

©1994

**МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПЕРЕОРИЕНТАЦИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ МАКРОКРИСТАЛЛОВ
 Fe_3VO_6 , ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ga**

А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, С.А.Камзин

Изучены магнитные свойства поверхности и объема макроскопического кристалла Fe_3VO_6 , допированного ионами Ga (химическая формула $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$). Для исследований использован метод одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии. Обнаружено, что вне области спин-переориентационного фазового перехода (СПФП) ориентация магнитных моментов на поверхности $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ отличается от ориентации магнитных моментов в объеме. Показано, что переориентация магнитных моментов в объеме $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ происходит скачком и сопровождается плавной переориентацией моментов, расположенных на поверхности кристалла. Центры областей СПФП на поверхности и в объеме $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ совпадают. Показано, что в объеме $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$, как и в Fe_3VO_6 , имеет место фазовый переход первого рода с образованием промежуточного состояния, в котором сосуществуют низко- и высокотемпературные фазы.

Таким образом, при допировании Fe_3VO_6 диамагнитными ионами Ga (при данной концентрации Ga) температурная область СПФП в объеме кристалла понижается и расширяется. Введение Ga приводит к замещению ионов железа, расположенных на поверхности образца, диамагнитными ионами и, следовательно, к дополнительному уменьшению количества магнитных соседей и понижению энергии обменного взаимодействия (поверхностной энергии) этих ионов. При данной концентрации диамагнитного допирования изменений в механизме поверхностного СПФП не обнаружено. Однако плавная переориентация магнитных моментов в $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ происходит в более глубоких (чем в Fe_3VO_6) поверхностных слоях (несколько микрон и несколько тысяч ангстрем соответственно).

Теоретические и экспериментальные исследования поверхности были проведены в основном на примере тонких и сверхтонких пленок или мелкодисперсных порошков. В работах изучалась область фазового перехода типа порядок-беспорядок (в точке Кюри или Нелля) [1-5]. Публикаций по исследованиям магнитной структуры или спин-переориентационных фазовых переходов (СПФП) на поверхности образца значительно меньше.

Для понимания поверхностных явлений, установления связей эффектов на поверхности и в объеме материала необходимы исследования поверхности макроскопических кристаллов, а также профилей изменения свойств (послойный анализ) поверхностного слоя. Особенно интересны явления, наблюдаемые на поверхности макрокристаллов при фазовых переходах в их объеме [1,6-8].

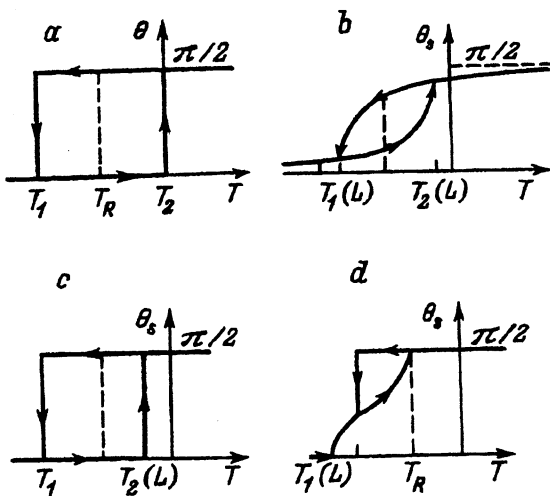


Рис. 1. Теоретические [8] зависимости угла θ от температуры при СПФП первого рода в объеме (а) и на поверхности кристалла (b-d).

$\varphi \neq 0, \pi/2$ (b); $\varphi = 0, \pi/2$, мера поверхностной энергии $\sigma < 1$ (c); $\varphi = 0, \pi/2, \sigma > 1$ (d).

Переориентационные переходы в объеме описываются введением эффективной константы анизотропии k_1 , меняющей знак при изменении температуры [9]. Энергия анизотропии записывается в виде

$$\Phi(\theta) = -k_1 \sin^2 \theta - k_2 \sin^4 \theta + C(\nabla\theta)^2. \quad (1)$$

Здесь $k_1 = k_2(\tau)$, $\tau = (T - T_R)/T_R$ (T_R — температура перехода в объеме), $C \sim (T_c/\mu M_0)a^2$ — константа неоднородного обменного взаимодействия (a — межатомное расстояние, M_0 — магнитный момент в насыщении, μ — магнетон Бора, T_c — температура Кюри), k_2 — вторая константа анизотропии ($|k_2| \ll |k_1|$ вдали от $T = T_R$), θ — угол между магнитным моментом и одной из осей кристалла (параметр порядка). Характер перехода в объеме определяется знаком k_2 : при $k_2 > 0$ переход из состояния $\theta = 0$ в состояние с $\theta = \pi/2$ осуществляется скачком как переход первого рода при $T = T_R$, где T_R определяется условием равенства термодинамических потенциалов обеих фаз, т.е. уравнением $k_1(\tau) - k_2 = 0$. Температуры T_1 и T_2 определяются уравнениями $k_1(\tau_2) = 0$ и $k_1(\tau_1) + 2k_2 = 0$, т.е. фаза с $\theta = 0$ теряет лабильность при $k_1 = 0$ или при $T = T_2$, а фаза с $\theta = \pi/2$ — при $k_1 = -2k_2$ или при $T = T_1$. Зависимость угла θ от температуры для такого случая показана на рис. 1,а.

Теоретически исследования процессов на поверхности при фазовом переходе в парамагнитное состояние в объеме кристалла были впервые осуществлены в [6,7]. Каганов с соавтором [6] для описания поверхностных явлений с использованием феноменологического подхода, восходящего к методу Гинзбурга-Ландау в теории сверхпроводимости, ввел понятие поверхностной энергии. Для случая СПФП на поверхности макрокристаллов, если магнитный момент и на поверхности, и в глубине параллелен плоскости поверхности образца, поверхностная энергия была представлена в виде [8]

$$f_s = k_s \sin^2(\theta_s - \varphi), \quad (2)$$

где k_s — поверхностная константа анизотропии, θ_s — значение угла θ на поверхности образца, угол φ задает направление оси легкого намагничивания на поверхности при $k_s > 0$.

Таким образом, дополнительно к углу θ , определяющему ориентацию магнитных моментов в объеме, Каганов [8] ввел новый параметр φ , задающий направление оси легкого намагничивания на поверхности кристалла [8]. Далее он предположил, что в поверхностном слое может изменяться не только величина константы анизотропии, но и направление осей легкого и трудного намагничивания.

