

©1994

ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ И ОБЪЕМА FeVO_3 В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ НЕЕЛЯ МЕТОДОМ ОДНОВРЕМЕННОЙ ГАММА, РЕНТГЕНОВСКОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.С.Камзин, Л.А.Григорьев

Исследовано поведение магнитной системы в поверхностном слое макроскопического антиферромагнитного кристалла FeVO_3 , обладающего слабым ферромагнитным моментом, в области фазового перехода при температуре Нееля в объеме этого кристалла. Для измерений использовался метод одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии, позволяющий изучать одновременно поверхностные и объемные свойства макроскопического кристалла.

Обнаружено, что 1) температура перехода в неупорядоченное состояние тонкого слоя $T_N(L)$, локализованного на глубине L от поверхности кристалла FeVO_3 , тем ниже величины T_N для объема (т.е. $T_N(L) = T_N$ для $L = \infty$), чем ближе к поверхности расположен этот слой; 2) вблизи температуры перехода в объеме кристалла T_N существует неоднородное состояние, когда в объеме кристалл магнитоупорядочен, а его поверхность разупорядочена. Между магнитоупорядоченным объемом кристалла и разупорядоченным поверхностным слоем имеется переходная область, расширяющаяся по мере приближения к поверхности кристалла.

Сделано предположение о существовании поверхностного слоя «критической толщины», в котором температура перехода в парамагнитное состояние меняется от некоторого минимального значения (на поверхности) до T_N (на нижней границе этого «критического слоя»). В слое, локализованном от поверхности кристалла на глубине, большей, чем «критическая толщина», магнитоупорядоченное состояние сохраняется до T_N .

Изучение поверхности магнитных кристаллов привлекает большое внимание исследователей. Это связано с тем, что появление такого «дефекта», как поверхность, может приводить к возникновению новых магнитных свойств, отличных от свойств, наблюдаемых в объеме кристалла. Такие явления могут иметь место непосредственно на поверхности вещества и простираются на глубину нескольких атомных слоев. Наличие поверхности может в свою очередь влиять на магнитные свойства приповерхностных областей кристалла. Влияние поверхности может распространяться в глубину от нескольких десятков до нескольких тысяч ангстрем или больше. Исследования магнитных явлений на поверхности привели к возникновению нового направления физики твердого тела — поверхностного магнетизма.

В теоретических исследованиях магнетизма поверхности использованы практически все методы, применявшиеся ранее для описания

магнитных явлений в безграничных образцах (см. [1,2] и ссылки в них). Для описания поведения системы на поверхности в работах [3,4] на основе феноменологического подхода, восходящего к методу Гинзбурга-Ландау в теории сверхпроводимости, была введена поверхностная энергия, пропорциональная квадрату параметра порядка. Коэффициент пропорциональности служит при этом дополнительным феноменологическим параметром. С помощью развитой в [3] теории были определены сдвиг температуры Кюри, зависимость среднего магнитного момента от температуры и значение плотности магнитного момента на границе. На основе этой теории в [5] исследовано влияние поверхностной энергии на термодинамические характеристики.

Для экспериментальных исследований поверхности применяются как известные методы, использующиеся для изучения свойств макроскопических кристаллов, так и новые, разработанные для изучения поверхности и позволяющие получать прямые или косвенные данные.

Исследования поликристаллического Gd(0001) показали [6], что упорядочение на поверхности появляется при температурах на $\approx 15^\circ$ выше точки Кюри для объема ($T_c = 292.5 \text{ K}$). Аналогичные эффекты наблюдали в Tb(0001) пленке на подложке W(110). Намагниченность поверхности поликристаллического Gd [6] отличается от намагниченности сверхтонкой пленки Gd(0001) на подложке W(110) [7]. В [8] было сделано предположение, что при 289 K в Tb вследствие антиферромагнитного упорядочения поверхности относительно объема появляется точка компенсации.

В [9] было показано, что температурная зависимость намагниченности сверхтонкой пленки зависит от корреляционной длины и длины экстраполяции, характеризующей различие между поверхностным и объемным магнитным обменным взаимодействием.

Вследствие нарушения симметрии на поверхности кристалла возникает явление поверхностной магнитной анизотропии, впервые теоретически предсказанное Неелем [10] и экспериментально обнаруженное в [11]. Поверхностная магнитная анизотропия привлекает большое внимание как с научной, так и прикладной точки зрения.

