

©1995

ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА МАГНИТНЫХ СВЯЗЕЙ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО КРИСТАЛЛА Fe_3VO_6

А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, С.А.Камзин

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Поступило в Редакцию 17 декабря 1993 г.

Проведены исследования влияния количества магнитных связей ионов железа на свойства поверхности и объема антиферромагнитного макроскопического кристалла Fe_3VO_6 . Число магнитных связей ионов железа в соединении изменялось введением диамагнитных ионов Ga при синтезе монокристаллов. Для исследований использован метод одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии. Обнаружено, что допирование Fe_3VO_6 диамагнитными ионами Ga приводит к тому, что в объеме этого кристалла наблюдаются именно такие эффекты, которые имеют место на поверхности кристалла Fe_3VO_6 без диамагнитного допирования. Таким эффектами являются: 1) понижение температуры перехода в парамагнитное состояние; 2) существенное расширение температурной области релаксации спиновых магнитных моментов и области сосуществования парамагнитной и магнитоупорядоченной фаз. Таким образом, впервые получены экспериментальные доказательства того, что причина эффектов, наблюдаемых в объеме кристалла с диамагнитным допированием и на поверхности кристалла без допирования, одна и та же, а именно уменьшение количества магнитных соседей.

Основная масса работ, посвященных изучению свойств поверхности, выполнена на примере сверхтонких пленок [1]. Для понимания поверхностных явлений, для установления связи эффектов на поверхности и в объеме материала необходимы исследования поверхности макроскопических кристаллов, а также профилей изменения свойств (послойный анализ) поверхностного слоя. Особенно интересны исследования поверхности макрокристаллов при фазовых переходах в их объеме [1].

В работе [2] по исследованиям свойств поверхности была предсказана возможность существования поверхностного магнетизма. Было введено понятие поверхностной магнитной энергии и показано, что при отрицательной поверхностной энергии тело должно иметь макроскопический магнитный момент, экспоненциально уменьшающийся в глубину образца. Температура, при которой появляется поверхностный магнитный момент, выше температуры Кюри для объемного ферромагнетика. Аналогичный результат был получен в [3] для антиферромагнитных кристаллов на основе предположения, что энергии обменных взаимодействий ионов, расположенных на поверхности и в объеме образца, отличаются. В работах, появившихся после [2,3], для

описания свойств поверхности привлекались практически все методы, разработанные для изучения объемных свойств. В результате было показано, что магнитный порядок поверхности модифицируется вследствие нескольких причин. Трансляционная инвариантность кристалла разрушается в направлении перпендикулярном поверхности как из-за отсутствия магнитных соседей у ионов, расположенных на поверхности, так и потому, что магнитные взаимодействия (обменное взаимодействие, анизотропия и т.п.) на поверхности могут отличаться от взаимодействия в объеме кристалла.

Экспериментальные исследования подтвердили выводы теоретических работ. Так, было показано, что намагниченность на поверхности Sr, Co, Ni и Gd появляется при температурах выше точки магнитного упорядочения объема этих веществ (см. обзор [4] и ссылки в нем). Эти измерения были проведены на образцах в виде тонких порошков или тонких пленок.

При исследованиях свойств поверхности макроскопических антиферромагнитных кристаллов Fe_3VO_6 [5,6] и FeVO_3 [7] авторами было обнаружено, что по мере приближения к поверхности образца температура перехода в парамагнитное состояние понижается. Это понижение происходит в пределах поверхностного слоя «критической» толщины. Температура перехода плавно меняется от точки Нееля, соответствующей нижней (ближе к объему) границе этого слоя, до некоторой температуры на поверхности кристалла.

Целью настоящей работы было исследовать влияние типа (магнитный или диамагнитный) и количества магнитных соседей ионов на магнитные свойства поверхностного слоя. Для исследований были выбраны макроскопические монокристаллы Fe_3VO_6 , часть ионов железа в которых замещена диамагнитными ионами Ga. В [8,9] показано, что при небольшой концентрации диамагнитной добавки в объеме кристалла не наблюдается изменений кристаллической структуры и магнитных свойств, кроме понижения температур Нееля и спин-переориентационного фазового перехода.