Исходя из этих предположений, в [8] были исследованы механизмы протекания СПФП на поверхности для случаев, когда в объеме кристалла наблюдается фазовый переход первого (спиновые моменты меняют свою ориентацию скачком) или второго (спины переориентируются плавно) рода в зависимости от того, как направлена легкая ось на поверхности кристалла, т.е. от параметра φ .

В объеме кристалла Fe_3VO_6 имеет место СПФП первого рода. Рассмотрим результаты, полученные в [8] для такого случая. При $\varphi \neq 0$ или $\pi/2$, как показано в [8], во-первых, значение угла θ_s на поверхности образца всегда отлично от 0 и $\pi/2$; во-вторых, петля гистерезиса для θ_s уже, чем в глубине образца (рис. 1, б). В случае, когда $\varphi = \pi/2$ (или $\varphi = 0$), как показывают расчеты [8], невыгодное с точки зрения поверхностной энергии состояние с $\theta_s = 0$ при $\varphi = \pi/2$ может терять устойчивость раньше, чем сравниваются потенциалы фаз с $\theta_s = 0$ и $\theta_s = \pi/2$ (рис. 1, б). Переориентация на поверхности начинается с фазового перехода второго рода в точке $k_{1c} = -k_2\sigma^2$ или $T = T_1(L)$ (σ — мера поверхностной энергии), где зарождается промежуточное состояние на поверхности. Переход из него в фазу с $\theta_s = \pi/2$ — это всегда переход первого рода, но он может сопровождаться скачком θ_s или происходить непрерывно (рис. 1, д).

Результаты, полученные в [8], позволили исследовать ориентационные переходы в пластинках [10], а также поверхностные СПФП в ферромагнетике, индуцированные магнитным полем [11]. В [10] показано, что при фазовом переходе первого рода в объеме в случае $\varphi \neq 0$ (или $\pi/2$) петля температурного гистерезиса в пластине критической толщины схлопывается. При $\varphi = \pi/2$ переориентация магнитных моментов в пластине может осуществляться путем двух фазовых переходов второго рода. В [11] получены диаграммы переориентации магнитного момента для разных направлений внешнего поля и обнаружено, что в достаточно тонких пластинах петля гистерезиса внутри промежуточной фазы наблюдается при любом значении поверхностной энергии. При определенной величине поверхностной энергии СПФП в пластине толщиной меньше критической осуществляется как один фазовый переход первого рода, т.е. ситуация противоположна наблюдающейся в неограниченном образце.

Таким образом, теоретические исследования показали, что СПФП в объеме кристалла должен сопровождаться переориентацией магнитных моментов на поверхности. Форма температурной петли гистерезиса должна отличаться от объемной (должна сузиться), причем это изменение не зависит от размеров образца. При определенных усло-

виях СПФП первого рода в объеме кристалла сопровождается поверхностным фазовым переходом второго рода. Смещения по температуре области СПФП на поверхности кристалла по сравнению с областью переориентации в объеме не наблюдается.

В экспериментальных исследованиях поверхностного магнетизма, впервые проведенных в [12,13], был сделан вывод о выходе вектора антиферромагнетизма в поверхностном слое $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из базисной плоскости на гранях (100) и (111) в области температур выше точки Морина. В ErFeO_3 [14] и TbFeO_3 [15] обнаружено существенное повышение температуры (до 40°) начала переориентации спинов на поверхности по сравнению с объемом. Переориентация типа $G_x F_z \longleftrightarrow G_z F_x$ в объеме TbFeO_3 превращается в поверхностном слое в переход типа Морина $G_x F_z \longleftrightarrow G_y$ [15]. На поверхности кристаллов TbFeO_3 [15], FeVO_3 [16,17] был обнаружен переходный слой, в котором происходит изменение магнитных свойств.

Для исследований ориентационных переходов широко используется мессбауэровская спектроскопия, позволяющая определить ориентацию магнитных моментов каждой неэквивалентной подрешетки. Так, в [18] было показано, что температуры СПФП на поверхности и в объеме $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ совпадают в пределах ошибки измерений ($\pm 5\text{ K}$), тогда как в [19] обнаружили, что переориентационный переход в поверхностном слое смещается по сравнению с объемным на несколько градусов в сторону высоких температур.

Исследования свойств поверхности и объема макроскопического кристалла Fe_3VO_6 проведены в [20-22] методом одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии, впервые предложенным и использованным в [20]. В результате было показано, что центр области температур СПФП в поверхностном слое совпадает с центром области переориентации в объеме кристалла. При приближении к поверхности кристалла [23,24] ориентационный переход первого рода превращается в фазовый переход второго рода, и происходит это в пределах слоя толщиной несколько тысяч ангстрем. Полученные данные хорошо совпадали с выводами теоретических исследований [8].

Таким образом, экспериментальных исследований поверхностных явлений при СПФП насчитывается единицы, результаты их противоречивы и зачастую не совпадают с выводами теоретических исследований. Причины изменения механизма переориентации спинов на поверхности по сравнению с объемом далеки от понимания.

В настоящей работе были проведены исследования влияния количества и типа (магнитный или диамагнитный) соседей у магнитных ионов как на магнитную структуру поверхности, так и на механизм переориентации магнитных моментов. Объектом исследований были монокристаллы Fe_3VO_6 , часть ионов железа в которых замещена диамагнитными ионами Ga.

1. Объект и метод исследований

Первыми сообщениями о синтезе и исследованиях кристаллов Fe_3VO_6 с замещением ионов железа как одним типом ионов Ga, Al, Si или Co, так и сочетаниями ионов Co и Ti или Zn и Ni были работы

[²⁵⁻²⁷]. При замещении ионами Ga наблюдалось понижение температур Нееля и СПФП [²⁵]. Если замещать ионы железа сочетанием ионов кобальта и титана, то температура переориентации спинов понижается до 0 К при концентрации атомов Co и Ti 6 at.% [^{26,27}]. При дальнейшем повышении количества ионов кобальта и титана образуется антиферромагнитная фаза, имеющая спиновую конфигурацию G_y , и ориентационный переход $F_x G_z \longleftrightarrow F_z G_x$ превращается в переход типа Морина $F_z G_x \longleftrightarrow G_y$, при котором слабый ферромагнитный момент исчезает. При последующем увеличении содержания ионов Co и Ti температура фазового перехода $F_z G_x \longleftrightarrow G_y$ возрастает до 259 К при 36 at.% [^{26,27}].