В случае применения мессбауэровской спектроскопии (МС) в геометрии пропускания гамма-квантов через исследуемое вещество (традиционная МС или ТМС) необходимы образцы в виде тонкого порошка [12] или сверхтонкой пленки, обогащенные ионами Fe^{57} . Так, в [13] исследования пленок железа Fe^{56} , в которых на определенной глубине от поверхности напылялся слой из Fe^{57} , показали, что величины эффективных магнитных полей на поверхности и внутри пленки различны. При эмиссионной мессбауэровской спектроскопии радиоактивный Co^{57} внедряется в поверхностный слой кристалла. В [14] было показано, что в $\gamma = \text{Fe}_2\text{O}_3$ 1) намагниченность поверхности макроскопического кристалла уменьшается при повышении температуры быстрее, чем намагниченность в объеме; 2) спиновые магнитные моменты в объеме антипараллельны, тогда как на поверхности наблюдается угловое упорядочение.

Одновременные исследования свойств поверхности и объема сплава PdFe методами ТМС и МС с регистрацией рентгеновского характе-

ристического излучения показали, что температура упорядочения на поверхности ниже, чем в объеме, на 2° [15].

В [16] для изучения поверхности антиферромагнитного макроскопического кристалла Fe_3VO_6 был использован метод мессбауэровской дифракции в геометрии Брегга; обнаружено, что при приближении к T_N со стороны низких температур дифракционные спектры приобретают релаксационный вид при температурах 8.5° ниже T_N . На мессбауэровских спектрах, полученных из объема кристалла методом ТМС, релаксации спиновых магнитных моментов не наблюдается вплоть до T_N .

Эффективным методом исследований сверхтонких пленок или поверхностей массивных кристаллов является конверсионная электронная МС (КЭМС). Преимущество этого метода заключается еще в том, что он позволяет исследовать не только поверхностные слои (для железосодержащих образцов толщина поверхностного слоя составляет несколько сотен нанометров), но и приповерхностные слои, располагая слой-зонд Fe^{57} на требуемой глубине от поверхности. В настоящее время метод КЭМС представляет собой отдельное направление мессбауэровской спектроскопии.

Анализ работ показал, что, несмотря на такое разнообразие экспериментальных методов для изучения свойств поверхности, подавляющее большинство исследований выполнено на примере тонких или сверхтонких пленок и что нельзя не учитывать влияния подложки. Сравнение экспериментальных данных с результатами теоретических исследований зачастую невозможно потому, что теоретические расчеты обычно основываются на идеальных кристаллических структурах, тогда как эксперименты проводятся на реальных системах, структура которых может существенно отличаться от той, на которой построена теоретическая модель. Поэтому для экспериментов нужны чистые поверхности или совершенные пленки. Сложности при сравнении и интерпретации результатов возникают потому, что экспериментаторы получают либо косвенные данные, либо данные о свойствах поверхности и объема массивного кристалла, которые нельзя сравнить напрямую.

Для понимания природы поверхностных явлений, установления связей эффектов на поверхности и в объеме кристалла, а также профилей изменения свойств (последный анализ) поверхностного слоя необходимы исследования свойств поверхности макроскопических кристаллов в сравнении со свойствами объема. Особый интерес вызывают процессы, имеющие место на поверхности макроскопического кристалла при фазовом переходе в объеме этого кристалла. Однако экспериментальные исследования такого рода практически отсутствуют. Приведенные выше экспериментальные данные были получены из достаточно толстых поверхностных слоев, свойства которых, по-видимому, приближаются к свойствам объемного кристалла.

Новым методом, удовлетворяющим вышеперечисленным требованиям и позволяющим одновременно исследовать свойства поверхностного слоя толщиной ≈ 300 пм (или меньше) и объема макроскопических кристаллов, является метод одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС). Впервые метод ОГРЭМС был предложен и использован авторами в [17]

для одновременных исследований поверхностных и объемных магнитных свойств макроскопических кристаллов Fe_3VO_6 в области спин-переориентационного фазового перехода. В результате было показано, что температура переориентации спинов в поверхностном слое толщиной ≈ 300 нм Fe_3VO_6 совпадает с температурой переориентации спинов в объеме этого кристалла. Исследования поверхностных и объемных магнитных свойств массивных кристаллов Fe_3VO_6 и FeVO_3 [18] в области фазового перехода в неупорядоченное состояние указывают на то, что парамагнитное состояние в поверхностном слое толщиной 300 нм образуется при температурах соответственно на 5 и 1.3 К ниже температур Нееля для этих кристаллов.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные, полученные при одновременных исследованиях поверхностных и объемных магнитных свойств массивных кристаллов FeVO_3 в области фазового перехода в неупорядоченное состояние. Для исследований был использован метод ОГРЭМС, усовершенствованный так, чтобы можно было проводить послойный анализ в пределах поверхностного слоя толщиной 300 нм. Применение этого усовершенствованного метода для изучения фазовых переходов в Fe_3VO_6 [18,19] позволило получить экспериментальные данные, находящиеся в согласии с выводами теоретических исследований [1] о поведении магнитной системы на поверхности при переориентации спинов в объеме кристалла.

