

Синтез и исследования слабоферромагнитных монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$

© А.С. Камзин, Л.П. Ольховик*, Е.В. Снеткова

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

* Харьковский национальный университет,
61077 Харьков, Украина

E-mail: kamzin@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 12 февраля 2003 г.)

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве синтезированы монокристаллы бората железа FeVO_3 , часть ионов железа в которых замещена диамагнитными ионами Ga. Химический состав синтезированных кристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$ ($x = 0; 0.15; 0.25$ и 0.3) был определен из данных рентгеновского микроанализа. Для выращенных кристаллов с использованием мессбауэровской спектроскопии и магнитометрических методов определены параметры сверхтонкого взаимодействия (эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа, квадрупольные расщепления и изомерные химические сдвиги), температуры Нееля и получены их температурные зависимости.

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

Кристаллы бората железа FeVO_3 и Fe_3VO_6 , впервые синтезированные и описанные в [1,2] соответственно, привлекают большое внимание исследователей, поскольку обладают рядом интересных свойств. Так, например, в Fe_3VO_6 были обнаружены спин-переориентационные фазовые переходы [3,4], имеющие характерные особенности, не наблюдавшиеся ранее в других соединениях. При замещении ионов железа в Fe_3VO_6 диамагнитными ионами Ga или Al наблюдается существенный сдвиг температур Нееля и ориентационного перехода в сторону низких температур [5]. Замещение ионов железа сочетанием ионов Co и Ti до 6 at.% понижает температуру переориентации спинов от 415 до 0 К [6]. Дальнейшее повышение концентрации ионов Co и Ti приводит к образованию новой антиферромагнитной фазы [6]. При исследованиях $\text{Fe}_{3-x}\text{Ga}_x\text{VO}_6$ было обнаружено, что замещение всего лишь 9 at.% ионов железа ионами галлия на порядок увеличивает толщину поверхностного слоя, свойства которого отличаются от свойств объема кристалла [7].

Соединение FeVO_3 имеет простую магнитную структуру, аналогичную структуре гематита, однако обладает магнитными свойствами, выгодно отличающими его от ферритов со слабым ферромагнетизмом [8]. Это позволило использовать монокристаллы FeVO_3 в качестве модельных при изучении свойств поверхностных слоев и обнаружить ряд новых явлений (см. работы [9,10] и ссылки в них). Дальнейшее развитие исследований свойств поверхности макроскопических кристаллов требует расширения круга изучаемых объектов. В связи с изложенным выше представляют интерес исследования влияния диамагнитного замещения как на свойства кристалла в целом, так и на свойства тонкого поверхностного слоя на примере соединения FeVO_3 .

Целью настоящей работы было: 1) изучить условия синтеза монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$, в которых ионы железа частично ($0 \leq x \leq 0.45$) замещены диамагнитными ионами галлия, 2) провести исследования кристаллических и магнитных свойств полученных соединений. Для синтеза монокристаллов использован метод спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. В основу условий синтеза были взяты результаты, полученные в работах [1,8,11], в которых описаны условия выращивания кристаллов как кристаллов FeVO_3 без примесей, так и FeVO_3 , допированных различными ионами. Растворителем служила смесь Fe_2O_3 , V_2O_5 , PbF_2 (марки осч) и PbO (марки хч). Содержание изотопа Fe-57 в окиси железа было естественное. Реактивы просушивались в течение 12 часов при 200°C . После просушивания реактивы протирались через сито. Затем взвешивалось необходимое количество компонент, которые тщательно перемешивались. Полученная таким образом шихта в платиновом тигле помещалась в электрическую печь с программным регулятором температуры. Температурный режим выращивания кристаллов был следующим. Шихта расплавлялась при температуре 1073 К, затем нагревалась со скоростью 200 К/ч до 1373 К и при этой температуре выдерживалась в течение 10 часов. После этого температура понижалась со скоростью 3 К/ч. При достижении 873 К печь выключалась и охлаждалась до комнатной температуры. Из полученного застывшего расплава кристаллы вымывались горячим водным раствором (20 vol.%) азотной кислоты.