Монокристаллы Fe_3VO_6 , допированные ионами Ga (химическая формула $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$), были синтезированы методом из раствора в расплаве [9]. Для измерений использовались монокристаллы после химического травления в смеси кислот H_3PO_4 и H_2SO_4 в соотношении 1:1 при комнатной температуре в течение ~50 час. Предыдущие эксперименты [5-7] показали, что повторяемость результатов при изучении поверхности кристаллов семейства боратов наблюдается только в случае применения такого способа подготовки поверхности.

Исследования проведены методом одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС), впервые предложенным авторами в [10,11]. Преимущество метода ОГРЭМС в том, что информация из поверхностных слоев и объема кристалла извлекается одновременно при одних и тех же условиях, в которых находится исследуемый объект. Для реализации метода ОГРЭМС был разработан универсальный детектор [11], не только регистрирующий гамма-кванты, рентгеновское характеристическое излучение и вторичные (конверсионные и оже-электроны одновременно, но и позволяющий проводить при этом селекцию этих электронов по энергиям [12]. На основе универсального детектора был построен автома-

тизированный спектрометр [13], позволяющий получать мессбауэровские спектры, регистрируя вышеперечисленные излучения. В помощи этой методики можно, регистрируя вторичные электроны, рентгеновское характеристическое излучение и гамма-кванты, изучать одновременно свойства поверхностного слоя толщиной около 50 нм, расположенного на любой глубине от поверхности в пределах 300 нм (точность определения толщины и глубины локализации слоя ± 10 нм, а также слоя толщиной до 10 μm и объема массивного образца соответственно [13]).

Источником гамма-излучения был Co^{57} в матрице Rh. Закон движения источника гамма-квантов имел треугольную форму. Линейность движения корректировалась по двум каналам: первый — обычная схема, отрицательной обратной связи; второй — компьютерная коррекция [13]. Такой способ коррекции почти на порядок по сравнению с известными улучшил линейность формы движения мессбауэровского источника.

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 электронов показаны на рис. 1. Зависимости эффективных магнитных полей от тем-