1. Методика исследований поверхности и объема макроскопических кристаллов

Метод ОГРЭМС объединяет три разновидности мессбауэровской спектроскопии: ТМС, конверсионной рентгеновской МС (КРМС) и КЭМС, представляющие собой отдельные направления мессбауэровской спектроскопии. Метод ТМС, как показали многочисленные эксперименты, наиболее эффективен при исследованиях объемных свойств кристаллов. После резонансного поглощения гамма-квантов обратный переход ядра из возбужденного состояния в основное происходит с испусканием конверсионных и Оже-электронов (вторичных электронов), а также рентгеновского характеристического излучения. При наблюдении эффекта Мессбауэра на рентгеновском характеристическом излучении можно исследовать свойства поверхностных слоев или пленок толщиной до ≈ 12 м. Этот метод мессбауэровской спектроскопии называется КРМС.

В случае измерений эффекта Мессбауэра детектированием вторичных электронов (КЭМС) можно исследовать поверхностный слой толщиной ≈ 300 нм массивного кристалла либо пленки такой же или меньшей толщины. С помощью КЭМС можно исследовать сверхтонкие пленки Fe^{57} толщиной от 1/10 до 1/100 толщины монослоя ионов железа.

Одновременная регистрация этих трех излучений, а именно гамма-квантов, рентгеновского характеристического излучения и вторичных электронов, как это было впервые предложено и использовано авторами в [17], позволяет одновременно проводить мессбауэровские исследования и поверхности, и объема массивного кристалла. Достоинство такого метода не только в сокращении времени эксперимента, но и в том, что существенно повышаются надежность и достоверность

результатов эксперимента, поскольку спектры снимаются одновременно. За рубежом метод ОГРЭМС получил название Simultaneous Triple Radiation Mossbauer Spectroscopy (STRMS).

Информативным методом при послойном изучении свойств поверхности, причем без разрушения образца, является селективная по глубине КЭМС (СГКЭМС). В основу метода СГКЭМС положен тот факт, что энергия электрона, покинувшего образец, зависит от глубины нахождения атома, в котором этот электрон образовался. Регистрируя электроны определенной энергетической группы, можно, учитывая функции вероятности выхода электронов на поверхность кристалла, исследовать свойства тонкого слоя, расположенного на определенной глубине от поверхности. Для этих целей, как было показано в [20], вместо малоэффективных и сложных магнитных или электростатических сепараторов электронов можно использовать простые и эффективные пропорциональные детекторы. Точность определения локализации слоя и его толщины при использовании пропорционального детектора невысока по сравнению с электростатическими или магнитными энергоанализаторами, позволяющими вырезать узкие участки из энергетического спектра электронов, возникающих, например, при конверсионном K -переходе. Однако высокая светосила сравнительно простых и дешевых пропорциональных детекторов, обладающих достаточным энергетическим разрешением в сочетании с математической обработкой экспериментальных спектров [20], дает возможность получения информации из узколокализованного поверхностного слоя [21].

Схема спектрометра, построенного на основе универсального детектора [17], показана на рис. 1. Пропорциональные счетчики G , X и E универсального детектора регистрируют гамма-кванты, рентгенов-

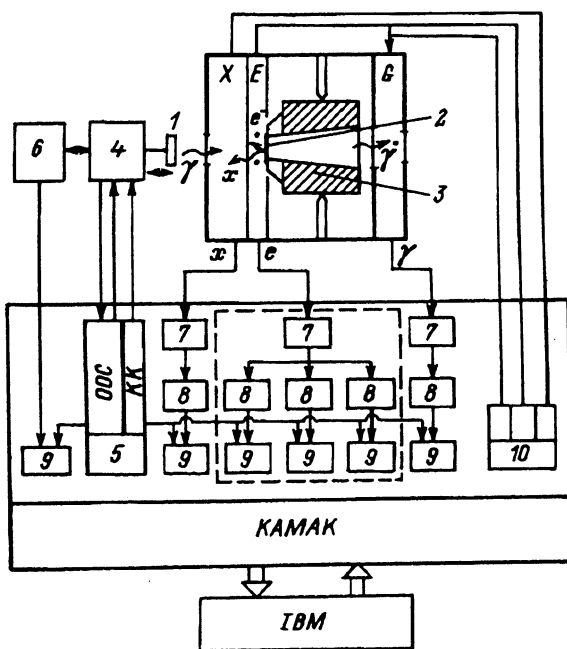


Рис. 1. Блок-схема установки для одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии.

1 — источник гамма-квантов, 2 — исследуемый образец, 3 — нагреватель, 4 — доплеровский модулятор, 5 — генератор движения, 6 — лазерный калибратор скорости, 7 — усилители, 8 — дискриминаторы, 9 — накопители, 10 — блоки высокого напряжения. X , E и G — пропорциональные детекторы рентгеновского излучения, электронов и гамма-квантов соответственно.

