

## Фазовые состояния поверхности и объема кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ в области точки Нееля

© А.С. Камзин, Р.Г. Глянцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 14 апреля 2003 г.)

Изучено поведение магнитной системы поверхностного слоя макроскопического кристалла  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$  (при  $x = 0$  и  $0.3$ ) в области температуры Нееля ( $T_N$ ). Исследования проведены методом одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии, позволяющим извлекать информацию одновременно из поверхностных слоев и объема макроскопического кристалла. Обнаружено, что температура перехода в неупорядоченное состояние тонкого слоя  $T_N(L)$ , расположенного на глубине  $L$  от поверхности, тем ниже величины  $T_N$  для объема, чем ближе к поверхности находится этот слой. В области  $T_N$  наблюдается неоднородное состояние, когда объем кристалла магнитоупорядочен, а поверхностный слой разупорядочен. Температура перехода  $T_N(L)$  понижается от  $T_N$  до значения на поверхности в пределах поверхностного слоя „критической толщины“.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-17889).

Процессы, наблюдаемые на поверхности макроскопических кристаллов при таких фундаментальных явлениях, как фазовые переходы при критической температуре в объеме образца, привлекают внимание исследователей с конца 1960-х годов. Основные положения теоретического описания процессов, наблюдаемых на поверхности в области критических температур, изложены в работах [1,2]. Так, в [1,2] было показано, что температура перехода тонкого поверхностного слоя в парамагнитное состояние может либо совпадать с точкой Кюри (или Нееля) для объема образца, либо превышать ее. За этими публикациями последовало множество теоретических и экспериментальных работ (см. [3–9] и ссылки в них). Экспериментальные исследования тонких пленок Gd показали, что температура перехода тонкого поверхностного слоя выше точки магнитного упорядочения объемных образцов [6]. Однако в [5] экспериментально было обнаружено, что температура магнитного упорядочения поверхностного слоя сплава PdFe ниже точки Кюри для объема образца, что не согласуется с выводами теоретических исследований. Одновременные исследования свойств поверхности и объема макрокристаллов показали, что в слабо ферромагнитных магнетиках [7] и в гексагональных ферритах [8] магнитное разупорядочение поверхностного слоя происходит при температурах ниже точек критических переходов этих соединений. Тем не менее имеющихся результатов экспериментальных исследований влияния поверхности на магнитные свойства приповерхностного слоя кристаллов далеко недостаточно. Кроме того, для установления связей эффектов на поверхности и в объеме кристалла, изучения профилей изменения свойств кристаллов при приближении к поверхности (послойный анализ) необходимы исследования свойств поверхностных слоев макроскопических образцов в сравнении со свойствами объема.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные, полученные при одновременных исследованиях поверхностных и объемных магнитных свойств массивных кристаллов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$  в области фазового перехода при температуре Нееля. При замещении ионов железа диамагнитными ионами галлия точка Нееля смещается в область температур ниже комнатной. Поэтому исследования проводились методом одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС) [10] с использованием низкотемпературной системы [11], реализующей метод ОГРЭМС для измерений в области температур от комнатной до 10 К. Суть метода ОГРЭМС состоит в том, что он позволяет проводить мессбауэровскую спектроскопию слоев, находящихся не далее 300 nm от поверхности, а также объема макрокристалла, регистрируя спектры на излучениях, имеющих разные длины пробега в веществе, а именно: конверсионные и Оже-электроны (КОЭ), рентгеновское излучение, а также гамма-кванты (ГК). Уникальность метода ОГРЭМС состоит в том, что: 1) информация из объема и поверхности кристалла извлекается одновременно; 2) использование в методе ОГРЭМС эффекта Мессбауэра как для изучения свойств поверхности, так и объема позволяет непосредственно сравнивать соответствующие экспериментальные данные.

