

УДК 537.622+539.211

© 1990

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПИН-ПЕРЕОРИЕНТАЦИОННОГО ПЕРЕХОДА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ И ОБЪЕМЕ Fe_3VO_6

А. С. Камзин, Л. А. Григорьев

В области спин-переориентационного фазового перехода (415 К) в антиферромагнетике со слабым ферромагнитным моментом Fe_3VO_6 исследованы мессбауэровские спектры, полученные в объеме кристалла (метод ядерной гамма-резонансной спектроскопии), в поверхностном слое толщиной 6—8 мкм (метод мессбауэровской спектроскопии на рентгеновском характеристическом излучении) и поверхностном слое толщиной 1000 Å (метод конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии). Измерения проводились на грани (100). Обнаружено, что переориентация спинов в поверхностном слое и объеме кристалла происходит как фазовый переход первого рода с образованием промежуточного состояния. Температуры, при которых наблюдается переориентация спинов в поверхностном слое и объеме кристалла, совпадают.

В настоящее время роль физики поверхности значительно возросла в различных областях науки и техники как в связи с актуальностью изучения процессов, имеющих место в поверхностных слоях при фундаментальных явлениях (например, при фазовых переходах), так и с необходимостью понимания свойств поверхностных слоев тонких пленок, все шире используемых в электронных устройствах, поскольку свойства поверхностного слоя и объема материала могут существенно различаться [1].

Исследованию фазовых переходов в поверхностных слоях посвящено небольшое число работ, поскольку методик, позволяющих изучать магнитные свойства поверхностных слоев объемных кристаллов, до недавнего времени не было. При помощи магнитооптического метода для изучения поверхностного слоя толщиной несколько десятков долей мкм в работе [2] были проведены исследования поверхностного магнетизма кристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и предложено объяснение причин понижения температуры Морина в этом кристалле при уменьшении размера частиц, наблюдаемое в [3]. Методом мессбауэровской спектроскопии в геометрии пропускания авторы [4] исследовали фазовый переход типа Морина в поверхностном слое и объеме кристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и обнаружили, что температуры Морина для поверхностного слоя и объема совпадают в пределах ошибки эксперимента. Магнитооптические исследования поверхностных свойств ортоферритов ErFeO_3 на грани (010) и TbFeO_3 на грани (110) показали сильное смещение температуры спин-переориентационного перехода в высокотемпературную область [5].

Ядерная гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия (МС), эффективно используемая в исследованиях различных свойств веществ, практически трудно применима для изучения поверхностных свойств материалов. Однако в последние годы были развиты мессбауэровские эксперименты в геометрии обратного рассеяния, в которых регистрируются либо электроны конверсии, либо рентгеновское характеристическое излучение, возникающее при переходе ядра атома из возбужденного состояния в основное после поглощения гамма-кванта. Метод, в котором регистрируются электроны конверсии, получил название конверсионная

электронная мессбауэровская спектроскопия (КЭМС). Исследования показали, что основная особенность метода КЭМС заключается в том, что при регистрации электронов конверсии малой энергии извлекается информация о состоянии поверхностного слоя, толщина которого при использовании изотропа Fe^{57} составляет 3000 \AA [6, 7]. Селекция электронов по энергиям позволяет проводить послойный анализ поверхности с разрешением не хуже $20\text{--}50 \text{ \AA}$ [8]. Метод КЭМС достаточно глубоко разработан как теоретически, так и с точки зрения постановки эксперимента [6-8].

Метод, в котором регистрируется рентгеновское характеристическое излучение (РМС), не получил такого широкого распространения, как КЭМС. В [9] было показано, что РМС позволяет исследовать поверхностные слои толщиной $10\text{--}15 \text{ мкм}$. Авторами работы [9] (и ссылки в ней) была разработана теория для интерпретации экспериментальных спектров РМС и показаны возможности применения метода РМС для послойного анализа поверхности материалов.

Таким образом, использование мессбауэровского излучения для исследований поверхностного слоя различной толщины позволяет методом мессбауэровской спектроскопии проводить комплексное изучение объекта, т. е. исследовать поверхностные и объемные свойства кристалла.

В данной работе приведены результаты исследований поверхностных свойств кристалла Fe_3VO_6 методами КЭМС и РМС в сравнении с результатами, полученными в объеме кристалла методом традиционной МС.