ское характеристическое излучение и вторичные электроны соответственно. Сигналы со счетчиков по своим трактам усиления 7 и дискриминации 8 поступают в накопители 9 мессбауэровских спектров.

Форма движения источника гамма-квантов задается на вибратор В генератором 5. Коррекция формы движения источника мессбауэровского источника осуществляется по двум каналам. Первый — традиционная схема отрицательной обратной связи (ООС). Вторым каналом — это автоматизированное измерение разницы между опорным и реальным сигналами движения, компьютерная обработка этой разницы и подача сигнала компьютерной коррекции (КК) в систему движения. Использование дополнительного канала коррекции почти на порядок по сравнению с известными спектрометрами улучшило линейность движения доплеровского модулятора.

Исследуемый образец 2 устанавливался на нагревателе 3. Точность поддержания температуры лучше 0.1 К. Источник гамма-квантов Co^{57} в матрице родия (Rh). Для калибровки скорости движения источника гамма-квантов использовалась фольга из металлического железа.

Спектрометр управляется ЭВМ в диалоговом режиме [22]. После задания в блоки КАМАК параметров, необходимых для проведения измерений (скорости движения источника, окон дискриминаторов и т.д.), ЭВМ выводится из режима управления спектрометром и может использоваться для любых других целей (например, для обработки и оформления экспериментальных данных). Подгонка теоретических спектров к экспериментальным проводилась по методу наименьших квадратов.

Таким образом, селектуя электроны по энергиям посредством дискриминаторов, при помощи разработанной авторами методики можно получать мессбауэровские спектры слоя толщиной 50 ± 10 нм, находящегося от поверхности в пределах 300 нм, а также объема массивного образца, регистрируя гамма-кванты и рентгеновское характеристическое излучение. Другим важным достоинством метода ОГРЭМС является то, что информация из объема и поверхности макроскопического кристалла извлекается одновременно, при одних и тех же условиях, в которых находится исследуемый объект.

2. Результаты экспериментальных исследований поверхности и объема макрокристаллов FeVO_3 в области точки Нееля

Мессбауэровские исследования в области точки магнитного упорядочения сложны, поскольку часто в этой области температур из-за малости эффективных магнитных полей зеemanовские линии в спектре не разрешаются, что существенно ухудшает точность определения эффективных магнитных полей из экспериментальных спектров и соответственно качество полученных данных. Однако если магнитная структура кристалла (как, например, FeVO_3) образована ионами железа, занимающими эквивалентные положения, то расшифровка спектров в критической области температур существенно упрощается. Исходя из этого, для исследований был выбран кристалл FeVO_3 — один из простейших ромбоэдрических кристаллов орторомбической сингонии [23]. Магнитная структура FeVO_3 состоит из двух магнитных подрешеток,

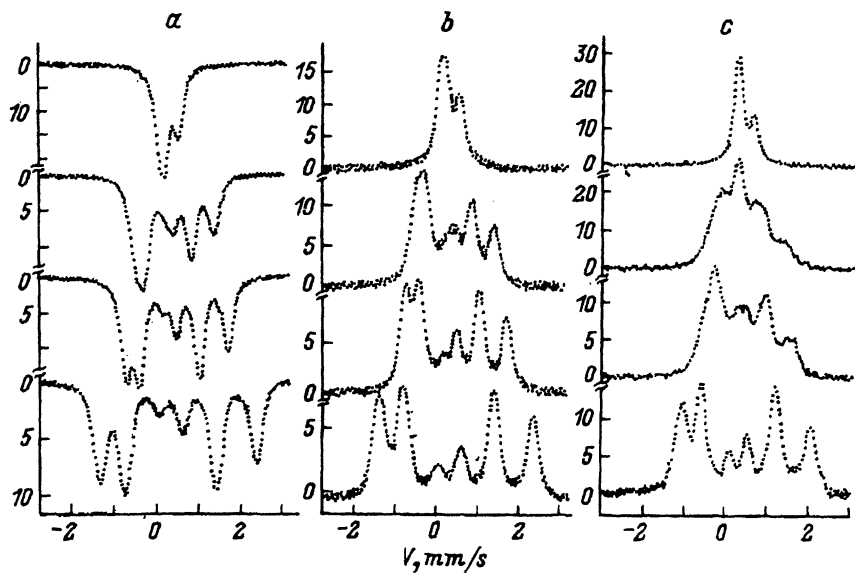


Рис. 2. Мессбауэровские спектры FeVO_3 , полученные в области T_N при регистрации γ -квантов (а), рентгеновского излучения (б) и электронов (с) при температурах (снизу вверх) 346, 347.7, 348, 348.35 К (а,б) и 346.4, 347.25, 347.45, 348.35 К (с).