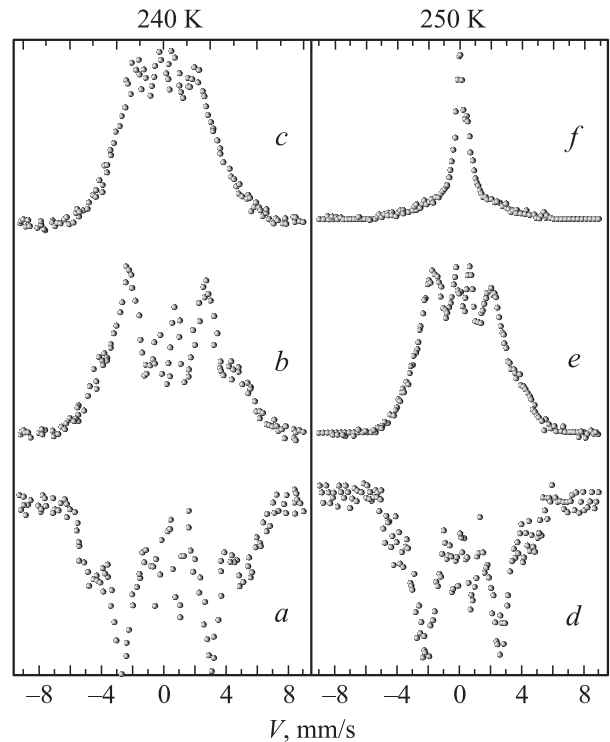
Используемый ОГРЭМ-спектрометр управляется ЭВМ в диалоговом режиме. Точность поддержания температуры лучше 0.1 К. Источником гамма-квантов является  $\text{Co}^{57}$  в матрице родия. Для калибровки скорости движения источника гамма-квантов использовалась фольга из металлического железа. Подгонка теоретических спектров к экспериментальным проводилась по методу наименьших квадратов с использованием специальных программ для обработки мессбауэровских спектров. Мессбауэровские исследования в области точки магнитного упорядочения достаточно сложны, если ионы железа в образце занимают два или более

неэквивалентных положения. В этом случае линии зеемановских секстиплетов в критической области температур плохо разрешены, что существенно ухудшает точность определения эффективных магнитных полей из экспериментальных спектров и соответственно качество полученных данных. Однако если магнитная структура кристалла образована ионами железа, занимающими эквивалентные положения, то мессбауэровский спектр состоит из одного зеемановского секстиплета, расщипровка которого в критической области температур существенно упрощается.

Исходя из изложенного выше, для исследований было выбрано соединение  $Fe_{1-x}Ga_xVO_3$ , имеющее простую магнитную структуру при замещении ионов Fe ионами галлия до  $x = 0.45$  [12–17]. Кристаллы  $Fe_{1-x}Ga_xVO_3$  принадлежат семейству кристаллов орторомбической сингонии. Магнитная структура  $Fe_{1-x}Ga_xVO_3$  (при  $x \leq 0.45$ ) состоит из двух магнитных подрешеток, образуемых ионами железа, занимающими два эквивалентных положения в октаэдрических позициях и связанных между собой антиферромагнитно в области температур ниже точки Нееля [12–16]. Симметрия кристалла (пространственная группа  $D_{3D}^6$ ) допускает существование слабого ферромагнитного момента в базисной плоскости, перпендикулярной оси третьего порядка [111], что было подтверждено экспериментально [18,19]. Фазовый переход при температуре Нееля в объемных кристаллах  $FeVO_3$  изучен достаточно подробно, что позволило сравнить экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, с результатами других авторов. В [20,21] были определены критические индексы для объемных кристаллов  $FeVO_3$ .

Для исследований нами использовались монокристаллические пластинки толщиной около  $80 \mu m$ , полученные методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве [13,17]. Плоскости пластин совпадали с базисной плоскостью (111). При изучении свойств поверхностного слоя требуется тщательная обработка поверхности образцов. Подготовка монокристаллов осуществлялась двумя способами: 1) механической полировкой с использованием тонких полировальных порошков и легких травителей; 2) химической полировкой в смеси кислот  $H_3PO_4$  и  $H_2SO_4$  в соотношении 1 : 1 при комнатной температуре в течение  $\sim 50$  h. Следует отметить, что повторяемость результатов эксперимента наблюдалась только во втором случае.

