

# ИССЛЕДОВАНИЯ СПИН-ПЕРЕОРИЕНТАЦИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ПОВЕРХНОСТИ $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.С.Камзин, Л.А.Григорьев

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

194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 9 марта 1993 г.

После переработки 7 апреля 1993 г.

Исследован спин-переориентационный фазовый переход в поверхностном слое объемного антиферромагнитного кристалла со слабым ферромагнитным моментом  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ . Для измерений использовалась разработанная методика, основанная на эффекте Мессбауэра, позволяющая изучать одновременно поверхностные и объемные свойства массивного материала. Обнаружено: 1) спин-переориентационный фазовый переход первого рода, наблюдающийся в объеме кристалла, сопровождается плавной переориентацией спинов на поверхности кристалла и эта плавность возрастает по мере приближения к поверхности; 2) направления магнитных моментов на поверхности и в объеме кристалла виа переориентационного перехода отличаются. Полученные экспериментальные данные находятся в согласии с выводами феноменологической теории.

В настоящее время изучение фазовых переходов на поверхности привлекает большое внимание. Основная масса этих работ посвящена переходам в точке Кюри [1]. Существенно меньше исследованы спин-переориентационные фазовые переходы (СПФП) в поверхностном слое.

В первых работах по изучению поверхностного магнетизма [2,3] 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) при температурах выше СПФП типа Морина. В  $\text{ErFeO}_3$  [4] и в  $\text{TbFeO}_3$  [5] в поверхностном слое обнаружено повышение температуры (до 40°) начала переориентации спинов по сравнению с объемом. Мессбауэровские исследования  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [6] показали смещение СПФП на единицы градусов в поверхностном слое, тогда как в работе [7], в пределах ошибки измерений ( $\pm 5\text{ K}$ ), разницы в температурах СПФП на поверхности и в объеме  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не обнаружили. Переориентация спинов типа  $G_x\text{F}_z \leftrightarrow G_z\text{F}_x$  в объеме  $\text{TbFeO}_3$  [8,9] превращается в поверхностном слое в переход типа Морина  $G_x\text{F}_z \leftrightarrow G_y$  [5]. На поверхности  $\text{FeBO}_3$  [10,11], так же как и на  $\text{TbFeO}_3$  [5], был обнаружен переходный слой, в котором происходит изменение магнитных свойств. Мессбауэровские исследования поверхностного слоя и объема массивного кристалла  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  показали [12,13] совпадение областей температур СПФП и механизмов переориентации спинов, то есть в поверхностном слое, так же как в объеме кристалла [14], наблюдается СПФП первого рода с образованием неоднородного состояния.

Теоретическое рассмотрение проблемы СПФП на поверхности было проведено М.И.Кагановым [15], построившим феноменологическую теорию СПФП на поверхности и показавшим, что переходы в объеме должны сопровождаться поверхностными переходами, причем должна измениться (сузиться) форма температурной петли гистерезиса. Были получены зависимости угла ориентации спинов на поверхности кристалла от величины первой константы анизотро-

ции для разных ориентаций легкой оси намагничивания на поверхности при наличии в объеме магнетика СПФП первого рода [15].

Для сравнения с теоретическими данными результатов экспериментальных работ явно недостаточно. Кроме того, вышеперечисленные методики исследуют поверхностный слой достаточно большой толщины, свойства которого, по-видимому, могут быть близки к свойствам объема кристалла.

В связи с вышеизложенным нами была поставлена задача исследовать магнитную структуру и СПФП в тонком поверхностном слое массивного кристалла  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ .

Для исследований использовался предложенный в [13] метод одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС). Позже в [16] он был назван Simultaneous Triple Radiation Mossbauer Spectroscopy (STRMS). Метод ОГРЭМС позволяет, одновременно регистрируя гамма-кванты (ГК), рентгеновское характеристическое излучение (РХИ) и вторичные электроны (ВЭ), исследовать свойства объема, поверхностных слоев толщиной несколько мкм и толщиной 300 нм, соответственно, массивного кристалла. Однако в настоящей работе требовалось исследовать поверхностные слои толщиной менее 300 нм, поэтому пропорциональный детектор ВЭ используемой методики одновременной регистрации этих излучений в области температур от 100 до 750 К, описанной в [17], был усовершенствован так, чтобы проводить селекцию ВЭ по энергиям. Как известно, энергия электронов, покинувших образец, тем меньше, чем глубже находится слой, в котором этот электрон образовался. Таким образом, усовершенствование методики позволило получить мессбауэровские спектры слоя толщиной  $\sim 40$  нм, находящегося от поверхности в пределах 300 нм, регистрируя ВЭ различных энергетических групп, а также объема массивного образца, регистрируя ГК, причем одновременно, при одних и тех же условиях, в которых находится исследуемый объект.