образуемых ионами железа, которые занимают два эквивалентных положения в октаэдрических позициях, и связанных антиферромагнитно (АФМ) в области температур ниже точки Нееля $T_N = 348$ К для объема кристалла. Симметрия кристалла (пространственная группа D_{3d}^6) допускает существование слабого ферромагнитного момента в базисной плоскости, перпендикулярной оси третьего порядка C_3 . Намагниченность подрешеток в FeVO_3 лежит в базисной плоскости [23,24]. Изучению фазового перехода при температуре Нееля посвящено много работ, в которых для макроскопических кристаллов FeVO_3 были определены критические индексы [25,26].

В настоящей работе для исследований использовались монокристаллические пластинки около 70μ , полученные методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Плоскости пластин совпадали с базисной плоскостью (111). Для исследований поверхности монокристаллы готовились двумя способами: 1) механической полировкой с использованием тонких полировальных порошков и легких травителей, 2) химической полировкой в смеси H_2PO_4 и H_2SO_4 в соотношении 1:1 при комнатной температуре в течение ~ 50 h. Следует отметить, что повторяемость результатов эксперимента наблюдалась только во втором случае.

Мессбауэровские спектры, полученные при регистрации гамма-квантов, рентгеновского излучения и электронов, приведены на рис. 2. Снятые в области температур ниже точки Нееля ТМ- и КРМ-спектры представляют собой один зеемановский секстиплет с хорошо разрешенными линиями. При температуре $T = 300$ К соотношение линий каждого зеемановского секстиплета равно 3:4:1:1:4:3. При нагревании

FeVO_3 через температуру Нееля трансформация ТМ-спектров происходит следующим образом. Расстояние между линиями зеемановского секстиплета постепенно уменьшается, а при T_N линии схлопываются в парамагнитный дублет. Процесс такой перестройки спектров хорошо виден на рис. 2. Спектры, на которых одновременно присутствуют зеемановские и парамагнитные линии, наблюдаются в очень узкой области температур вблизи T_N .

КЭМ-спектры, как видно из рис. 2, при температурах ниже $T = 347$ К аналогичны спектрам, полученным при регистрации гамма-квантов и рентгеновского излучения. При нагревании кристалла на КЭМ-спектрах на фоне зеемановского секстиплета появляется линия, по положению совпадающая с линией парамагнитной фазы. Интенсивность этой линии растет по мере повышения температуры, тогда как линии зеемановского секстиплета сближаются и их интенсивность уменьшается. При некоторой температуре $T < T_N$ зеемановские линии исчезают. Таким образом, на КЭМ-спектрах, снятых в области T_N , наблюдаются смешанные спектры, на которых сосуществуют линии, соответствующие магнитоупорядоченному и парамагнитному состояниям. По мере приближения к поверхности кристалла интенсивность парамагнитных линий растет, а интенсивность зеемановских линий уменьшается. Это ясно видно на КЭМ-спектрах, полученных из

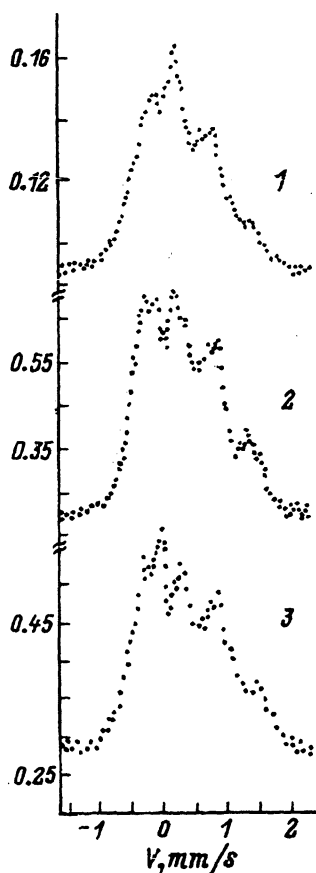


Рис. 3. Мессбауэровские спектры, полученные в области T_N при регистрации электронов из слоев от 0 до 50 нм (1), от 50 до 100 нм (2), от 150 до 200 нм (3) кристалла FeVO_3 , при $T = 347.35$ К.

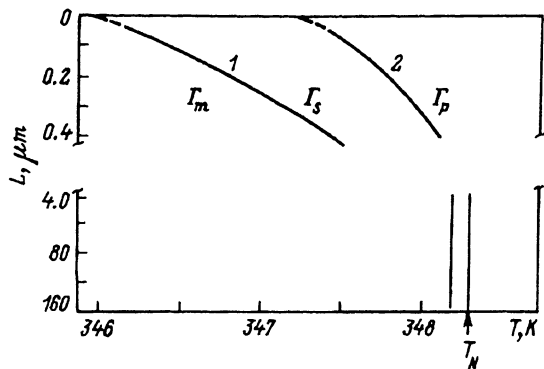


Рис. 4. Фазовая диаграмма в области T_N .
1 — $T_s(L)$, 2 — $T_N(L)$.

