные спектры состоят из двух квадрупольных дублетов, соответствующих $8d$ - и $4c$ -ионам железа. Это означает, что в области Γ_{II} вещество находится в парамагнитном состоянии. Температура Нееля определялась всеми способами, используемыми в мессбауэровской спектроскопии для установления температуры перехода в неупорядоченное состояние. 1) Из экспериментальных спектров, снятых в области фазового перехода, определяли спектр, на котором отсутствует зеемановское расщепление и наблюдаются только квадрупольные линии парамагнитной фазы. Значение температуры, при которой исчезают зеемановские линии, принимали за точку Нееля. 2) По методу температурного сканирования, когда при неподвижном источнике гамма-излучения определяется количество гамма-квантов, зарегистрированных детектором в зависимости от температуры. При приближении к T_N со стороны низких температур количество квантов, зарегистрированных детектором, увеличивается. В точке T_N кривая достигает насыщения, и при дальнейшем повышении температуры количество регистрируемых квантов не изменяется. Вышеперечисленные способы дали одинаковые значения T_N .

В области Γ_c , которая простирается от температуры T_c до T_N , экспериментальные мессбауэровские спектры подобны спектрам области Γ_3 , за двумя исключениями. Начиная от температур T_c ширины внешних линий секстиплетов увеличивается, и это уширение растет по мере повышения температуры до T_N . Ширины внутренних линий секстиплетов в интервале температур от T_y до T_N не меняются. Кроме того, наблюдаемые в области Γ_c экспериментальные спектры представляют собой наложение на спектры фазы Γ_y линий парамагнитных дублетов фазы Γ_{II} . Назовем такие спектры смешанными. При повышении температуры от T_c до T_N внешние линии секстиплетов сближаются и их интенсивности уменьшаются, а при T_N эти линии исчезают, в то время как интенсивность парамагнитных линий увеличивается.

Из экспериментальных спектров были определены параметры сверхтонкого взаимодействия. Температурные зависимости эффективных магнитных полей, полученные из ТМ-спектров, для $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ показаны на рис. 2. На этом рисунке приведены также зависимости эффективных магнитных полей для Fe_3VO_6 . Видно, что эффективные магнитные поля в $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ уменьшаются с повышением температуры быстрее, чем поля на ядрах ионов железа, находящихся в Fe_3VO_6 . В области температуры 375 К наблюдаются скачки в температурных зависимостях эффективных магнитных полей в $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$. Аналогичное явление наблюдается и в Fe_3VO_6 в области спин-переориентационного фазового перехода при 415 К. Для проверки воспроизводимости результатов спектры снимались в разных последовательностях по температурной шкале. Анализ данных показал повторяемость полученных результатов.

На рис. 3, *a, b* приведены температурные зависимости квадрупольных расщеплений и изомерных химических сдвигов (относительно ν_{sc} железа). Необходимо отметить, что полученные параметры сверхтонких взаимодействий совпадают с приведенными в [27,28] для соответствующих замещений.

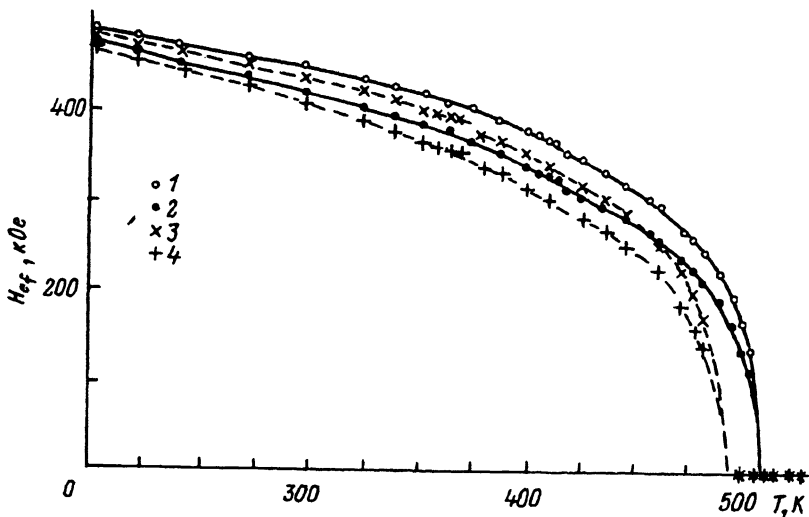


Рис. 2. Зависимости от температуры эффективных полей H_{ef} для 4с- и 8d-ионов железа в $Fe_{2.75}Ga_{0.25}VO_6$ (1,2) и Fe_3VO_6 (3,4) соответственно. Точки соединены для наглядности.