На рис. 1 приведены некоторые из экспериментальных мессбауэровских спектров, полученных методом ОГРЭМС. Спектры, снятые с регистрацией ГК в области температур ниже точки Нееля, состоят из одного зеемановского секстиплета. При температурах  $T \leq T_N$  соотношение линий секстиплета равно 3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3, что подтверждает правильность ориентации пластин. При нагревании исследуемых кристаллов выше температуры Нееля трансформация гамма-резонансных спектров происходит следующим образом. Расстояние между линиями зеемановского секстиплета постепенно умень-



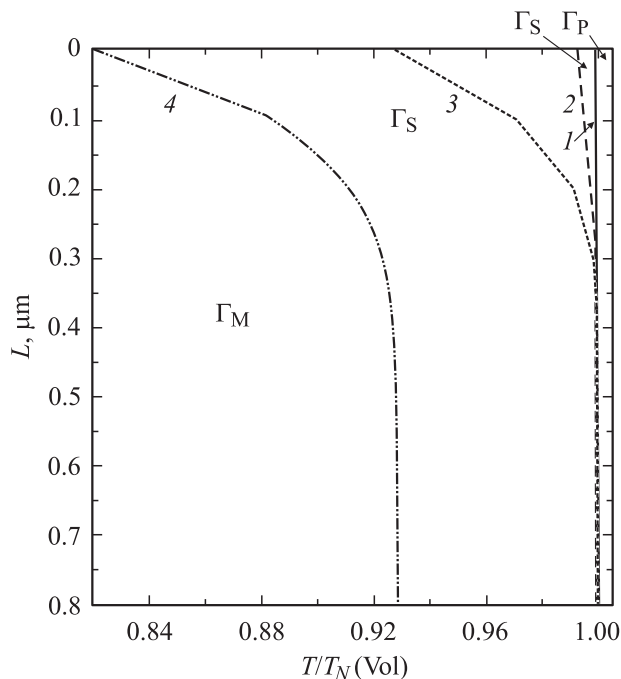
**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры  $Fe_{0.7}Ga_{0.3}VO_3$ , полученные при регистрации гамма-квантов (*a, d*), а также конверсионных и Оже-электронов из поверхностного слоя толщиной 200 (*b, e*) и 40 nm (*c, f*) при температуре 240 и 250 К.

шается и при приближении к точке Нееля наблюдаются спектры, на которых одновременно присутствуют зеемановские и парамагнитные линии (назовем такие спектры смешанными). При температуре Нееля линии схлопываются в парамагнитный дублет. Отметим, что в  $FeVO_3$  смешанные спектры были зарегистрированы в очень узкой области температур вблизи  $T_N$ , тогда как в кристаллах  $Fe_{0.7}Ga_{0.3}VO_3$  смешанные спектры появляются при температурах, достаточно удаленных от точки Нееля.

Мессбауэровские спектры, снятые при регистрации КОЭ в области температур, далеких от точки Нееля, аналогичны спектрам, полученным при регистрации гамма-квантов. При нагревании кристалла преобразование конверсионных электронных мессбауэровских спектров в парамагнитный дублет происходит подобно гамма-резонансным спектрам, однако происходит это при других значениях температур.

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)  $T_S(L) < T < T_N(L)$ .

Экспериментальные спектры в области температур  $T \leq T_S(L)$  представляют собой один зеемановский секстиплет с хорошо разрешенными линиями. Ширины всех линий секстиплета близки к естественным, т.е.



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма состояний  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{VO}_3$  в области температур Нееля. Цифрами 1 и 3 обозначены линии границ  $T_N(L)$ ; 2, 4 —  $T_S(L)$  для  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{VO}_3$  соответственно. Температурная шкала нормирована относительно температур Нееля кристаллов.

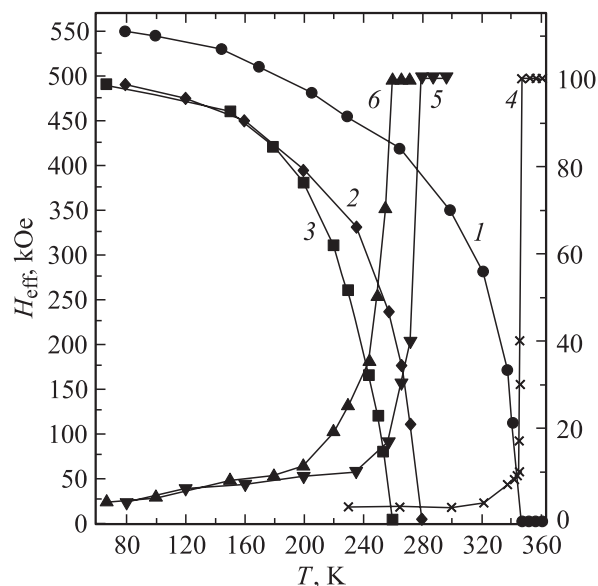
кристалл находится в магнитоупорядоченном состоянии  $\Gamma_M$ . В области температур  $T \geq T_N(L)$  экспериментальные спектры состоят из одного квадрупольного дублета. Это означает, что исследуемые слои и объем кристалла в данной области температур находятся в парамагнитном состоянии  $\Gamma_P$ . Линий, соответствующих сверхтонкому зеемановскому расщеплению, в этой фазе не наблюдается. На экспериментальных спектрах области  $T_S(L) < T < T_N(L)$  (рис. 2) на фоне зеемановского спектра появляются линии, напоминающие парамагнитный дублет фазы  $\Gamma_P$ . Обозначим эту фазу  $\Gamma_S$  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  $T_N(L)$ .