слоев толщиной 50 nm, расположенных на различной глубине от поверхности кристалла (рис. 3).

Анализ экспериментальных спектров, полученных при регистрации излучений, вылетающих из слоев находящихся на глубине L от поверхности, показал, что спектры можно разделить на три группы, соответствующие температурным областям: 1) $T \leq T_s(L)$, 2) $T \geq T_N(L)$, 3) $T_s(L) < T < T_N(L)$. Фазовая диаграмма приведена на рис. 4.

Спектры первой области ($T \leq T_s(L)$) представляют собой один зеемановский секстиплет с хорошо разрешенными линиями. Ширины всех линий секстиплета близки к естественным, т.е. кристалл находится в магнитоупорядоченном состоянии Γ_m (рис. 4).

Во второй области ($T \geq T_N(L)$) экспериментальные спектры представляют собой один квадрупольный дублет. Это означает, что исследуемые слои или объем кристалла в данной области температур находятся в парамагнитном состоянии Γ_p . Линий, соответствующих сверхтонкому зеемановскому расщеплению, в этой фазе не наблюдается.

На экспериментальных спектрах области $T_s(L) < T < T_N(L)$ (рис. 2) разрешения отдельных линий зеемановского секстиплета не наблюдается. На фоне такого зеемановского спектра появляются линии, напоминающие парамагнитный дублет фазы Γ_p . Обозначим эту фазу Γ_s и назовем такие спектры смешанными. При повышении температуры от $T_s(L)$ до $T_N(L)$ интенсивности внешних линий зеемановских секстиплетов уменьшаются, и при $T_N(L)$ эти линии исчезают. Интенсивности внутренних линий секстиплета растут по мере повышения температуры от $T_s(L)$ до $T_N(L)$.

Из экспериментальных спектров была получена фазовая диаграмма областей Γ_m , Γ_s и Γ_p (рис. 4). Границы этих областей определялись следующим образом. Положение линии $T_s(L)$ было найдено экстраполяцией к нулю температурных зависимостей интенсивностей внутренних (аналогичных парамагнитным) линий экспериментальных спектров. Фазовая граница $T_N(L)$ определялась следующими способами, используемыми в мессбуаэровской спектроскопии для установления температуры Нееля.

1) Из экспериментальных спектров, снятых в области фазового перехода, определяли спектр, на котором отсутствуют линии зеемановского расщепления и наблюдаются только квадрупольные линии пара-

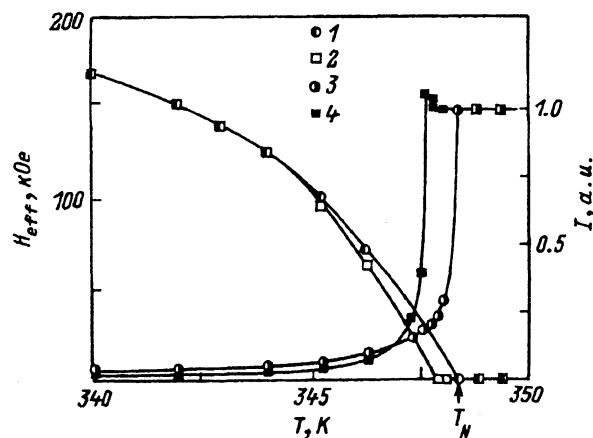


Рис. 5. Зависимости от температуры эффективных магнитных полей (1,2) и количества зарегистрированных импульсов при «нулевой» скорости (3,4), полученные из ТМ- и КЭМ-спектров соответственно. Величины, полученные из КРМ- и ТМ-спектров совпадают.

магнитной фазы. Значение температуры, при которой исчезают зеемановские линии, принимали за точку Нееля.

2) По методу температурного сканирования определяли зависимость от температуры количества квантов, зарегистрированных детектором (рис. 5). Источник γ -излучения при этом неподвижен или движется с постоянной скоростью. Как видно из рис. 5, при приближении к $T_N(L)$ со стороны низких температур количество квантов, зарегистрированных детектором, увеличивается. В точке $T_N(L)$ кривая достигает насыщения, и при дальнейшем повышении температуры количество регистрируемых квантов не изменяется.

Все способы дали одинаковые значения $T_N(L)$. Из фазовой диаграммы (рис. 4) видно, что область температур, в которой наблюдаются смешанные спектры, увеличивается по мере приближения к поверхности.