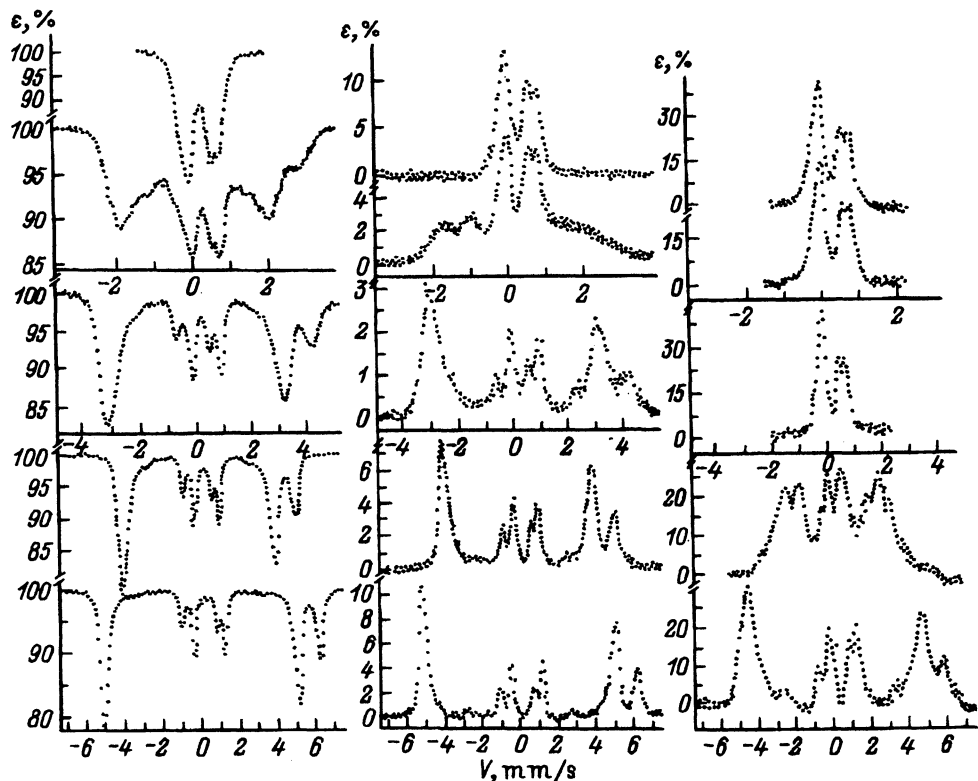


Рис. 1. Мессбауэровские спектры кристалла $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$, полученные при регистрации гамма-квантов (слева), рентгеновского характеристического излучения (средний столбец) и конверсионных и оже-электронов (справа), при температурах (снизу вверх): 410, 454.3, 474.5, 488, 495 К.

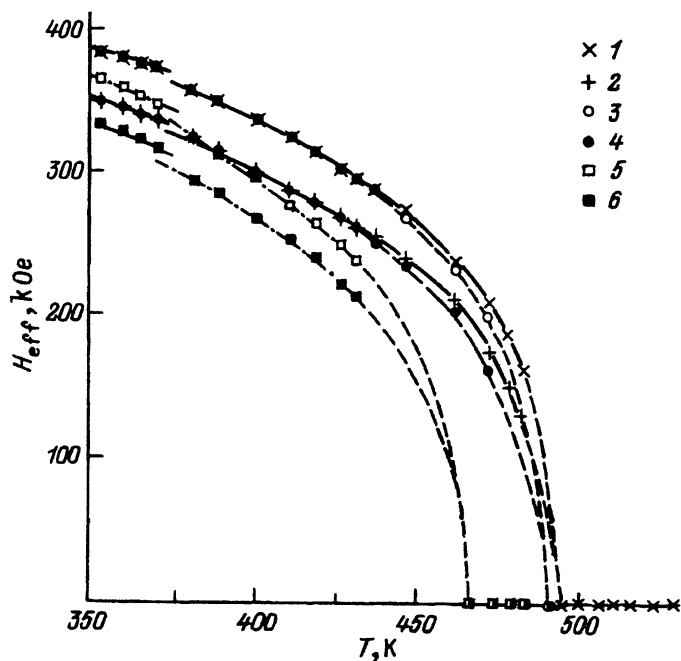


Рис. 2. Температурные зависимости эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа, занимающих 4с- и 8d-положения в $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$, полученные из мессбауэровских спектров при регистрации гамма-квантов (1, 2), рентгеновского характеристического излучения (3, 4) и конверсионных оже-электронов (5, 6) соответственно.

температуры, полученные из экспериментальных спектров, показаны на рис. 2. Температура поддерживалась с точностью до 0.1 К. Как видно из рис. 2, эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа, находящиеся в поверхностном слое толщиной 200 нм $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$, уменьшаются с повышением температуры быстрее, чем поля на ядрах ионов железа, находящихся в объеме этого кристалла. Спектры снимались в разных последовательностях по температурной шкале. Анализ данных показал повторяемость полученных результатов.

Анализ экспериментальных мессбауэровских спектров показал, что их можно разделить на группы: Γ_3 , Γ_y , Γ_c , Γ_p , соответствующие определенным температурным областям. Примеры спектров каждой области показаны на рис. 1. Облегчению математической обработки спектров способствовали следующие обстоятельства: 1) количество ионов железа в 8d-положениях в два раза больше, чем в 4с-положениях и, следовательно, интенсивности этих линий относятся как 2:1; 2) 8d и 4с ионы железа находятся в октаэдрических положениях, но разное количество магнитных связей приводит к тому, что эффективные магнитные поля на ядрах ионов в 8d- и 4с-положениях отличаются друг от друга, а благодаря квадрупольным расщеплениям линии секстиплетов существенно сдвигаются в противоположные стороны; 3) ориентация волнового вектора гамма-излучения в области точки Нееля вдоль направления эффективных магнитных полей в кристалле уменьшает количество линий в экспериментальном спектре, поскольку вторые и пятые линии зеемановских секстиплетов в этом случае отсутствуют.