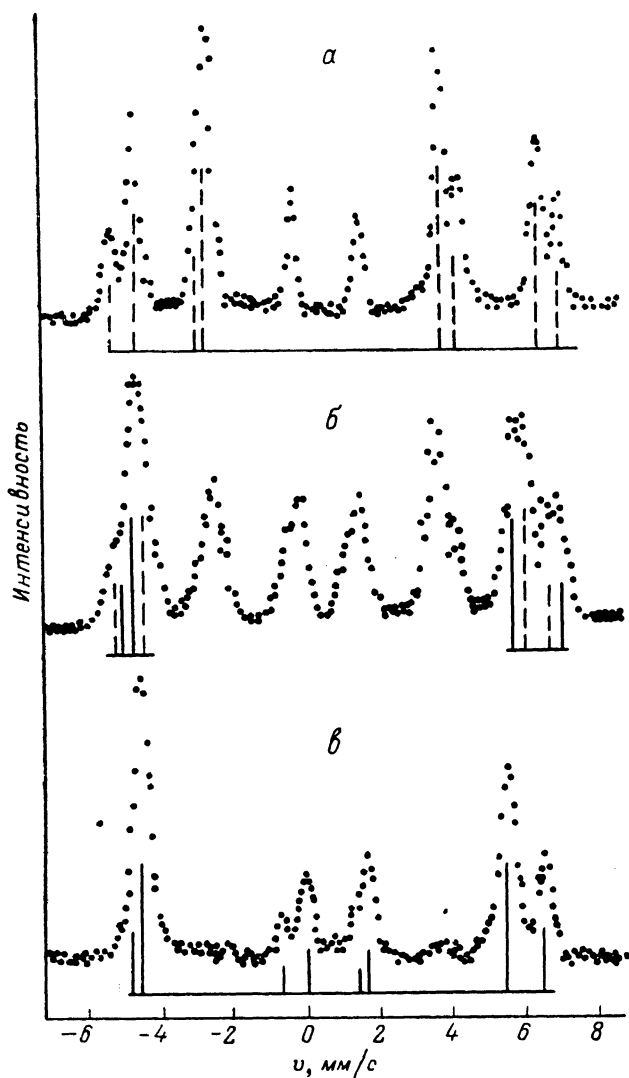
Соединение Fe_3VO_6 имеет орторомбическую структуру, пр. гр. $R\bar{3}m$. Элементарная магнитная ячейка кристалла содержит 12 ионов железа, которые занимают два неэквивалентных положения $8d$ и $4c$. При температурах ниже $T_N \approx 508 \text{ К}$ Fe_3VO_6 — антиферромагнетик со слабым ферромагнитным моментом. В области $T_P = 415 \text{ К}$ в Fe_3VO_6 наблюдается магнитный фазовый переход с переориентацией слабого ферромагнитного момента m от оси a (фаза Γ_2 при $T < 415 \text{ К}$) к оси c (фаза Γ_3 при $T > 415 \text{ К}$), вектор антиферромагнетизма l при этом опрокидывается от оси c к a [10-14]. Фазовый переход при T_P является переходом первого рода и сопровождается образованием области сосуществования фаз Γ_2 и Γ_3 [13, 14]. В работе [15] показано, что при $T_P \approx 490 \text{ К}$ в Fe_3VO_6 наблюдается еще один фазовый переход, сопровождающийся поворотом магнитных моментов только в $4c$ положениях.

Для мессбауэровских измерений использовалась монокристаллическая пластинка Fe_3VO_6 размерами $5 \times 3 \times 0.1 \text{ мм}$. Кристаллографическая ось a перпендикулярна плоскости образца, а оси B и C лежат в плоскости пластинки. Направление пучка γ -квантов параллельно оси a . Измерения проводились на мессбауэровском спектрометре с источником Co^{57} с использованием пропорционального счетчика, позволяющего получать КЭМ и РМ спектры в области температур $300\text{--}700 \text{ К}$ [16]. Температура образца поддерживалась с точностью $\pm 0.1^\circ$, перепад температуры по образцу не превышал 0.1° .

Экспериментальные спектры, полученные методами КЭМС, РМС и МС в области T_P , можно разделить на три группы, соответствующие следующим температурным областям: 1) $T < T_1 \approx 405 \text{ К}$, 2) $T > T_2 \approx 425 \text{ К}$, 3) $T_1 < T < T_2$. Спектры первой области (см. рисунок, а) представляют собой наложение двух спектров, из шести линий соответствующих поглощению γ -квантов ядрами ионов железа и занимающих неэквивалентные положения $8d$ и $4c$. Отношение интенсивностей линий этих двух секстиплетов равно $2:1$, что совпадает с отношением числа ионов железа в элементарной ячейке. Интенсивности линий каждого секстиплета относятся как $3:4:1:1:4:3$, указывая на то, что магнитные моменты $8d$ и $4c$ ионов лежат в плоскости (100) (фаза Γ_2). Во второй области (см. рисунок, в) экспериментальные спектры также являются наложением двух зеемановских спектров. Отношение интенсивностей

3 : 0 : 1 : 1 : 0 : 3 указывает на параллельность направлений магнитных моментов пучку γ -квантов и соответственно оси 100 (фаза Γ_3).