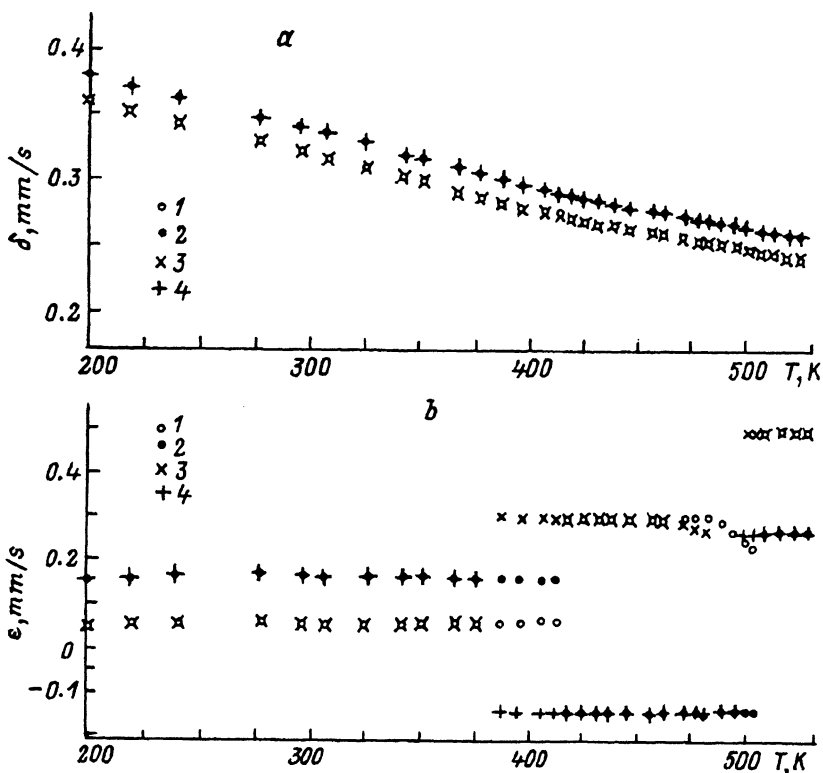


Рис. 3. Зависимости от температуры изомерных химических сдвигов (а) и квадрупольных расщеплений (b) для 4с- и 8d-ионов железа в $Fe_{2.75}Ga_{0.25}VO_6$ (1,2) и Fe_3VO_6 (3,4) соответственно.

Как видно из рис. 3,а, изомерные химические сдвиги имеют практически линейную зависимость от температуры. В области спин-переориентационного фазового перехода изменений в температурной зависимости изомерных сдвигов не наблюдается, тогда как в точке Нееля имеет место излом. В области спин-переориентационного фазового перехода (375 К), как видно из рис. 3,б, на температурных зависимостях квадрупольных расщеплений наблюдаются скачки. Аналогичное явление наблюдается в Fe_3VO_6 в области СПФП (415 К). Такое скачкообразное изменение квадрупольных расщеплений является подтверждением того, что переориентация спинов в $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ происходит скачком, как СПФП первого рода.

Из сравнения изомерных химических сдвигов и квадрупольных расщеплений для Fe_3VO_6 и $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ видно, что при таком количестве замещения ионов железа ионами галлия не наблюдается изменений величин этих параметров, кроме как смещения точек фазовых переходов. Основные выводы работы сводятся к следующему.

Определены состав компонент и температурные условия для синтеза монокристаллов $\text{Fe}_{3-x}\text{Ga}_x\text{VO}_6$. Проведены исследования кристаллов с замещением ионов железа ионами галлия ($\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$).