Синтезированные кристаллы $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_6$ с концентрацией ионов галлия $0 \leq x \leq 0.45$ имели форму шестиугольных пластинок размерами до $6 \times 6 \text{ mm}^2$ и толщиной до 0.5 mm. Параметры решетки синтезированных кристаллов, полученные по данным рентгеновского анализа, совпадали с приведенными в работе [12].

На выращенных монокристаллах были проведены исследования состава соединения с использованием рентгеновского микроанализа. В результате было обнаружено, что синтезированы кристаллы $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_6$ с $x = 0$; 0.15; 0.25; 0.3 и 0.45. Магнитные свойства кристаллов изучались с помощью магнитометрических методов. Мессбауэровские измерения проведены с использованием автоматизированного спектрометра в геометрии пропускания гамма-излучения через исследуемый кристалл. Закон движения источника гамма-квантов имел треугольную форму и линейность его корректировалась дополнительным каналом. Источник гамма-излучения Co^{57} в матрице Rh. Для температурных измерений использовалась малоградиентная печь. Исследования были проведены на монокристаллах в виде пластинок толщиной менее 0.1 мм.

Рентгеноструктурные исследования показали, что синтезированные кристаллы $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_6$ имеют орторомбическую кристаллическую структуру и относятся к соединениям с пространственной группой D_{3d}^6 . Кристаллографическая и магнитная ячейки эквивалентны. Плоскости синтезированных монокристаллических пластинок, как показали рентгенографические измерения, соответствует базисная плоскость (111). В элементарной ячейке находятся два магнитных иона, магнитные моменты которых располагаются в базисной плоскости и ориентированы противоположно друг другу под небольшим углом, создавая слабый ферромагнитный момент, направленный вдоль кристаллографической оси [111].

На рис. 1 представлены данные о соотношениях между концентрацией галлия в шихте и его содержанием в полученных кристаллах. Из экспериментально полученных зависимостей магнитного момента от температуры и содержания галлия были определены величины температур Нееля, приведенные на рис. 1. Температура перехода в парамагнитное состояние определялась также способами, используемыми в мессбауэровской спектроскопии, а именно: 1) из экспериментальных спектров, снятых в области фазового перехода, определяли спектр, на котором зеемановское расщепление равно нулю и наблюдаются только квадрупольные линии парамагнитной фазы; значение температуры, при которой исчезают зеемановские линии, принимали за точку Кюри; 2) по методу температурного сканирования, когда точка перехода определяется из температурной зависимости количества квантов, зарегистрированных детектором при движении источника гамма-излучения с постоянной скоростью (или неподвижном). На рис. 2 приведена экспериментальная кривая для $x = 0$, полученная вторым способом. Зависимости для кристаллов с другими концентрациями галлия не показаны для упрощения рисунка. Как видно по экспериментальной кривой, представленной на рис. 2, 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 изме-

