

УДК 537.622 : 539.211

© 1990

**МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ
И ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ Fe_3VO_6
В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР**

A. С. Камзин, Л. А. Григорьев

Методами мессбауэровской спектроскопии исследованы магнитные свойства поверхностного, приповерхностного слоев и объема антиферромагнитного кристалла Fe_3VO_6 . Обнаружено, что в исследуемых слоях и объеме кристалла температуры магнитного упорядочения и температурные зависимости эффективных магнитных полей различны.

Изучение свойств поверхностного слоя и сравнение их со свойствами объема материала актуальны в связи с требованиями тонкопленочной микроэлектроники. С другой стороны, процессы, происходящие в поверхностных слоях при фазовых переходах, представляют фундаментальный интерес.

Для изучения свойств материалов широко применяется ядерная гамма-резонансная спектроскопия (ЯГРС) в геометрии пропускания гамма-квантов через образец. Методом ЯГРС исследуются объемные свойства материалов. Мессбауэровская спектроскопия (МС) с регистрацией в геометрии обратного рассеяния конверсионных электронов (КЭМС) или рентгеновского характеристического излучения (РМС) позволяет изучать поверхностные слои до 3000 Å или 12 мкм соответственно, причем 65 % регистрируемых электронов конверсии вылетает из первых 600 Å, а 78 % рентгеновского излучения — из первых 5 мкм [1]. Таким образом, МС позволяет изучать поверхностные и объемные свойства кристалла в комплексе [2, 3]. В данной работе представлены результаты таких исследований магнитных свойств кристалла Fe_3VO_6 в критической области.

Соединение Fe_3VO_6 имеет орторомбическую структуру, пр. гр. P_{mna} . Ниже температуры Нееля ($T_N=507.7$ К) Fe_3VO_6 — антиферромагнетик со слабым ферромагнитным моментом. При $T_R=415$ К в кристалле наблюдается спин-переориентационный фазовый переход. Критическое поведение Fe_3VO_6 в объеме материала изучалось в [4–7].

Для измерений эффекта Мессбауэра мы использовали монокристаллы в виде пластинок толщиной ~150 мкм, выращенных методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Пучок гамма-квантов был направлен параллельно кристаллографической оси [100]. Экспериментальные мессбауэровские спектры получены с использованием детектора [8], позволяющего одновременно регистрировать электроны конверсии и рентгеновское характеристическое излучение в области температур от 100 до 750 К. Температура на образце поддерживалась с точностью $\pm 0.1^\circ$, перепад ее по кристаллу не превышал 0.2° . Измерения проводились на пластинках, не подвергнутых обработке, а также на пластинках, поверхность которых полировалась с использованием тонких полировальных порошков и легких травителей.

На рис. 1 приведены ЯГР (a) и КЭМ (б) спектры Fe_3VO_6 . Анализ показал, что при температурах ниже 506, 495 и 475 К ЯГР, РМ и КЭМ спектры

соответственно представляют собой хорошо разрешенные линии двух зеемановских спектров, соответствующих неэквивалентным положениям ионов железа в $8d$ и $4s$. При температурах, близких к указанным, появляются вторые и пятые линии зеемановского секстета ионов железа в $4s$ положениях, как это наблюдалось в [5] при ЯГР исследований.