Эксперименты, описанные в настоящей работе, проведены на монокристаллах $Fe_{3-x}Ga_xVO_6$, выращенных методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Условия синтеза описаны в [²⁵⁻²⁸]. Для получения необходимой концентрации ионов Ga использована зависимость содержания этого элемента в соединении от состава шихты, приведенная в [²⁵]. Рентгеновский микроанализ подтвердил, что полученные кристаллы имеют химическую формулу $Fe_{2.75}Ga_{0.25}VO_6$. Рентгеновские исследования показали, что синтезированное соединение имеет орторомбическую кристаллическую структуру; пространственная группа $R\bar{3}m$.

Для исследований использовались монокристаллические пластинки толщиной около 120 μ , поверхность которых обрабатывалась химическим травлением в смеси кислот H_3PO_4 и H_2SO_4 в соотношении 1:1 при комнатной температуре в течение ~ 50 h. Эксперименты [^{23,24}] показали, что повторяемость результатов при изучении поверхности кристаллов семейства боратов наблюдается только в случае применения такого способа обработки образцов. Кристаллографическая ось a направлена перпендикулярно плоскости пластинки.

Свойства поверхности и объема кристалла изучались методом одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии, впервые предложенным и использованным авторами в [²⁰]. Мессбауэровские спектры получены с помощью автоматизированной системы, позволяющей регистрировать информацию по пяти независимым каналам одновременно [^{29,30}]. Схема установки показана на рис. 2. Основой системы является универсальный детектор, одновременно регистрирующий гамма-кванты, рентгеновское характеристическое излучение и вторичные (конверсионные и Оже) электроны счетчиками G , X и E соответственно. Кроме того, счетчик E осуществляет селекцию электронов по энергиям [^{31,32}]. Сигналы со счетчиков G , X и E по своим трактам усиления Y и дискриминации D поступают в соответствующие накопители H мессбауэровских спектров. Разработанная авторами методика позволяет изучать свойства поверхностного слоя толщиной около 50 nm, расположенного на любой глубине от поверхности в пределах 300 nm, а также объема массивного образца одновременно [^{30,32}].

Метод одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии существенно сокращает время, затрачиваемое на эксперимент. Однако главное преимущество этого метода в том, что информация из поверхностных слоев и объема кристалла извлекается одновременно при одних и тех же условиях, в которых находится исследуемый объект. Тем самым устраняются ошибки эксперимента,

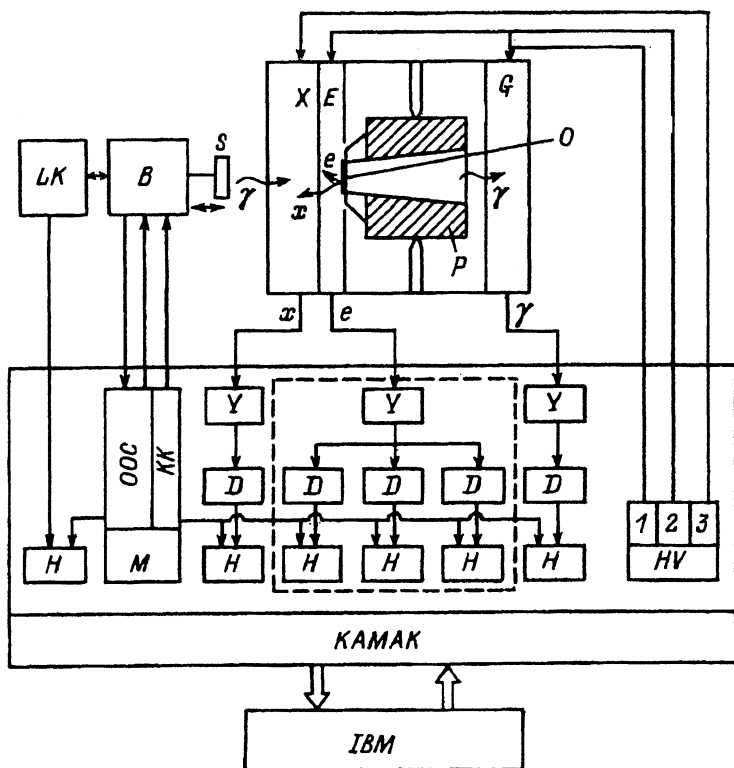


Рис. 2. Блок-схема установки для одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии.

G , X и E — детекторы гамма-квантов, рентгеновского характеристического излучения и вторичных электронов соответственно; S — источник гамма-квантов; O — образец; P — нагреватель; B — доплеровский модулятор; M — генератор движения; LK — лазерный калибратор скорости; Y — усилители; D — дискриминаторы; H — накопители; HV — блоки высокого напряжения; OOC — канал отрицательной обратной связи; KK — канал компьютерной коррекции.

возникающие при перестановке образца в случае использования отдельных способов изучения свойств поверхности и объема. Позже [33] метод исследований с использованием трех излучений одновременно был назван Simultaneous Triple Radiation Mossbauer Spectroscopy.

Источником гамма-излучения был Co^{57} в матрице Rh . Доплеровская модуляция источника осуществляется генератором M посредством вибратора B . Закон движения мессбауэровского источника имел треугольную форму. Линейность движения корректировалась по двум каналам: 1) обычная схема отрицательной обратной связи; 2) компьютерная коррекция, в которой разница между опорным и реальным сигналами движения обрабатывается на ЭВМ и подается в систему движения [29,30]. Такой способ коррекции почти на порядок по сравнению с известными улучшил линейность формы движения мессбауэровского источника.

Исследуемый образец O устанавливается на нагревателе P . Точность поддержания температуры лучше 0.2 К. Система управляется ЭВМ в диалоговом режиме.

2. Экспериментальные исследования СПФП на поверхности и в объеме антиферромагнитных монокристаллов Fe_3VO_6 , допированных ионами Ga

1. Особенности мессбауэровских исследований ориентационных переходов. Исследования фазовых переходов методом мессбауэровской спектроскопии описаны в ряде обзоров и монографий (например, [34–36]), тем не менее возможности этого метода при изучении ориентационных переходов используются не полностью. Кроме того, если переориентационный переход первого рода происходит в некоторой области температур, как например в Fe_3VO_6 [22] или $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, то появляются существенные особенности, которые могут привести экспериментатора к ошибочному выводу о типе фазового перехода.

Положение подуровней сверхтонкой структуры определяется отношением энергий магнитного и электрического взаимодействий, симметрией градиента электрического поля (ГЭП) и в общем случае направлением внутреннего магнитного поля относительно осей тензора ГЭП. В случае, когда энергия магнитного взаимодействия значительно больше электрического, положения подуровней и, следовательно, позиции линий мессбауэровского спектра зависят от угла θ между главной осью симметрии V_{zz} аксиально-симметричного тензора ГЭП и направлением эффективного магнитного поля H_{eff} на ядре Fe^{57} , коллинеарного магнитному моменту иона железа. Если главная ось V_{zz} параллельна кристаллографической оси a , то положение подуровней и мессбауэровский спектр поликристаллического образца относятся к $\theta = \pi/2$ (рис. 3, *a*) и $\theta = 0$ (рис. 3, *b*).