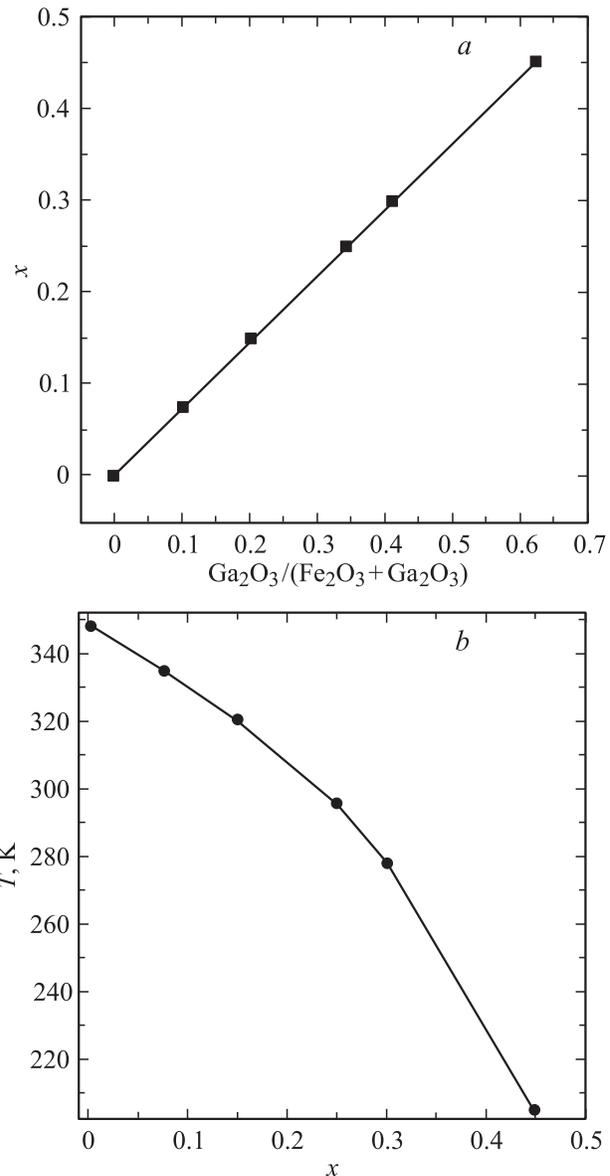


Рис. 1. Зависимость (а) концентрации ионов галлия (x) в синтезированных соединениях от состава шихты $[\text{Ga}_2\text{O}_3/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3)]$ и температуры Нееля от содержания ионов галлия (x) в кристаллах (b).

няется. Величины температур перехода в парамагнитное состояние, определенные описанными выше способами, совпали как между собой, так и с данными работы [13]. Введение диамагнитных ионов приводит к понижению магнитного момента и, как видно из рис. 1, температуры Нееля.

Мессбауэровские спектры синтезированных кристаллов в парамагнитной области температур состоят из двух линий квадрупольного расщепления. В магнитоупорядоченной области на спектрах наблюдается один зеемановский секстиплет, ширины линий которого увеличиваются с повышением концентрации галлия в кристаллах. Соотношение линий спектров указывает

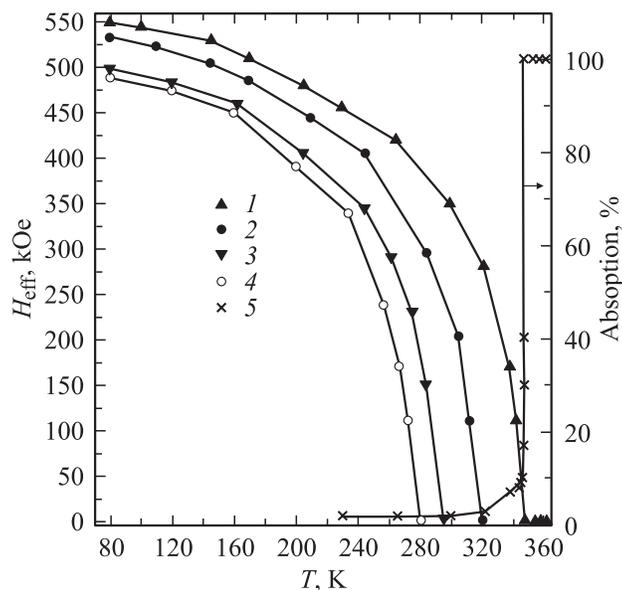


Рис. 2. Зависимости от температуры эффективных магнитных полей для ионов железа в $Fe_{1-x}Ga_xVO_3$ (1–4), а также количества зарегистрированных импульсов (5) при „нулевой“ скорости движения источника гамма-квантов. Точки соединены для наглядности. x : 1 — 0, 2 — 0.15, 3 — 0.25, 4 — 0.3.