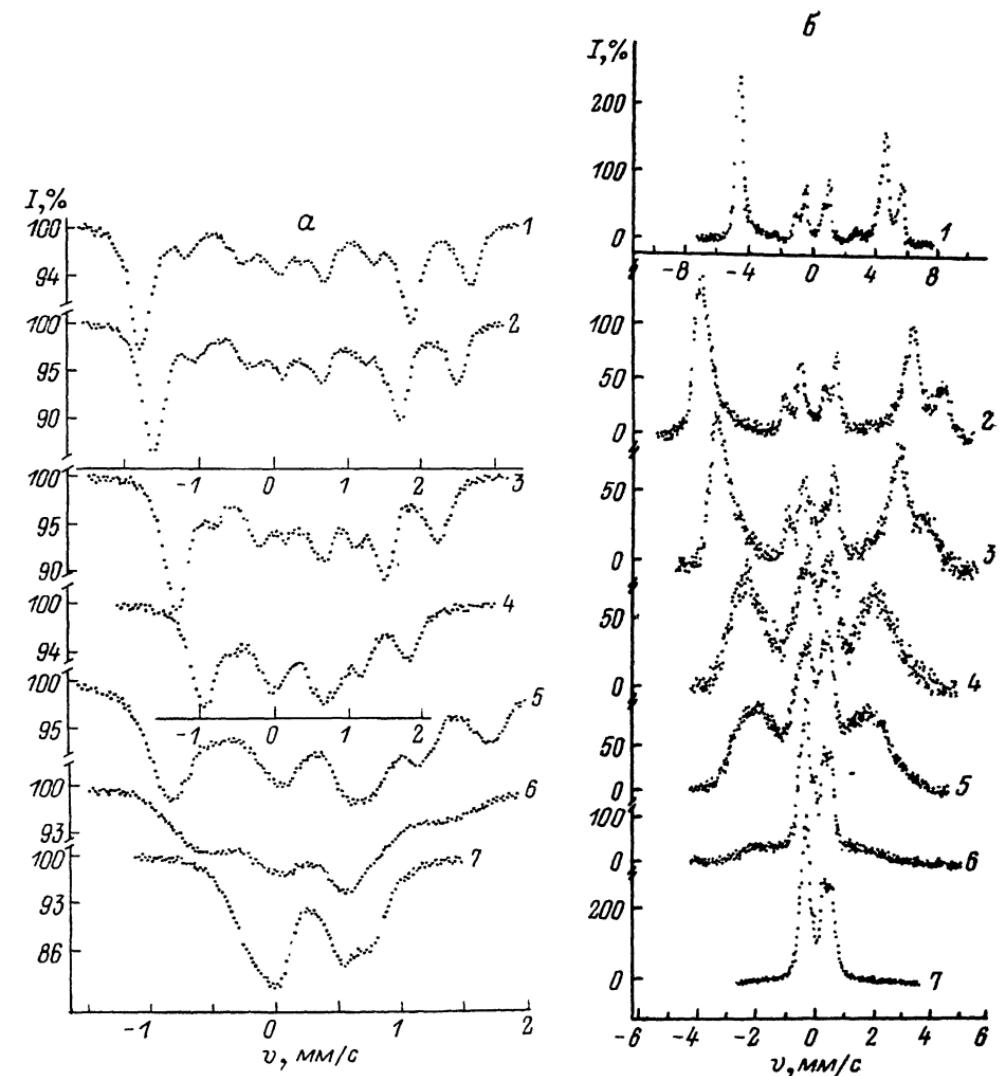


Рис. 1. ЯГР (а) и КЭМ (б) спектры Fe_3VO_6 при различных температурах.

а: 1 — 504, 2 — 505, 3 — 506, 4 — 507, 5 — 507.2, 6 — 507.4, 7 — 508; б: 1 — 430, 2 — 464, 3 — 473, 4 — 485, 5 — 487, 6 — 490, 7 — 495 К.

ЯГР спектры, полученные в области температур выше $T_N = 507.7$ К (рис. 1, а), состоят из линий парамагнитных дублетов, указывая на то, что вещество находится в парамагнитном состоянии. Аналогичные спектры при регистрации электронов конверсии наблюдаются при температурах выше 495 К (рис. 1, б), а в случае РМС — в области выше 504 К.

На спектрах, полученных в области температур от 507 К до T_N методом ЯГРС, 495—504 К методом РМС и 475—495 К при КЭМ измерениях, наблюдаются линии и зеемановских секстетов, и парамагнитных дублетов. Аналогичные спектры в области 499 К — T_N наблюдали в [9] на мессбауэровских дифракционных спектрах Fe_3VO_6 .

Полученные из экспериментальных спектров температурные зависимости эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа, расположенных в поверхностных слоях и в объеме кристалла, приведены на рис. 2.