Из экспериментальных спектров были определены параметры сверхтонкого взаимодействия. Температурные зависимости эффективных магнитных полей, полученные из ТМ- и КЭМ-спектров, т.е. для объема и поверхностного слоя толщиной 200 nm FeVO_3 соответственно, показаны на рис. 5. Как видно из этого рисунка, эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа, находящихся на поверхности кристалла, уменьшаются с повышением температуры быстрее, чем поля на ядрах ионов железа, находящихся в объеме кристалла. Для проверки воспроизводимости результатов по температуре спектры снимались неоднократно и в разных последовательностях по температурной шкале. Анализ данных показал повторяемость полученных результатов.

3. Анализ результатов эксперимента

Как видно из фазовой диаграммы (рис. 4), парамагнитное состояние от магнитоупорядоченного разделяется областью Γ_s . По мере приближения к поверхности кристалла эта область расширяется, причем расширение происходит в сторону низких температур. Анализ спектров (рис. 2) показал, что при повышении температуры процесс схлопывания зеемановских секстиплетов на КЭМ-спектрах сопровождается появлением на фоне зеемановского секстиплета линий парамагнитной фазы.

В настоящее время известно большое число экспериментальных работ по мессбауэровским исследованиям магнетиков в области точек Нееля или Кюри. На мессбауэровских спектрах, полученных в области температур ниже точки магнитного упорядочения на фоне линий зеemannовского расщепления с уширенными внешними линиями, наблюдается появление узких внутренних линий, интенсивность которых растет по мере приближения к T_N . Подобные эффекты наблюдаются в ультрамалых частицах за счет явлений суперпарамагнетизма. В этом случае вследствие уменьшения размера частицы величина обменного взаимодействия понижается и становится сравнимой с тепловой энергией возбуждения спинов. Возрастание тепловых флуктуаций приводит к уменьшению времени релаксации спиновых магнитных моментов τ_s до величин, сравнимых с временем ларморовской прецессии ядер, отвечающих за наблюдаемую в мессбауэровской спектроскопии сверхтонкую структуру спектра.

В случае массивных магнетиков аналогичные явления наблюдаются вблизи точек Кюри или Нееля. Причинами появления таких спектров являются 1) некоторые неоднородности (распределение температур или полей) и 2) релаксация спиновых магнитных моментов с временами, сравнимыми с периодом ларморовской прецессии мессбауэровского ядра τ_L .

В первом случае в твердых растворах из-за флуктуации статистического распределения ионов или из-за образования микронеоднородностей температура магнитного упорядочения в различных точках образца может быть разной. Это является причиной сосуществования в некоторой области вблизи температуры перехода парамагнитной и магнитоупорядоченной фаз. Объем магнетика можно представить разбитым на ряд микроскопических областей, подобных суперпарамагнитным частицам, в каждой из которых магнитный момент флуктуирует как целое. Эти эффекты наблюдаются в объемных материалах в узкой области температур вблизи точки Нееля и зависят от технологии приготвления образца.

Эффекты критического суперпарамагнетизма вследствие примесей и дефектов маловероятны в исследуемых кристаллах FeVO_3 , и такая интерпретация опровергается по следующим причинам: 1) вид экспериментальных спектров, полученных в области температуры Нееля после того, как был снят поверхностный слой толщиной 1–3 μ травлением в кислоте, не изменялся; 2) область наблюдения смешанных спектров зависит от степени удаления от поверхности кристалла; 3) не обнаружено различий при исследованиях кристаллов, синтезированных в разных лабораториях.

Таким образом, наиболее приемлемым объяснением наблюдаемых в FeVO_3 в области T_N мессбауэровских спектров является следующее. Обсуждаемые спектры получены с регистрацией вторичных электронов, возникающих из слоев толщиной ~ 50 нм. По-видимому, в области точки Нееля поверхностный слой кристалла FeVO_3 можно разделить на ряд тонких слоев, каждый из которых имеет свою температуру перехода в парамагнитное состояние $T_N(L)$. Величина $T_N(L)$ зависит от глубины L расположения слоя от поверхности. Из экспериментальных спектров ясно видно, что эти слои имеют различные температуры перехода $T_N(L)$ в парамагнитное состояние, зависящие от глубины расположения этого слоя от поверхности L . Очевидно, такая толщина

слишком велика, чтобы говорить об одном значении $T_N(L)$ для этого слоя. Этот слой можно представить в виде ряда более тонких слоев, температура перехода в парамагнитное состояние в которых $T_N(L)$ понижается по мере приближения к поверхности. Следовательно, экспериментальные мессбауэровские спектры представляют собой суперпозицию спектров из тонких слоев, имеющих температуры упорядочения, зависящие от глубины расположения слоя L . Вклад линий фазы Γ_p возникает из верхних слоев поверхности кристалла, находящихся в парамагнитной фазе. Это доказывают спектры (рис. 3), полученные при регистрации вторичных электронов из слоев, расположенных на различной глубине от поверхности кристалла. Видно, что по мере приближения к поверхности кристалла доля парамагнитной фазы растет.