В интервале температур $T_1 < T < T_2$ экспериментальные спектры (см. рисунок, б) представляют собой суперпозицию спектров двух фаз Γ_2 и Γ_3 . При повышении температуры от T_1 до T_2 интенсивности линий фазы Γ_2 уменьшаются и при T_2 исчезают. Линии фазы Γ_3 появляются



Конверсионные электронные мессбауэровские спектры Fe_3VO_6 .

Сплошные линии относятся к ионам железа в фазе Γ_2 , штриховые — в фазе Γ_3 .

при $T > T_1$, и интенсивность их растет в интервале температур от T_1 до T_2 . Из плавного уменьшения интенсивностей вторых и пятых линий зеемановских секстиплетов при повышении температуры можно сделать вывод, что спин-переориентационный переход происходит путем плавного поворота спинов от оси c к оси a , т. е. как фазовый переход второго рода. Однако анализ участков спектра с первыми и шестыми линиями указывает на то, что в интервале температур от T_1 до T_2 наблюдаются линии обеих фаз Γ_2 и Γ_3 , т. е. реализуется промежуточное состояние, когда сосуществуют две магнитные фазы с ориентацией спинов вдоль оси a и вдоль оси c . Этот результат однозначно свидетельствует о том, что в Fe_3VO_6 опрокидывание магнитных подрешеток в поверхностном слое

толщиной не менее 1000 Å и в слое толщиной несколько мкм, так же как и в объеме кристалла [13, 14], происходит скачком как фазовый переход первого рода.

Точка спин-переориентационного фазового перехода $T_{P_1} = 415$ К в Fe_3VO_6 определялась для объема кристалла различными методами [10-16], и находится она внутри температурного интервала, в котором наблюдается промежуточное состояние. Методом МС в геометрии пропускания в [13] было обнаружено, что промежуточное состояние в Fe_3VO_6 наблюдается в узком интервале температур, составляющем доли градуса. Такое различие в температурном интервале промежуточного состояния связано, по-видимому, с отличиями в технологиях получения кристаллов Fe_3VO_6 .

Таким образом, проведенные исследования на плоскости (100) монокристалла Fe_3VO_6 показали, что (1) в области температур ниже 450 К магнитные структуры поверхностного слоя толщиной не менее 1000 Å и объема кристалла совпадают; 2) спин-переориентационный переход в поверхностном слое, как и в объеме образца, происходит скачком, т. е. как фазовый переход первого рода; 3) температуры переориентационного перехода в поверхностном слое толщиной 1000 Å и в объеме кристалла совпадают.

Список литературы

- [1] Weinert N., Freeman A. J., Ohnishi S., Davenport J. W. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 1. P. 3641—3645.
- [2] Кринчик Г. С., Зубов В. Е. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 2. С. 707—721.
- [3] Yamamoto M. // J. Phys. Soc. Jap. 1968. V. 24. N 1. P. 23—28.
- [4] Shinjo T., Kiyama M., Sugita N., Watanabe K., Takada T. // JMMM. 1983. V. 35. N 1. P. 133—135.
- [5] Балыкина Е. А., Ганьшина Е. А., Кринчик Г. С. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 5. С. 1879—1887.
- [6] Swanson K. R., Spijkerman J. J. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 7. P. 3155—3159.
- [7] Thomas J. M., Tricker M. J., Winterbottom A. P. // J. Chem. Soc. Faraday II. 1975. V. 71. N 2. P. 1708—1711.
- [8] Немошкаленко В. В., Разумов О. Н., Томашевский Н. А. // Препринт ИМФ № 9.82. Киев, 1982.
- [9] Бабилова Ю. Ф., Грузин П. Л., Нилов К. Е. Мессбауэровская спектроскопия с регистрацией характеристического рентгеновского излучения. М., МИФИ, 1986. С. 88.
- [10] Wolfe R., Pierce R. D., Eibshutz M., Nielsen J. W. // Sol. St. Comm. 1969. V. 7. N 13. P. 949—953.
- [11] Voigt C., Manderla N. // Proc. 21 Conf. Magnetism and Magnetic Mater. 1975. V. 29. N 1. P. 443—444.
- [12] Voigt C. // Phys. Lett. 1975. V. 53A. N 3. P. 223—2234.
- [13] Камзин А. С., Боков В. А., Чижов М. К. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 9. С. 2795—2796.
- [14] Камзин А. С., Боков В. А. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 7. С. 2131—2134.
- [15] Камзин А. С., Боков В. А. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 7. С. 2030—2032.
- [16] Камзин А. С., Русаков В. П. // ПТЭ. 1988. № 5. С. 56—58.

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

Поступило в Редакцию
10 мая 1989 г.