Допустим, что при нагревании исследуемого образца переориентация магнитных моментов происходит от кристаллографической оси c

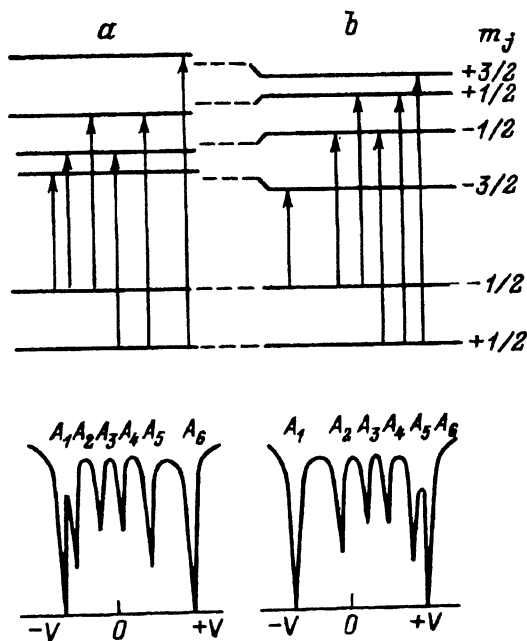


Рис. 3. Характерные случаи расположения энергетических уровней ядер Fe^{57} (верхний ряд) и соответствующие им мессбауэровские спектры поликристаллического образца (нижний ряд).

к оси a . Для экспериментов используется монокристаллическая пластинка с осью a , параллельной нормали к поверхности пластинки. Если пучок гамма-квантов направлен по нормали к поверхности, то отношение интенсивностей компонент зеemanовского секстиплета $A_1 : A_2 : A_3 : A_4 : A_5 : A_6$ зависит от угла между направлением распространения волнового вектора γ -квантов и магнитным моментом иона железа следующим образом:

$$3(1 + \cos^2 \theta) : 4 \sin^2 \theta : (1 + \cos^2 \theta) : (1 + \cos^2 \theta) : 4 \sin^2 \theta : 4(1 + \cos^2 \theta). \quad (3)$$

Из соотношения интенсивности второй (или пятой) линии секстиплета к интенсивности первой (или шестой)

$$A_{2,5}/A_{1,6} = 4 \sin^2 \theta / \{3(\cos^2 \theta + 1)\} \quad (4)$$

расчитывается величина угла θ .

При СПФП второго рода магнитные моменты плавно поворачиваются от оси c к оси a и, следовательно, плавно меняется угол θ . Поэтому подуровни из положений, изображенных на рис. 3, a , будут постепенно сдвигаться в положения, показанные на рис. 3, b . Это приводит к плавному изменению положений линий мессбауэровского спектра монокристаллического образца, трансформация которого показана на рис. 4, a, b соответственно. Из рис. 4 видно, что в этом случае экспериментальный спектр в любой точке области ориентационного перехода состоит из одного секстиплета. Градиент температуры на образце приведет к уширению спектральных линий. Интенсивности второй и пятой линий секстиплета при изменении угла θ от 90° до 0° (в области перехода) постепенно уменьшаются до нуля в соответствии с (3).

В случае СПФП первого рода поворот магнитных моментов от оси c к оси a происходит скачком и угол θ принимает только два значения: $\theta = 0$ или $\theta = \pi/2$. Следовательно, магнитные подуровни возбужденного состояния могут находиться только в двух положениях (рис. 3, a, b) и переход их из одного положения в другое происходит скачком. Если СПФП происходит сразу во всем кристалле, т.е. магнитные моменты меняют свою ориентацию одновременно, то экспериментальный спектр, как и в предыдущем случае, состоит из одного зеemanовского секстиплета, наблюдаемого до и после СПФП. Ориентации магнитных моментов и вид мессбауэровских спектров показаны соответственно внизу и вверх на рис. 5.

В случае, когда переход первого рода происходит в некоторой области температур с образованием промежуточного состояния, в кристалле наблюдается доменная структура. Магнитные моменты в одних доменах направлены по оси a , в других — по оси c . Относительное количество этих доменов зависит от температуры. Наблюдаемый в этом случае спектр представляет собой суперпозицию спектров этих доменов и, как показано на рис. 5, состоит из двух секстиплетов. Интенсивности вторых и пятых линий зеemanовского секстиплета в области перехода плавно уменьшаются до нуля (при $\theta = 0$), как и в предыдущем случае СПФП второго рода.

Таким образом, для установления типа СПФП необходимо анализировать не только соотношения интенсивностей линий зеemanовского секстиплета (что обычно делается), но и исследовать, как в области

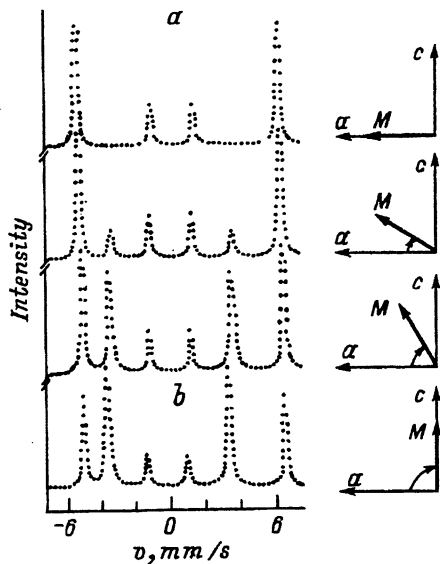


Рис. 4. Переориентация магнитных моментов (слева) и теоретические мессбауэровские спектры (справа), наблюдаемые при СПФП второго рода.

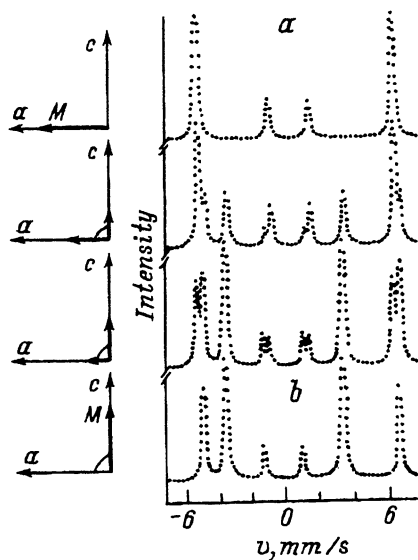
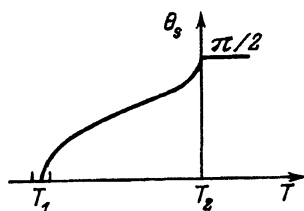
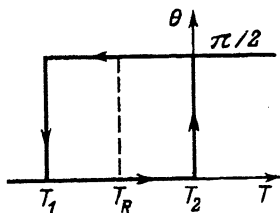


Рис. 5. Переориентация магнитных моментов (слева) и теоретические мессбауэровские спектры (справа), наблюдаемые при СПФП первого рода с образованием неоднородного состояния.