Исследования поверхности проводились на кристаллах, подвергнутых химической полировке в смеси кислот  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в соотношении 1:1 при комнатной температуре в течение  $\sim 50$  ч.

Экспериментальные мессбауэровские спектры, полученные при температурах ниже и выше области СПФП, состоят из двух секстиплетов, соответствующих ионам железа в 8d и 4c неэквивалентных положениях. Спектры, полученные в области СПФП при регистрации ГК и ВЭ, приведены на рис.1. Положения зеемановских линий, соответствующих различным фазам, показаны на рис.1 сплошными и штриховыми линиями. Интенсивности линий, относящихся к 8d-ионам железа, в два раза выше интенсивностей линий 4c-ионов железа. Внутри области СПФП, как видно из рис.1, экспериментальные спектры являются суперпозицией спектров, наблюдающихся при температурах ниже и выше области СПФП. Положения линий, относящихся к разным фазам, хорошо разрешаются (рис.1), что позволяет исследовать поведение магнитных моментов каждой фазы.

Анализ спектров показал, что внутри области СПФП при повышении температуры интенсивность линий фазы, наблюдаемой ниже СПФП, уменьшается, и при некоторой температуре эти линии исчезают. Интенсивность линии фазы, наблюдаемой выше СПФП, при этом растет по мере повышения температуры внутри области СПФП от нуля до максимального значения.

Из соотношения интенсивностей первых и вторых (пятых и шестых) линий

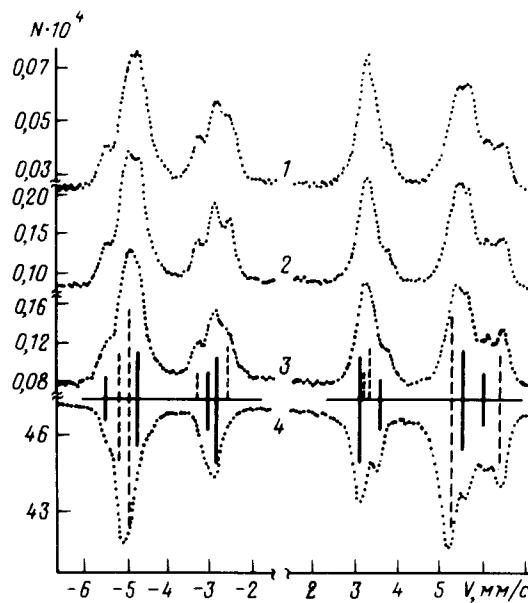


Рис.1. Мессбауэровские спектры  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ , полученные в области температуры спин-переориентационного фазового перехода при регистрации вторичных электронов (1,2,3) и гамма-квантов (4), то есть из поверхностных слоев от 0 до 40 нм, от 50 до 90 нм, от 150 до 200 нм и из объема кристалла, соответственно

зеемановских секстиплетов при использовании формулы (см. например [18])

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

были найдены углы  $\theta$ , определяющие направление магнитных моментов относительно волнового вектора  $\gamma$ -излучения. Температурные зависимости величин углов  $\theta$  в исследуемых поверхностных слоях и объеме кристалла приведены на рис.2. Из рис.2 видно, что угол  $\theta$ , определенный для объема кристалла, принимает только два значения: 0 и  $\pi/2$ . Это хорошо видно на спектре, полученном при регистрации ГК (рис.1, нижний спектр), на котором вторые и пятые линии в области СПФП состоят из компонентов, принадлежащих фазе, наблюдаемой ниже СПФП, тогда как вторые и пятые линии секстиплетов, соответствующих фазе, наблюдаемой выше СПФП, отсутствуют. Это означает, что магнитные моменты, расположенные в объеме кристалла, направлены вдоль оси  $c$  ниже температуры СПФП и вдоль оси  $a$  выше СПФП. В области температур СПФП наблюдается сосуществование этих двух фаз. Эти результаты убедительно доказывают, что пересориентация спинов в объеме кристалла  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  происходит как фазовый переход первого рода с образованием в области температур от  $T_1$  до  $T_2$  неоднородного состояния, что согласуется с данными предыдущих исследований [14].

В слоях, лежащих от поверхности на глубине менее 200 нм, величины углов  $\theta$ , как видно из рис.2, отличаются от значений, полученных для объема кристалла. При температурах выше 300 К, но вне области СПФП, магнитные моменты в поверхностных слоях (рис.2) отклонены от направлений, вдоль