Обнаружено, что при таком диамагнитном разбавлении ионов железа 1) не наблюдается изменений кристаллической структуры и магнитных свойств, 2) происходит понижение температур Нееля и СПФП, 3) переориентация спинов происходит как фазовый переход первого рода, т.е. скачком, как в кристаллах Fe_3VO_6 .

Список литературы

- [1] Kamsin A.S., Rusakov V.P., Grigor'ev L.A. Physics of Transition Metals. International Conf. USSR, 1988. Proceed. Pt 2. P. 271-275.
- [2] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 15. С. 48-52.
- [3] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 364-367; N 11. С. 327-328.
- [4] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. № 9. С. 543-547.
- [5] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // ЖЭТФ. 1993. Т. 104. № 10.
- [6] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. № 9. С. 538-942.
- [7] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 16. С. 38-41.
- [8] Каганов М.И. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 4. С. 1544-1554.
- [9] Каганов М.П., Чубуков А.В. // Сб. «Магнитные свойства кристаллических и аморфных сред». Новосибирск: Наука, 1989. С. 148-165.
- [10] Kaneyoshi T. // J. Phys. Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 4497-4522.
- [11] White J.G., Miller A., Nielsen R.E. // Acta Cryst. 1965. V. 19. P. 1060-1061.
- [12] Мальцев В.И., Найден Е.П., Жиляков С.М., Смолин Р.П., Борисюк Л.М. // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 1. С. 113-117.
- [13] Wolfe R., Pierce R.D., Eibschutz M., Nielsen J.W. // Solid State Commun. 1969. V. 7. P. 949-952.
- [14] Баюков О.А., Иконников В.П., Петров М.И., Руденко В.В., Селезнев В.Н., Смолин Р.Н., Усков В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 14. С. 49-53.
- [15] Баюков О.А., Бузник В.М., Иконников В.П., Петров М.И., Попов М.А. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 8. С. 2435-2437.
- [16] Voigt C. // Phys. Lett. 1975. V. 53A. N 3. P. 223-224.
- [17] Voigt C., Schauf A., Mullerwiebus E.U., Manderla N. // Phys. Lett. 1977. V. 63A. N 3. P. 377-378.
- [18] Voigt C., Manderla N. // AIP Conf. Pros. V. 29. 2th An. Conf. MMM-1979. P. 443-444.
- [19] Камзин А.С., Боков В.А., Чижов М.К. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 9. С. 2795-2796.
- [20] Камзин А.С., Боков В.А. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 7. С. 2131-2134.
- [21] Voigt C., Roos W. // J. Phys. C. Solid. State Phys. 1976. V. 9. P. L469-L472.

- [22] Камзин А.С., Боков В.А., Смоленский Г.А. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27. № 9. С. 507-511.
- [23] Иршинский А.Л., Черепанов В.М. / ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 4. С. 1412-1420.
- [24] Соколов А.И. / Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27. № 9. С. 511-514.
- [25] Pollman J., Rutter H.D., Leupold O., Moller J., Gerdau E. // Hyperfine Interactions, 1994. Proceed. Internat. Conference on Application Mossbauer Spectroscopy. Canada, 1993.
- [26] Камзин А.С., Боков В.А. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 7. С. 2030-2932.
- [27] Баюков О.А., Иконников В.П., Петров М.П., Руденко В.В., Селезнев В.Н., Усков В.В. // Труды Междунар. конф. по магнетизму. МКМ-73. М., 1973. С. 313-317.
- [28] Koshizuka N., Hirano M., Okuta T., Nakamura S., Hiruma H., Tsushima T. // 20 Conf. Magnetizm & Magnetic Materials-1974. Pt 1. P. 61-62.
- [29] Hirano M., Okuda T., Tsushima T., Umemura S., Kohn K., Nakamura S. // Solid State Commun. 1974. V. 15. P. 1129-1133.
- [30] Камзин А.С., Григорьев Л.А., Иркаев С.М., Мальцев Ю.Н. // ПТЭ. 1993. № 1. С. 80-88.

Физико-технический институт
им.А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
5 ноября 1993 г.