перехода резонансные линии меняют свои положения, а именно: плавно или скачком. В противном случае образование неоднородного состояния при СПФП первого рода экспериментатор может принять за фазовый переход второго рода.

2. Результаты экспериментальных исследований в Fe_3VO_6 , допированных ионами Ga. Экспериментальные мессбауэровские спектры монокристаллов $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$, полученные при регистрации гамма-квантов, рентгеновского характеристического излучения и вторичных (конверсионных и Оже) электронов, показаны на рис. 6, 7 и 8 соответственно. Спектры были обработаны на ЭВМ. Для повышения точности математической обработки спектров были использованы следующие обстоятельства: 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

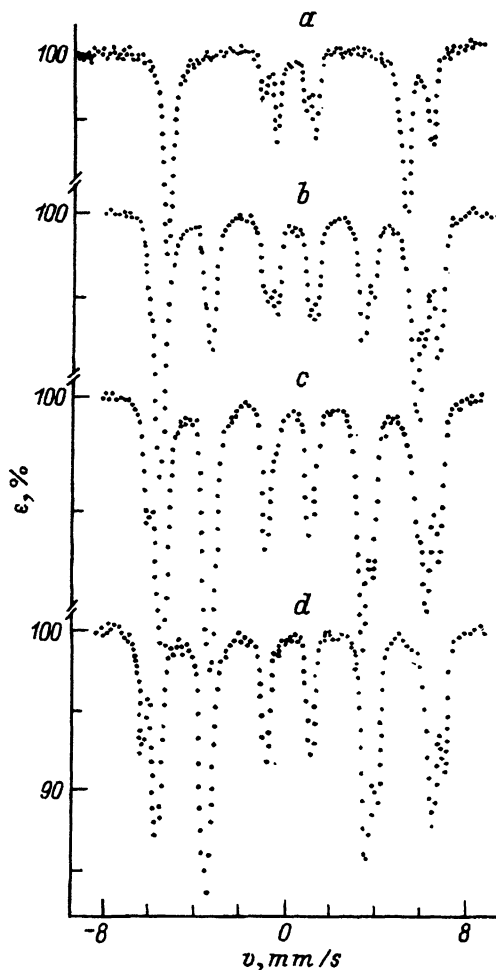


Рис. 6. Мессбауэровские спектры $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$, полученные при регистрации гамма-квантов при $T = 390$ (а), 375 (б), 370 (в), 351.2 К (д).

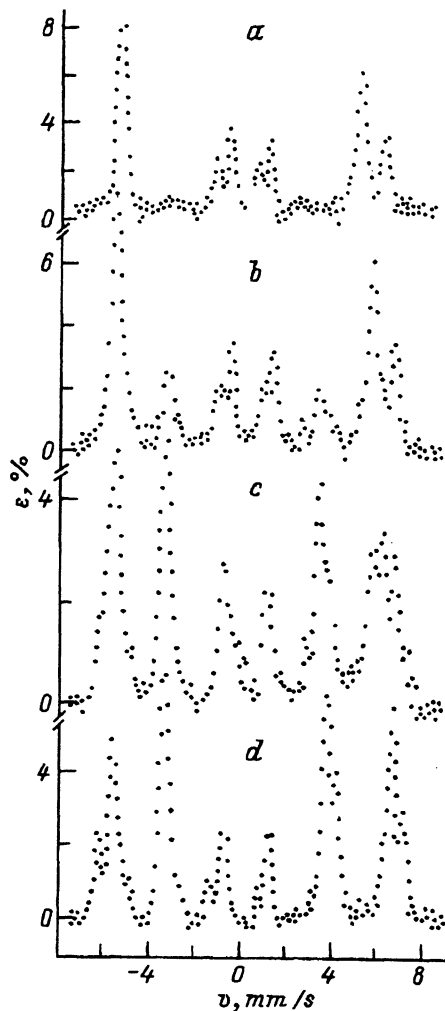


Рис. 7. Мессбауэровские спектры $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$, полученные при регистрации рентгеновского характеристического излучения при $T = 390$ (а), 375 (б), 370 (в), 351.2 К (д).

расщеплениям линии секстиплетов существенно сдвигаются в противоположные стороны.

Анализ спектров, полученных в магнитоупорядоченной области, показал, что можно выделить три характерные группы, соответствующие температурным областям: I) $T \leq T_R^1(L)$, II) $T \geq T_R^2(L)$, III) $T_R^1(L) < T < T_R^2(L)$, где L — глубина расположения исследуемого слоя от поверхности образца.

Экспериментальные спектры, полученные при регистрации гамма-квантов (информация извлекается из объема кристалла, поэтому $L = \infty$) в областях I и II при температурах ниже $T_R^1(\infty)$ и выше $T_R^2(\infty)$ со-

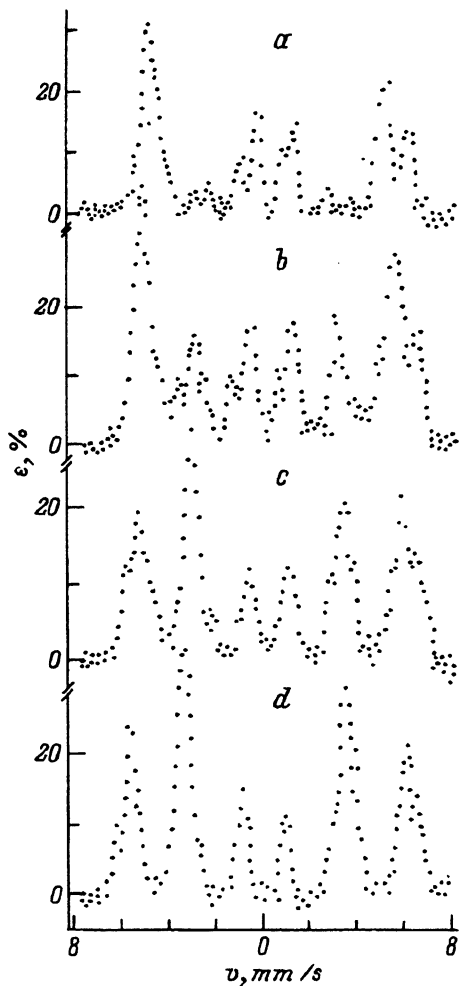


Рис. 8. Мессбауэровские спектры $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$, полученные при регистрации вторичных электронов при $T = 390$ (a), 375 (b), 370 (c), 351.2 K (d).