Следовательно, основная причина появления спектров, наблюдаемых в поверхностных слоях FeVO_3 в области T_N , — это понижение температуры магнитного упорядочения при приближении к поверхности. По-видимому, отсутствие некоторых магнитных связей ионов железа, расположенных на поверхности кристалла, приводит к ослаблению обменного взаимодействия этих ионов, что в свою очередь может являться причиной понижения температуры упорядочения на поверхности. При повышении температуры такой процесс обрыва магнитных связей распространяется в глубь кристалла, потому что в парамагнитном состоянии переходят сначала верхние слои.

На основании экспериментальных результатов процесс перехода макроскопического кристалла в парамагнитное состояние можно описать следующим образом. При нагревании массивного образца FeVO_3 на поверхности кристалла возникает парамагнитное состояние, причем при температурах ниже T_N для объема кристалла. При дальнейшем повышении температуры образца парамагнитная фаза распространяется в глубь кристалла. Далее, при температуре Нееля, тепловая энергия разрушает магнитное упорядочение одновременно во всем оставшемся массиве кристалла. Изменение температуры перехода $T_N(L)$ происходит в пределах поверхностного слоя некоторой «критической» толщины. В слоях, находящихся от поверхности глубже, чем «критическая» толщина, переход в парамагнитное состояние происходит при температуре, соответствующей T_N для объема кристалла. В области температур от $T_N(L)$ до T_N в кристалле наблюдается состояние, когда в объеме вещество находится в магнитоупорядоченном состоянии, тогда как поверхность образца парамагнитна.

Список литературы

- [1] Каганов М.И. // Сб. «Магнитные свойства кристаллических и аморфных сред». Новосибирск: Наука, 1989. С. 135.
- [2] Gradmann U. // JMMM. 1991. V. 100. P. 481–496.
- [3] Каганов М.И. // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 3. С. 1190–1200.
- [4] Mills D. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 11. P. 3887–3895.
- [5] Каганов М.И., Карпинская Н.С. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 6. С. 2143–2157.
- [6] Rau G. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2714.
- [7] Weller D., Alvarado S.F., Gudar W., Schroder K., Kampagna M. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 1555.
- [8] Rau C. // Appl. Phys. 1989. V. A49. P. 579.
- [9] Przybylski M., Gradmann U. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 1152.
- [10] Neel L. // J. Phys. Radium. 1954. V. 15. P. 225.
- [11] Gradmann U., Muller J. // Phys. Stat. Sol. 1968. V. 27. P. 313.

- [12] Goldanskii V.I., Suzdalev I.P. // Proc. Internat. Conf. on Applic. Mossbauer Effect-1969. Hungary, 1971. P. 269-275.
- [13] Walker J.C., Droste R., Stern G., Tyson J. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. P. 2500.
- [14] Ochi A., Watanabe K., Kiyama M., Shinjo T., Bando Y., Takada T. // J. Phys. Soc. Japan. 1981. V. 50. N 9. P. 2777-2778.
- [15] McGrath R.D., Mirzababayev R.M., Walker J.C. // Phys. Lett. A. 1978. V. 67. N 2. P. 149-150.
- [16] Коваленко П.П., Лабушкин В.Г., Саркисов Э.Р., Толпекин И.Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 593-596.
- [17] Kamzin A.S., Rusakov V.P., Grigor'ev L.A. Physics of Transition Metals. International Conf. USSR. 1988. Proceed. Pt. 2. P. 271-275; Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 16. С. 38-41.
- [18] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 15. С. 48; Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. № 9. С. 538-542.
- [19] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. № 9. С. 543-547; ЖЭТФ. 1993. Т. 104. № 10. С. 3489-3511.
- [20] Чумаков А.И., Смирнов Г.В. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. № 5. С. 1819-1823.
- [21] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. № 8. С. 50-54.
- [22] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // ПТЭ. 1993. № 1. С. 80-85.
- [23] Eibschutz M., Lines M.E. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N 11. P. 4907-4915.
- [24] Петров М.П., Смоленский Г.А., Паугурт А.П., Кижаев С.А., Чижов М.К. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 7. С. 109-111.
- [25] Wilson D.M., Broersma S. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. N 5. P. 1977-1982.
- [26] Иршинский А.Л., Ожогин В.П., Черепанов В.М., Якимов С.С. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 3. С. 1111-1122.

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

Поступило в Редакцию
13 сентября 1993 г.