Температура перехода в парамагнитное состояние T_N определялась двумя способами. Первый способ основан на том, что в точке перехода зеемановское расщепление линий исчезает ($H_{\text{эфф}} = 0$), остается только парамагнитный дублет и суммарная ширина линий спектра становится минимальной. Полученные значения показаны на рис. 2 при $H_{\text{эфф}} = 0$. Величина ошибки не превышает размеров точки. В другом способе регистрируется излучение при неподвижном источнике гамма-квантов. При нагревании образца в области T_N резонансное поглощение увеличивается, а в парамагнитном состоянии переходит в насыщение (рис. 2). В случае Fe_2BO_6 при ЯГР измерениях этот способ достаточно точен, тогда как при КЭМС вклад парамагнитной фазы при $T < T_N$ значительно снижает точность определения T_N .

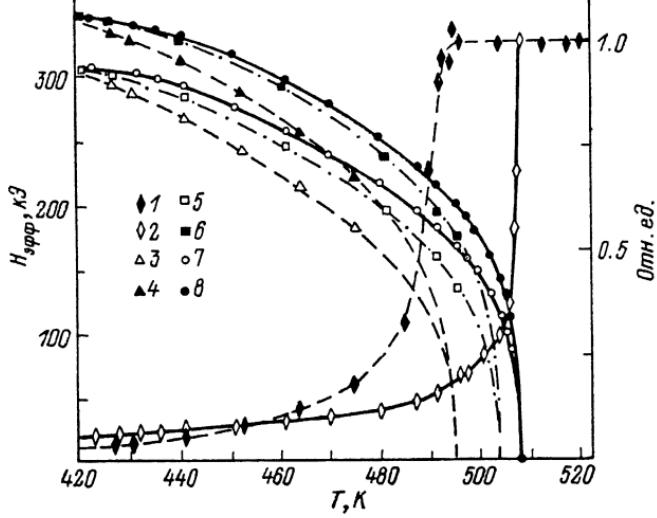


Рис. 2. Температурные зависимости вероятности поглощения в поверхностном слое (1) и в объеме (2), а также эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа, занимающих $8d$ и $4c$ положения в поверхностном слое (3, 4), слое $\sim 8-12 \text{ мкм}$ (5, 6) и объеме (7, 8).

В результате исследований обнаружено, что температура магнитного упорядочения в поверхностном слое толщиной 3000 \AA ниже, чем в объеме кристалла, на $\sim 13^\circ$. По мере приближения к поверхности область, в которой наблюдается существование зеемановских и парамагнитных спектров, расширяется, а T_N понижается. Это объясняется отличием обменных взаимодействий в объеме и поверхности кристалла. Кроме того, вблизи точки фазового перехода энергия тепловых возбуждений становится сравнимой по величине с энергией обменных взаимодействий, вследствие чего возникают флуктуации величин и направлений спинов, приводящих к релаксационному виду спектра, т. е. одновременному присутствию магнитных и парамагнитных компонент. По мере приближения к поверхности температура, при которой наблюдается такое состояние, понижается. Понижения T_N в [9] не обнаружили потому, что метод мессбаузерской дифракции в геометрии Брэгга исследует более толстые поверхностные слои, чем РМС.

Список литературы

- [1] Swanson K. R., Spijkerman J. J. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 7. P. 3155—3158.
- [2] Камзин А. С., Русаков В. П. // Тр. МГУ. 1988. С. 88—91.
- [3] Камзин А. С., Русаков В. П., Григорьев Л. А. // Тез. докл. Междунар. конф. «Физика переходных металлов». Киев, 1988. С. 1—11.
- [4] Voigt C., Roos W. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1976. V. 9. N 17. P. L469—L 472.
- [5] Камзин А. С., Боков В. А. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 7. С. 2030—2032.

- [6] Камзин А. С., Боков В. А., Смоленский Г. А. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27. № 9. С. 507—510.
- [7] Иршинский А. Л., Черепанов В. М. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 4. С. 1412—1420.
- [8] Камзин А. С., Григорьев Л. А. // ПТЭ. 1990. № 2. С. 77—79.
- [9] Коваленко П. П., Лабушкин В. Г., Саркисов Э. Р., Толпекин И. Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 593—596.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
7 февраля 1990 г.
В окончательной редакции
13 апреля 1990 г.