ответственно, представляют собой наложение двух зеемановских секстиплетов $8d$ и $4c$ ионов железа. В области температур ниже $T_R^1(\infty)$ (рис. 6, d) интенсивности линий в секстиплетях относятся как 3:4:1:1:4:3, что означает перпендикулярность магнитных моментов ионов железа волновому вектору гамма-квантов; следовательно, вещество находится в фазе Γ_2 .

В области температур выше $T_R^2(\infty)$ (рис. 6, a) вторые и пятые линии секстиплетов, соответствующие переходам $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$, т.е. с $\Delta m = 0$, отсутствуют. Таким образом, соотношение линий в секстиплетях в этой области, равное 3:0:1:1:0:3, указывает на параллельность магнитных моментов ионов железа волновому вектору гамма-квантов, коллинеарного кристаллографической оси a . Следовательно, вещество находится в фазе Γ_3 .

Данные обработки спектров, полученных в области I при регистрации рентгеновского характеристического излучения (рис. 7, d) и вторичных электронов (рис. 8, d) из слоев толщиной $\approx 10 \mu$ и поверхност-

ных слоев толщиной 300 nm соответственно, указывают на то, что соотношение линий в секстиплетах отличается от 3:4:1:1:4:3. Это свидетельствует о том, что спиновые магнитные моменты ионов железа, расположенных в исследуемых слоях, отклонены от направления, ортогонального волновому вектору пучка γ -квантов.

Спектры, снятые при регистрации рентгеновского характеристического излучения и вторичных электронов в области III, показаны на рис. 7,а и 8,а соответственно. Анализ спектров показал, что вторые и пятые линии секстиплетов не исчезают при температуре $T_R^2(\infty)$, как это имело место на спектрах, снятых при регистрации гамма-квантов, а плавно понижаются в области температур выше $T_R^2(\infty)$.

Спектры, полученные в области III (от $T_R^1(L)$ до $T_R^2(L)$) при регистрации гамма-квантов, рентгеновского характеристического излучения и вторичных электронов, приведены на рис. 6,б,с, 7,б,с и 8,б,с соответственно. Анализ показал, что эти спектры представляют собой суперпозицию линий фаз, наблюдающихся выше $T_R^1(L)$ и ниже $T_R^2(L)$. Зеемановские линии, соответствующие этим фазам, как видно из рис. 6-8, хорошо разрешаются. Это позволяет уверенно расшифровать спектральные линии и проследить за поведением каждой фазы. При повышении температуры от $T_R^1(L)$ до $T_R^2(L)$ интенсивность линий, принадлежащих фазе ниже $T_R^1(L)$, уменьшается, а когда температура достигает значения $T_R^1(L)$, эти линии исчезают. Линии, относящиеся к фазе выше $T_R^2(L)$, появляются при температурах $T_R^1(L)$, и интенсивность их растет по мере повышения температуры в области от $T_R^1(L)$ до $T_R^2(L)$.

Анализ вторых и пятых линий спектров, снятых в области III при регистрации гамма-квантов (рис. 6,б и с), показал, что в области температур от $T_1(\infty)$ до $T_2(\infty)$ эти линии состоят из компонентов, принадлежащих фазе Γ_2 , а вторые и пятые линии секстиплетов, соответствующих фазе Γ_3 , отсутствуют. Таким образом, соотношение интенсивностей линий указывает на то, что магнитные моменты ионов железа ориентированы вдоль оси с (фаза Γ_2) и вдоль оси а (фаза Γ_3). Линии, соответствующие фазе Γ_3 , появляются при температуре $T_R^1(\infty)$, и интенсивности их растут по мере повышения температуры от $T_R^1(\infty)$ до $T_R^2(\infty)$. Интенсивности линии фазы Γ_2 при этом уменьшаются, и при $T_R^2(\infty)$ они исчезают. Эти результаты убедительно свидетельствуют о том, что в объеме кристалла в области температур от $T_R^1(\infty)$ до $T_R^2(\infty)$ имеет место сосуществование областей, в которых спины ориентированы вдоль оси а и перпендикулярно ей, т.е. фазы Γ_2 и Γ_3 . При повышении температуры от $T_1(\infty)$ до $T_2(\infty)$ линии поглощения скачком переходят из положений, соответствующих фазе Γ_2 , в положения, соответствующие фазе Γ_3 . При этом начиная от $T_1(\infty)$ интенсивности линий фазы Γ_2 уменьшаются, а при температуре $T_2(\infty)$ линии фазы Γ_2 исчезают. При $T_1(\infty)$ на спектрах появляются линии фазы Γ_3 , и интенсивности этих линий растут по мере повышения температуры от $T_1(\infty)$ до $T_2(\infty)$. Это хорошо наблюдается на участках спектров, соответствующих первым и вторым (пятым и шестым) линиям зеемановского

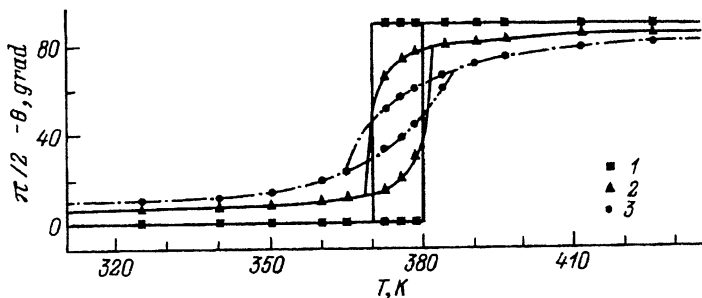


Рис. 9. Температурные зависимости углов θ , полученных из экспериментальных спектров $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ с регистрацией гамма-квантов (1), рентгеновского характеристического излучения (2) и вторичных электронов (3), т.е. из объема кристалла, слоя толщиной $\sim 10 \mu$ и поверхностного слоя толщиной $\sim 300 \text{ nm}$ соответственно.

секстиплета (рис. 9). В области $T_1(\infty)$ до $T_2(\infty)$ присутствуют линии фаз Γ_2 и Γ_3 , а линий других фаз не наблюдается.