Спектры, полученные в области температур от T_R^2 до T_c (фаза Γ_3), представляют собой наложение двух зеемановских секстиплетов, соответствующих $8d$ - и $4c$ -ионам железа. На спектрах, снятых при регистрации гамма-квантов в области Γ_3 вторые и пятые линии секстиплетов, соответствующие переходам $\pm 1/2 \Leftrightarrow \mp 1/2$, т.е. с $m = 0$, отсутствуют. Соотношение линий в секстиплетах в этой области, равное $3:0:1:1:0:3$, указывает на то, что магнитные моменты ионов железа параллельны волновому вектору гамма-квантов, который в свою очередь был ориентирован вдоль кристаллографической оси a . Интенсивности вторых и пятых линий на спектрах, полученных при регистрации рентгеновского характеристического излучения и вторичных (конверсионных и оже-) электронов, в обсуждаемой области температур не равны нулю. Это означает, что направление спиновых магнитных моментов в поверхностных слоях толщиной несколько μm отличается от ориентации спиновых моментов, наблюдаемых в объеме этого кристалла. Это различие усиливается по мере приближения к поверхности кристалла.

В области температур от $T_N(L)$ и выше, обозначенной Γ_p , спектры состоят из двух квадрупольных дублетов, соответствующих $8d$ - и $4c$ -ионам железа. Это означает, что в области Γ_p вещество находится в парамагнитном состоянии. Температура перехода в парамагнитное состояние определялась всеми способами, используемыми в месбауэровской спектроскопии: 1) из экспериментальных спектров, снятых в области фазового перехода, определяли спектр, на котором отсутствует зеемановское расщепление и наблюдаются только квадрупольные линии парамагнитной фазы (значение температуры, при которой исчезают зеемановские линии, принимали за точку Нееля); 2) по методу температурного сканирования, когда при неподвижном источнике гамма-излучения определяется количество гамма-квантов, зарегистрированных детектором в зависимости от температуры: при приближении к точке перехода со стороны низких температур количество квантов, зарегистрированных детектором, увеличивается, в точке перехода кривая достигает насыщения, и при дальнейшем повышении температуры количество регистрируемых квантов не изменяется. Величины, полученные всеми этими способами, совпадали.

В области Γ_y , которая простирается от температуры $T_y(L)$ до $T_c(L)$, месбауэровские спектры подобны полученным в области Γ_3 , но за одним исключением. Начиная от температур $T_y(L)$, ширины внешних линий секстиплетов увеличиваются и это уширение растет по мере повышения температуры. Ширины третьих и четвертых линий зеемановских секстиплетов в обсуждаемой области температур не меняются. Такие спектры объясняются уменьшением времени релаксации спиновых магнитных моментов [6,7].

Спектры, наблюдаемые в области Γ_c , представляют собой наложение на спектры фазы Γ_y линий парамагнитных дублетов фазы Γ_p . Назовем такие спектры смешанными. При повышении температуры от $T_c(L)$ до $T_N(L)$ внешние линии секстиплетов сближаются и их интенсивности уменьшаются, а при $T_N(L)$ эти линии исчезают, тогда как интенсивность парамагнитных линий увеличивается.

Полученная из экспериментальных спектров фазовая диаграмма показана на рис. 3. Положение границы $T_c(L)$ определялось экстраполяцией к нулю температурных зависимостей интенсивностей парамаг-

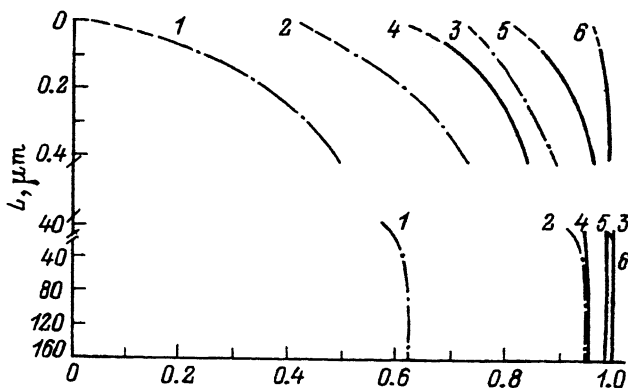


Рис. 3. Фазовая диаграмма $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ и Fe_3VO_6 . Цифрами 1 и 4 обозначены линии границ $T_N(L)$, 2, 5 — $T_C(L)$, 3, 6 — $T_P(L)$ для $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ и Fe_3VO_6 соответственно. Температурная шкала нормирована следующим образом: величины T_N принимались за единицу, а 330 К — за нуль.