Фазовая диаграмма областей  $\Gamma_M$ ,  $\Gamma_S$  и  $\Gamma_P$ , полученная из экспериментальных спектров, представлена на рис. 2. Границы этих областей определялись следующим образом. Положение линий  $T_S(L)$  (линии 2, 4 на рис. 2) было найдено экстраполяцией к нулю температурных зависимостей интенсивностей внутренних (аналогичных парамагнитным) линий экспериментальных спектров. Фазовая граница  $T_N(L)$  (линии 1, 3 на рис. 2) определялась следующими методами, используемыми в мессбауэровской спектроскопии для установления температуры Нееля. 1) Из экспериментальных спектров, снятых в области фазового перехода, определяли спектр, на ко-

тором отсутствуют линии зеемановского расщепления и наблюдаются только квадрупольные линии парамагнитной фазы. Значение температуры, при которой исчезают зеемановские линии, принимали за точку Нееля. 2) По методу температурного сканирования, при котором определяется зависимость от температуры количества квантов, зарегистрированных детектором. Источник гамма-излучения при этом неподвижен или движется с постоянной скоростью. При приближении к  $T_N(L)$  со стороны низких температур количество квантов, зарегистрированных детектором, увеличивается, как это видно на рис. 3. В точке  $T_N(L)$  кривая достигает насыщения, и при дальнейшем повышении температуры количество регистрируемых квантов не изменяется (рис. 3). Оба метода дали одинаковые значения  $T_N(L)$ .

Из экспериментальных спектров были рассчитаны параметры сверхтонких взаимодействий. Температурные зависимости эффективных магнитных полей ( $H_{\text{eff}}$ ) показаны на рис. 3, из которого видно, что  $H_{\text{eff}}$  на ядрах ионов железа, находящихся в поверхностном слое, уменьшаются с повышением температуры быстрее, чем поля на ядрах ионов железа, занимающих положения 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.

Как видно из фазовой диаграммы (рис. 2), парамагнитное состояние отделяется от магнитоупорядоченного область  $\Gamma_S$ , в которой наблюдаются смешанные



**Рис. 3.** Зависимости от температуры эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа, расположенных в объеме (1, 2) кристаллов  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{VO}_3$  соответственно и в поверхностном слое толщиной 40 nm (3) кристалла  $\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{VO}_3$ . Температурные зависимости количества зарегистрированных гамма-квантов (4, 5), а также конверсионных и Оже-электронов (6) при „нулевой“ скорости мессбауэровского источника.

спектры. По мере приближения к поверхности образца граница  $T_S(L)$  фазового состояния  $G_S$  смещается в сторону низких температур. Фазовая граница  $T_N(L)$ , как видно из рис. 2, указывает на то, что температура перехода в парамагнитное состояние понижается при приближении к поверхности кристалла. В  $FeVO_3$  переход в неупорядоченное состояние поверхностного слоя толщиной  $\sim 40$  nm происходит при температуре на  $\sim 0.2$  градуса ниже, чем  $T_N$  для объема образца. В случае  $Fe_{0.7}Ga_{0.3}VO_3$ , когда 30% ионов железа замещены диамагнитными ионами, разница температур перехода в парамагнитное состояние поверхностного слоя и объема кристалла увеличивается до 20 градусов.

На основании экспериментальных результатов процесс перехода макроскопического кристалла в парамагнитное состояние можно описать следующим образом. При нагревании массивного образца парамагнитное состояние возникает на его поверхности, причем при температурах ниже  $T_N$  для объема кристалла, что происходит из-за отсутствия некоторых магнитных связей ионов, расположенных на поверхности. При дальнейшем повышении температуры парамагнитная фаза распространяется в глубь кристалла. При достижении  $T_N$  тепловая энергия разрушает магнитное упорядочение во всем оставшемся массиве кристалла.