В области температур выше $T_2(\infty)$ на спектрах, снятых при регистрации гамма-квантов (рис. 6, d), вторые и пятые линии секстиплетов отсутствуют. Это значит, что объем кристалла перешел в фазу Γ_3 . На спектрах рентгеновского характеристического излучения и вторичных электронов (рис. 7, a и 8, a) присутствуют вторые и пятые линии обеих фаз, наблюдаемых на поверхности ниже и выше области СПФП. Это убедительно доказывает, что в области переориентационного фазового перехода существует неоднородное состояние, когда в объеме кристалла переориентация завершилась, а на поверхности еще нет.

Из экспериментальных спектров $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ были рассчитаны параметры сверхтонкого взаимодействия. Для проверки воспроизводимости результатов спектры снимались в разных последовательностях по температурной шкале. Анализ данных показал повторяемость полученных результатов. Необходимо отметить, что полученные параметры сверхтонких взаимодействий, полученные из гамма-спектров, совпадают с приведенными в [25] для соответствующих замещений.

Эффективные магнитные поля, полученные из спектров вторичных электронов, уменьшаются с повышением температуры быстрее, чем поля, рассчитанные из спектров на гамма-излучении. В области температуры переориентации магнитных моментов наблюдаются скачки в температурных зависимостях эффективных магнитных полей. Аналогичное явление наблюдалось при ориентационных переходах первого рода в объеме кристаллов в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3VO_6 [22], и величины полей изменялись на $\sim 10 \text{ kOe}$. Для $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ величины эффективных магнитных полей, полученные из гамма-спектров, изменялись в области перехода на $\sim 7 \pm 2 \text{ kOe}$, в то время как величины скачков, определенных из спектров вторичных электронов, не превышали ошибки эксперимента.

Изомерные химические сдвиги, полученные из экспериментальных спектров на гамма-квантах, рентгеновском характеристическом излучении и вторичных электронах, в пределах ошибки эксперимента совпадают. Температурные зависимости изомерных сдвигов практически линейны. При переориентации магнитных моментов изменений в температурной зависимости изомерных сдвигов не наблюдается.

Величины квадрупольных расщеплений, рассчитанных из гамма-спектров, меняются с температурой по линейному закону как ниже, так и выше области переориентации магнитных моментов, а в области СПФП наблюдаются скачки. Такое резкое изменение квадрупольных расщеплений и эффективных магнитных полей является подтверждением того, что линии гамма-спектров меняют свои положения скачком, так же как и уровни ионов железа, занимающих положения в объеме кристалла $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$. Величины квадрупольных расщеплений, полученные из спектров вторичных электронов, имеют линейную зависимость от температуры вне области ориентационного перехода, в то время как в области СПФП наблюдается плавное отклонение от линейности в температурных зависимостях этих величин. Плавное изменение квадрупольного расщепления указывает на то, что линии спектров вторичных электронов в области СПФП и соответственно подуровни ионов железа, расположенных на поверхности $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$, плавно меняют свои положения.

Сравнение параметров сверхтонкого взаимодействия в $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ и Fe_3VO_6 показало, что при таком количестве замещения ионов железа диамагнитными ионами галлия изменений величин этих параметров, полученных из гамма-спектров, не наблюдается, а имеет место смещение точек фазовых переходов по температуре.

3. Обсуждение результатов и выводы

Из соотношения интенсивностей первых и вторых (пятых и шестых) линий зеemanовских секстиплетов, используя формулу (4), мы нашли углы θ , определяющие направление магнитных моментов относительно волнового вектора γ -излучения. Температурные зависимости угла θ , полученные из экспериментальных спектров, приведены на рис. 9. Видно, что угол θ , найденный из гамма-спектров, т.е. в объеме кристалла, принимает только два значения — 0 и $\pi/2$. Таким образом, магнитные моменты ионов железа, расположенных в объеме кристалла, направлены вдоль оси c в фазе Γ_2 и вдоль оси a в фазе Γ_3 .

В области температур от T_R^1 до T_R^2 магнитные моменты ионов железа, находящихся в объеме, параллельны кристаллографической оси c (для доменов в фазе Γ_2) и оси a (для доменов в фазе Γ_3) и не имеют других ориентаций. Эти результаты вместе со скачкообразным изменением эффективных магнитных полей и квадрупольных расщеплений убедительно доказывают, что переориентация спинов в объеме кристалла $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ происходит как СПФП первого рода. В области температур от T_R^1 до T_R^2 в объеме кристалла наблюдается неоднородное состояние в виде доменной структуры фаз Γ_2 и Γ_3 .

В слоях, лежащих в $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ на глубине менее 10μ , картина меняется. Магнитные моменты в этих слоях отклонены от направления, параллельного кристаллографической оси a , и наблюдается это при температурах существенно ниже температуры T_R^1 , при которой начинается переориентация $G_x F_z \longleftrightarrow G_z F_x$ в объеме кристалла. По мере приближения к поверхности кристалла в области температур ниже $T_1(L)$ угол отклонения магнитных моментов от оси a увеличивается (рис. 9). В температурном интервале внутри $T_1(L)$ до $T_2(L)$, как видно из рис. 9, переориентация магнитных моментов в поверхностном слое происходит путем плавного поворота от одного направления

к другому. Дополнительным подтверждением этого вывода является плавность изменения квадрупольных расщеплений, полученных из спектров при регистрации вторичных электронов в обсуждаемой области температур. Чем ближе к поверхности кристалла расположен наблюдаемый слой, тем более плавно происходит переориентация. После завершения СПФП магнитные моменты в поверхностном слое менее $\approx 10 \mu$ ориентированы не вдоль кристаллографической оси c , а под некоторым углом к ней. Угол этого отклонения в области $T > T_2(L)$ тем больше, чем ближе к поверхности находится исследуемый слой. По мере повышения температуры от $T_2(L)$ угол отклонения спиновых моментов от оси c уменьшается (рис. 2).

Сравнение с выводами теоретических исследований показывает, что полученные экспериментальные данные совпадают с результатами работы [8] для случая, когда в объеме кристалла имеет место СПФП первого рода, а направление легкой оси на поверхности отличается от 0 или $\pi/2$.

На основании экспериментальных исследований методом одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии свойств поверхности и объема антиферромагнитного макрокристалла Fe_3VO_6 , допированного ионами Ga, можно сделать следующие выводы.

Такая концентрация диамагнитных ионов ($\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$) не приводит к изменениям кристаллической структуры и магнитных свойств Fe_3VO_6 . Наблюдаемое понижение температур Нееля и СПФП вызвано тем, что количество магнитных соседей у ионов железа при диамагнитном допировании уменьшается и, следовательно, понижается энергия обменного взаимодействия в объеме кристалла.