нитных линий. Положение границы $T_N(L)$ было найдено из температурных зависимостей ширин внешних линий. Способы определения границы $T_N(L)$ описаны выше. Как видно из рис. 3, в области T_N наблюдается состояние, когда в объеме вещество магнитоупорядочено, тогда как поверхность образца парамагнитна. Парамагнитная и магнитоупорядоченная фазы разделяются областями Γ_y и Γ_c . На этом же рисунке приведена фазовая диаграмма состояний, полученная для Fe_3VO_6 в [6]. Сравнение показывает, что состояния Γ_y и Γ_c как на поверхности, так и в объеме $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ наблюдаются в гораздо более широких температурных областях, чем в Fe_3VO_6 . Разница в температурах магнитного упорядочения поверхностного слоя толщиной 200 нм и объема $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ составляют 28 К, тогда как для Fe_3VO_6 эти температуры различаются на 3 К.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Допирование кристалла Fe_3VO_6 диамагнитными ионами Ga приводит к уменьшению количества магнитных соседей у ионов железа. Вследствие этого как в объеме, так и на поверхности $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ по сравнению с Fe_3VO_6 наблюдается понижение температур перехода в парамагнитное состояние, расширение температурной области релаксационных процессов в области сосуществования магнитных и парамагнитных фаз. Другими словами, на поверхности кристалла без диамагнитного допирования наблюдаются эффекты, имеющие место в объеме кристалла с диамагнитным допированием, и появляются они вследствие уменьшения количества магнитных соседей. Таким образом, одной из причин изменения магнитных свойств поверхности является то, что количество магнитных соседей у ионов, расположенных на поверхности, меньше, чем у ионов, занимающих положения в объеме. При продвижении вглубь кристалла энергия взаимодействия плавно возрастает, и происходит это, вероятнее всего, в пределах поверхностного слоя «критической» толщины. На нижней границе этого слоя энергия взаимодействия становится равной энергии обменного взаимодействия в объеме кристалла. Для выбранной в настоящей работе концентрации ионов Ga в Fe_3VO_6 эти процессы в объеме кристалла наблюдаются практически в той же температурной области, что и на поверхности Fe_3VO_6 без диамагнитного замещения.

Список литературы

- [1] Каганов М.П., Чубуков А.В. // Магнитные свойства кристаллических и аморфных сред. Новосибирск: Наука, 1989. С. 148-165.
- [2] Каганов М.И., Омелянчук А.Н. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. № 4. С. 1679-1685.
- [3] Mills D.L. // Phys. Rev. B. V. 3. N 11. P. 3887-3895.
- [4] Kaneyoshi T. // J. Phys.: Cond. Matter. 1991. V. 3. P. 4497-4522.
- [5] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 11. С. 3278-3181.
- [6] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. № 9. С. 538-542; Камзин А.С., Григорьев Л.А. // ЖЭТФ. 1994. Т. 105. № 2.
- [7] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 16. В. 15. С. 48-52; Камзин А.С., Григорьев Л.А. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 5. С. 1271-1283.
- [8] Баюков О.А., Иконников В.П., Петров М.И. и др. // Тр. Междунар. конф. по магнетизму. М., 1973. Т. 3. С. 313-319.
- [9] Камзин А.С., Григорьев Л.А., Камзин С.А. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 5. С. 1399-1415.
- [10] Kamzin A.S., Rusakov V.P., Grigor'ev L.A. «Physics of Transition Metals». International Conf. USSR. 1988. Proceed. Pt. 2. P. 271-274.
- [11] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 16. С. 38-42.
- [12] Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 8. С. 50-55.
- [13] Камзин А.С., Иркаев С.И., Мальцев Ю.П., Григорьев Л.А. // ПТЭ. 1993. № 1. С. 80-89; Камзин А.С., Григорьев Л.А. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 21. С. 31-36.