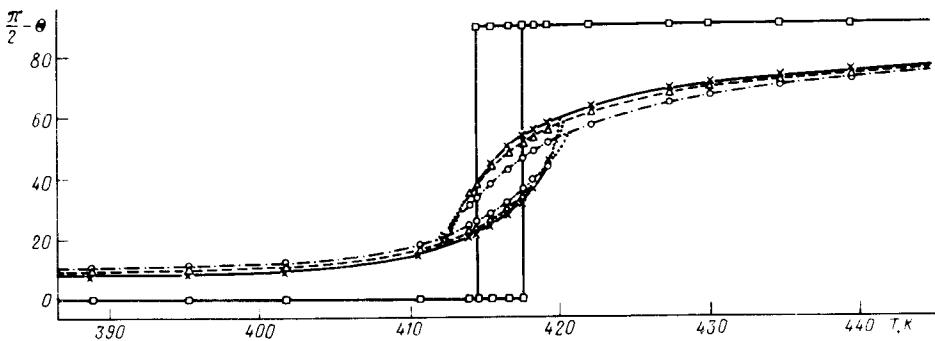


Рис.2. Температурные зависимости угла отклонения спиновых магнитных моментов  $\theta$ , полученные из спектров  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ , приведенных на рис.1:  $\circ, \Delta, x$  – для поверхностных слоев и  $\square$  – объема кристалла

которых ориентированы моменты в объеме кристалла. Это наблюдается при температурах, существенно ниже температуры  $T_1$ , при которой начинается переориентация  $G_x F_z \leftrightarrow G_z F_x$  в объеме кристалла. По мере приближения к поверхности или к области СПФП угол отклонения  $\theta$  увеличивается.

В области СПФП в поверхностном слое менее 200 нм угол  $\theta$  плавно меняется (рис.2) от одного значения к другому. Таким образом, переориентация магнитных моментов происходит путем плавного поворота от одного направления к другому. Чем ближе к поверхности кристалла расположен наблюдаемый слой тем плавнее происходит переориентация спинов. Это хорошо видно на рис.1 из простого сравнения интенсивностей линий различных фаз. Кроме того, на спектрах ВЭ в отличие от спектров, полученных при регистрации ГК, постоянно присутствуют вторые и пятые линии зеемановских секстиплетов обеих фаз.

После завершения фазового перехода магнитные моменты в поверхностном слое ориентируются не вдоль кристаллографической оси  $c$  (как магнитные моменты в объеме кристалла), а под небольшим углом к ней. Угол этого отклонения в области температур выше СПФП тем меньше, чем дальше от поверхности кристалла находится исследуемый слой. По мере повышения температуры от СПФП величина отклонения магнитных моментов от оси  $c$  уменьшается.

Из сравнения полученных экспериментальных результатов с данными теоретических исследований обнаружено, что экспериментальные данные аналогичны описанной в [15] ситуации, когда направление легкой оси намагничивания на поверхности не совпадает ни с направлением нормали к поверхности, ни с плоскостью поверхности кристалла.

- 
1. U.Gradmann, JMM **100**, 481 (1991).
  2. Г.С.Кринчик, В.Е.Зубов, ЖЭТФ **69**, 707 (1975).
  3. В.Е.Зубов, Г.С.Кринчик, В.А.Лыков, ЖЭТФ **80**, 229 (1981).
  4. Е.А.Балыкина, Е.А.Ганьшина, Г.С.Кринчик, ЖЭТФ **93**, 1879 (1987).
  5. Е.А.Балыкина, Е.А.Ганьшина, Г.С.Кринчик, ФТТ **30**, 570 (1988).
  6. O.Nikolov et al., Hyperfine Interaction **39**, 409 (1988).

7. T.Shinjo et al., JMMM **35**, 133 (1983).
8. В.Н.Деркаченко, А.М.Кадомцева и др., Тезисы Всесоюзн. конф. по физике низких температур НТ-19. Изд. АН БССР, 1976, с.594.
9. E.Boree and J.J.Hamman, J.Phys. **36**, 391 (1975).
10. В.Г.Лабушкин, В.В.Руденко, Э.Р.Саркисов и др., Письма в ЖЭТФ **34**, 568 (1981).
11. В.Е.Зубов, Г.С.Кринчик, В.Н.Селезнев, М.Б.Стругацкий, ЖЭТФ **94**, 290 (1988).
12. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, ФТТ **32**, 364 (1990).
13. A.S.Kamzin, V.P.Rusakov, and L.A.Grigoriev, "Phys. of Trans. Metals". Intern. Conf. USSR. 1988. Proceeb. pt.II, p.271.
14. А.С.Камзин, В.А.Боков, М.К.Чижов, ФТТ **18**, 2795 (1976); А.С.Камзин, В.А.Боков, ФТТ **19**, 2131 (1977).
15. М.И.Каганов, ЖЭТФ **79**, 1544 (1980).
16. U.Gonzer et al., Hyperfine Interaction **66**, 95 (1991).
17. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, Письма в ЖТФ **16**, 38 (1990).
18. "Химическое применение Мессбауэровской спектроскопии". Сб. статей под ред. В.И.Гольданского, Л.И.Крижанского, В.В.Храпова. М.: Мир, 1977.