В поверхностном слое кристаллов $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ вне области СПФП магнитные моменты не коллинеарны направлению магнитных моментов ионов железа, находящихся в объеме кристалла, а отклонены на некоторый угол. Угол этого отклонения растет по мере приближения как к поверхности кристалла, так и к области ориентационного перехода.

Переориентация магнитных моментов в объеме кристалла $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$, как и в объеме Fe_3VO_6 , происходит скачком как фазовый переход первого рода и сопровождается переориентацией моментов в поверхностном слое. Переориентация на поверхности происходит путем плавного поворота магнитных моментов от направлений, вдоль которых они были ориентированы выше и ниже области СПФП.

По мере приближения к поверхности кристалла наблюдается сужение петли гистерезиса. Можно предположить, что СПФП первого рода, наблюдаемый в объеме $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$, превращается в СПФП второго рода в слое, расположенном непосредственно на поверхности.

В области СПФП в $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ наблюдается неоднородное состояние, а именно: в объеме кристалла — промежуточное состояние, при котором направления магнитных моментов в доменах отличаются на $\pi/2$; в поверхностном слое — домены, ориентация магнитных моментов в которых отличается на величину, меньшую чем $\pi/2$.

Наблюдаемые на поверхности $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ процессы происходят в слое глубиной $\sim 10 \mu$, в то время как в Fe_3VO_6 эти явления имеют место в поверхностном слое толщиной несколько тысяч ангстрем. Объяснить это можно следующим образом. Количество магнитных соседей

у ионов железа, расположенных на поверхности $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$, уменьшается не только из-за «обрыва» некоторых магнитных связей при появлении поверхности, как это имеет место в Fe_3VO_6 , но и вследствие дополнительных «потерь» магнитных ионов за счет диамагнитного допирования. Это приводит к дальнейшему понижению поверхностной энергии (понятие которой введено в [6]) и проникновению поверхностных явлений в $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ в более глубокие слои, чем это имеет место в Fe_3VO_6 . Дополнительные «потери» поверхностными ионами магнитных связей не приводят к понижению температуры переориентации спинов на поверхности.

Список литературы

- [1] Каганов М.П., Чубуков А.В. // Сб. «Магнитные свойства кристаллических и аморфных сред». Новосибирск: Наука, 1989. С. 148–165.
- [2] Gradmann U. // JMMM. 1991. V. 100. P. 481–496.
- [3] Kaneyoshi T. // J. Phys. Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 4497–4522.
- [4] Shinjo T. // Surface Science Rep. 1991. V. 12. P. 49–98.
- [5] Mathon J. // Rep. Prog. Phys. 1988. V. 51. P. 1–56.
- [6] Каганов М.И., Омелянчук А.Н. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. № 4. С. 1679–1685.
- [7] Mills D.L. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 11. P. 3867–3895.
- [8] Каганов М.И. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 4. С. 1544–1554.
- [9] Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Левитин Р.З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979. 320 с.
- [10] Каганов М.И., Чубуков А.В. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. № 5. С. 1617–1627.
- [11] Иванов Н.Б., Каганов М.И. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1101–1108.
- [12] Кринчик Г.С., Хребтов А.П., Аскачевский А.А., Зубов В.Е. // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 17. С. 466–500; Кринчик Г.С., Зубов В.Е. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 2. С. 707–721.
- [13] Зубов В.Е., Кринчик Г.С., Лысков В.А. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. № 1. С. 229–234.
- [14] Балыкина Е.А., Ганьшина Е.А., Кринчик Г.С. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 5. С. 1879–1887.
- [15] Балыкина Е.А., Ганьшина Е.А., Кринчик Г.С. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 2. С. 570–573.
- [16] Лабушкин В.Г., Руденко В.В., Саркисов Э.Р., Саркися В.А., Слезнев В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34. № 11. С. 568–572.
- [17] Зубов В.Е., Кринчик Г.С., Селезнев В.В., Стругацкий М.Б. // ЖЭТФ. Т. 94. № 10. С. 290–300.
- [18] Nikolov O., Ruslov T., Tomov T., Toshev A. // Hyperfine Interactions 1988. V. 39. P. 409–412.
- [19] Shinjo T., Kiyama M., Sugita N., Watanabe K., Takada T. // JMMM. 1983. V. 35. P. 133–135.
- [20] Kamzin A.S., Rusakov V.P., Grigor'ev L.A. // Physics of Transition Metals. International Conf. USSR. 1988. Proceed. Pt. 2. P. 271–275.
- [21] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 364–367.
- [22] Камзин А.С., Боков В.А., Чижов М.К. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 9. С. 2795–2796; 1977. Т. 19. № 7. С. 2131–2134.
- [23] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. № 9. С. 543–547.
- [24] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // ЖЭТФ. 1993. Т. 104. № 10. С. 3489–3511.
- [25] Баюков О.А., Иконников В.П., Петров М.П., Руденко В.В., Селезнев В.Н., Усков В.В. // Тр. Междунар. конф. по магнетизму. МКМ-73. М., 1973. С. 313–317.
- [26] Koshizuka N., Hirano M., Jkuda T., Nakamura S., Hiruma H., Tsushima T. // Conf. Magnetizm & Magnetic Materials. 1974. Pt. 1. P. 61–62.
- [27] Hirano M., Okida T., Tsushima T., Umemura S., Kohn K., Nakamura S. // Solid State Commun. 1974. V. 15. P. 1129–1133.
- [28] Камзин А.С., Сырников П.П., Камзин С.А. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 4. С. 1051–1059.
- [29] Камзин А.С., Иркаев С.М., Мальцев Ю.Н., Григорьев Л.А. // ПТЭ. 1993. № 1. С. 80–89.
- [30] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. № 21. С. 31–37.

- [31] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 16. С. 38-42; ПТЭ. 1991. № 2. С. 74-80.
- [32] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. № 8. С. 50-54.
- [33] Gonser U., Schaaf P., Aubertin A. // Hyperfine Interactions. 1991. V. 66. P. 95-100.
- [34] Химическое применение мессбауэровской спектроскопии. Сб. статей / Под ред. В.И.Гольданского, Л.И.Крижанского и В.В.Храпова. М.: Мир, 1977.
- [35] Johnson J.J. // Hyperfine Interactions. 1989. V. 49. P. 19-42.
- [36] Long G.J. Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry. V. 2. N.Y.: Plenum Press. 1987. 626 p.

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

Поступило в Редакцию
6 декабря 1993 г.