на то, что магнитные моменты в исследуемых кристаллах расположены в плоскости (111). Из экспериментальных спектров были определены параметры сверхтонкого взаимодействия. Зависимости эффективных магнитных полей, действующих на ядра ионов железа, от температуры и содержания ионов железа в кристаллах показаны на рис. 2. Эффективные магнитные поля в $Fe_{1-x}Ga_xVO_3$ уменьшаются, как видно из рис. 2, с повышением концентрации ионов галлия. Температурные зависимости спонтанного магнитного момента и эффективного магнитного поля, пропорционального намагниченности образца, совпадают в пределах ошибки эксперимента. Отсюда можно сделать вывод, что угол скоса магнитных подрешеток не зависит от температуры, что совпадает с выводами работ [7,12]. Величина квадрупольного расщепления линий в парамагнитной области температур составляет 0.76 ± 0.05 mm/s и в пределах ошибки не меняется с повышением концентрации ионов галлия. Объясняется это, возможно, тем, что замещение ионов железа галлием, имеющим близкий ионный радиус, приводит лишь к незначительному искажению решетки. Величина изомерного химического сдвига, равная 0.26 ± 0.05 mm/s относительно источника Co-57 в Rh, также не зависит от степени замещения ионов железа в исследуемых соединениях.

Основные выводы работы сводятся к следующему. Определены состав компонент и температурные условия для синтеза монокристаллов $Fe_{1-x}Ga_xVO_3$ при x от 0 до 0.45. Исследованы магнитные свойства кристаллов $Fe_{1-x}Ga_xVO_3$ с $x = 0; 0.15; 0.25; 0.3$ и 0.45. Обнаружено, что при таких величинах диамагнитного замещения

ионов железа: 1) не наблюдается изменений кристаллической и магнитной структуры; 2) с увеличением концентрации ионов галлия наблюдается понижение температуры Нееля.

Список литературы

- [1] L. Bernal, C.W. Struck, J.G. White. *Acta. Cryst.* **16**, 8, 849 (1963).
- [2] J.G. White, A. Miller, R.E. Nielsen. *Acta. Cryst.* **19**, 6, 1060 (1965).
- [3] R. Wolfe, R.D. Pierce, M. Eibschutz, J.W. Nielsen. *Solid State Commun.* **7**, 13, 949 (1969).
- [4] А.С. Камзин, В.А. Боков, М.К. Чижов. *ФТТ* **18**, 9, 2795 (1976); А.С. Камзин, В.А. Боков. *ФТТ* **19**, 7, 2131 (1977).
- [5] N. Koshizuka, M. Hirano, T. Okuda, S. Nakamura, H. Hiruma, T. Tsushima. *20 Conf. on Magnetism & Magnetic Materials* (1974). Pt 1. P. 61.
- [6] M. Hirano, T. Okuda, T. Tsushima, S. Umemura, K. Kohn, S. Nakamura. *Solid State Commun.* **15**, 6, 1129 (1971).
- [7] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев, С.А. Камзин. *ФТТ* **36**, 5, 1399 (1994); **37**, 1, 66 (1995).
- [8] Л.В. Великов, А.С. Прохоров, Е.Г. Рудашевский, В.Н. Селезнев. *ЖЭТФ* **66**, 5, 1847 (1974).
- [9] В.Е. Зубов, Г.С. Кринчик, В.Н. Селезнев, М.Б. Стругацкий. *ЖЭТФ* **94**, 10, 290 (1977); V.E. Zubov, G.S. Krinchik, V.N. Seleznyov, M.B. Strugatsky. *J. Magn. Magn. Mater.* **86**, 105 (1990).
- [10] 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).
- [11] R.C. LeCraw, R. Wolfe, J.W. Nielsen. *Appl. Phys. Lett.* **14**, 11, 352 (1969).
- [12] J.C. Joubert, T. Shiek, W.B. White, R. Roy. *Mat. Res. Bull.* **3**, 671 (1968).
- [13] 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. Москва* (1974). Т. 3. С. 313.