Плавность смещения фазовых границ  $T_N(L)$  и  $T_S(L)$  при приближении к поверхности образца объясняется следующим образом. В [22] было показано, что эффективные магнитные поля (или намагниченности) в  $FeVO_3$  плавно понижаются в направлении к поверхности кристалла, причем при температурах, достаточно удаленных от точки Нееля. Следовательно, приповерхностный слой исследуемых кристаллов можно разделить на ряд тонких слоев, энергия обменных взаимодействий в которых понижается при приближении к поверхности и величина  $T_N(L)$  зависит от глубины  $L$  расположения слоя от поверхности.

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 неоднородное состояние, когда в объеме вещество магнитоупорядочено, тогда как поверхность образца — парамагнитна.

## Список литературы

- [1] М.И. Каганов, А.Н. Омелянчук. *ЖЭТФ* **61**, 4, 1679 (1971).
- [2] D. Mills. *Phys. Rev. B* **3**, 3887 (1971).
- [3] J. Mathon. *Rep. Progr. Phys.* **51**, 1 (1988).
- [4] T. Kaneyoshi. *J. Phys. Condens. Matter.* **3**, 4497 (1991).
- [5] R.D. McGrath, R.M. Mirzababayev, J.C. Walker. *Phys. Lett.* **67A**, 2, 149 (1978).
- [6] C. Rau. *Appl. Phys.* **A49**, 579 (1989).
- [7] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *ЖЭТФ* **105**, 2, 377 (1994); *ФТТ* **36**, 5, 1271 (1994).
- [8] А.С. Камзин, В.Л. Розенбаум. Письма в *ЖЭТФ* **67**, 11, 940 (1998); **69**, 1, 52 (1999); *ФТТ* **41**, 3, 4681 (1999).
- [9] А.С. Камзин, Б. Штал, Э. Канкелайт, Р. Геллерт, М. Мюллер, Д.Б. Вчерашний. Письма в *ЖЭТФ* **71**, 10, 643 (2000); B. Stahl, E. Kankeleit, R. Gellert, M. Muller, A.S. Kamzin. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 24, 5632 (2000).
- [10] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в *ЖТФ* **16**, 16, 38 (1990).
- [11] А.С. Камзин, Д.Б. Вчерашний. Письма в *ЖТФ* **28**, 9, 22 (2002).
- [12] L. Bernal, C.W. Struck, J.G. White. *Acta. Cryst.* **16**, 8, 849 (1963).
- [13] Л.В. Великанов, А.С. Прохоров, Е.Г. Рудашевский, В.Н. Селезнев. *ЖЭТФ* **66**, 5, 1847 (1974).
- [14] R.C. Le Craw, R. Wolfe, J.W. Nielsen. *Appl. Phys. Lett.* **14**, 11, 352 (1969).
- [15] J.C. Joubert, T. Shiek, W.B. White, R. Roy. *Mat. Res. Bull.* **3**, 671 (1968).
- [16] О.А. Баюков, В.П. Иконников, М.П. Петров, В.В. Руденко, В.Н. Селезнев, В.В. Усков. Тр. Междунар. конф. по магнетизму (МКМ-73). М. (1974). Т. 3. С. 313.
- [17] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, Е.В. Снеткова. *ФТТ* **45**, 11, 2025 (2003).
- [18] М.П. Петров, Г.А. Смоленский, А.П. Паугурт, С.А. Кижачев, М.К. Чижев. *ФТТ* **14**, 7, 109 (1972).
- [19] M. Eibschutz, M.E. Lines. *Phys. Rev. B* **7**, 11, 4907 (1973).
- [20] D.M. Wilson, S. Broersma. *Phys. Rev. B* **14**, 5, 1977 (1976).
- [21] А.Л. Иршинский, В.П. Ожогин, В.М. Черепанов, С.С. Якимов. *ЖЭТФ* **76**, 3, 1111 (1979).
- [22] А.С. Камзин, Б. Штал, Э. Канкелайт, Р. Геллерт, М. Мюллер, Д.Б. Вчерашний. Письма в *ЖЭТФ* **71**, 4, 197 (2000).