

Исследования спин-переориентационного фазового перехода на поверхности и в объеме монокристаллов α -Fe₂O₃

А. С. Камзин¹⁾, Д. Б. Вчерашний

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 6 мая 2002 г.

В прямом сравнении свойств тонкого поверхностного слоя и объема макроскопических кристаллов гематита (α -Fe₂O₃) изучены: магнитная структура поверхностного слоя и объема, а также процессы, наблюдаемые при спин-переориентационном фазовом переходе (СПФП). Для исследований использован метод одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии, позволяющий одновременно изучать свойства поверхностного слоя и объема макроскопических образцов и сравнивать их напрямую. Получены прямые данные о существовании на поверхности кристаллов гематита “переходного” слоя, существование которого было предположено и описано Г. С. Кринчиком и В. Е. Зубовым (ЖЭТФ **69**, 707 (1975)). Исследования в области СПФП показали: 1) СПФП типа Морина в объеме образца происходит скачком (фазовый переход первого рода), тогда как в поверхностном слое толщиной ~ 200 нм появляется некоторая плавность в механизме переориентации магнитных моментов; 2) СПФП в поверхностном слое, как и в объеме кристалла, сопровождается образованием промежуточного состояния, в котором сосуществуют низко- и высокотемпературная фазы; 3) СПФП в поверхностном слое происходит при температуре, на несколько градусов выше, чем в объеме кристалла. Полученные экспериментальные данные о механизме СПФП в поверхностном слое находятся в согласии с выводами феноменологической теории (М. И. Каганов, ЖЭТФ **79**, 1544 (1980)).

PACS: 75.30.-m

Изучение влияния поверхности на свойства поверхностного слоя макроскопических кристаллов привлекает все большее внимание исследователей с конца 1960-х годов. Особый интерес вызывают процессы, происходящие в поверхностных слоях макрокристаллов при таких фундаментальных явлениях, как фазовые переходы в объеме образца. Первые теоретические описания поведения поверхностного слоя в области критических переходов в точках Кюри или Нееля были представлены в [1, 2]. За ними последовало множество теоретических и экспериментальных исследований свойств поверхности при этих переходах (см. [3–5] и ссылки там). Существенно меньше исследованы процессы в поверхностном слое макроскопических кристаллов при таких явлениях, как спин-переориентационные фазовые переходы (СПФП) в объеме образца.

Первые исследования СПФП в поверхностном слое кристаллов проводились с использованием порошковых образцов, поскольку удельный вес поверхности по сравнению с объемом в таких объектах существенно выше. Так, в работе [6] на примере порошков α -Fe₂O₃ различий в температурах СПФП на поверх-

ности и в объеме не обнаружили в пределах ошибки измерений, составляющей ~ 5 .

Исследования СПФП на макроскопических монокристаллах ErFeO₃ [7] и в TbFeO₃ [8] показали, что температура начала переориентации спинов в поверхностном слое по сравнению с объемом повышается до $\sim 40^\circ$. Было также обнаружено, что переориентация спинов типа $G_x F_z \leftrightarrow G_z F_x$ в объеме TbFeO₃ [9] превращается в поверхностном слое в переход типа Морина $G_x F_z \leftrightarrow G_y$. Мессбауэровские исследования на монокристаллах α -Fe₂O₃ показали, что СПФП в поверхностном слое смещается по температуре на единицы градусов по сравнению с переходом в объеме образца [10]. В [11] провели одновременные исследования свойств поверхности и объема макроскопических кристаллов Fe₃VO₆, также являющимся антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом. В результате было обнаружено, что по мере приближения к поверхности кристалла границы СПФП расширяются, однако смещения центра области СПФП не наблюдается [11]. В объеме кристалла магнитные моменты скачком меняют свою ориентацию, тогда как по мере приближения к поверхности переориентации моментов приобретает все более плавный характер. Вне области СПФП на поверхности Fe₃VO₆ наблюдается слой [11], магнитные моменты в котором неко-

¹⁾e-mail: Kamzin@spb.cityline.ru

линейны моментам в объеме кристалла. При замещении 7.5% ионов железа в Fe_3VO_6 диамагнитными ионами Ga, то есть в $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$, наблюдается незначительное понижение температуры СПФП, однако механизм переориентации магнитных моментов как в объеме, так и на поверхности сохраняется [12]. Полученные в [11, 12] экспериментальные данные согласуются с выводами феноменологической теории СПФП на поверхности полубесконечных (макроскопических) кристаллов, развитой Кагановым [13]. В этом теоретическом рассмотрении были впервые описаны формы температурной петли гистерезиса при СПФП на поверхности макрокристаллов для разных ориентаций легкой оси намагничивания на поверхности в случае СПФП первого или второго рода в объеме магнетика [13].

Для сравнения с результатами теоретических работ экспериментальных данных явно недостаточно и они имеют противоречивый характер. Кроме того, вышеперечисленные данные работ [7, 8, 10] получены при исследованиях поверхностных слоев достаточно большой толщины (несколько сотен нм), свойства которых, по-видимому, могут быть близки к свойствам объема кристалла. В связи с вышеизложенным нами была поставлена задача исследовать СПФП в поверхностном слое толщиной до ~ 100 нм макроскопических кристаллов гематита (химическая формула $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Выбор гематита для исследований был определен простотой его магнитной структуры. Ионы железа в этом соединении занимают одно кристаллографическое положение, и мессбауэровские спектры в магнитоупорядоченной области состоят из одного зеемановского секстиплета. Хорошее разрешение линий этого секстиплета позволяет с высокой точностью анализировать экспериментальные мессбауэровские спектры. Кроме того, объемные свойства гематита хорошо изучены с помощью разных методов, в том числе и с использованием эффекта Мессбауэра (см. [14–16] и ссылки там), что дает возможность сопоставить экспериментальные результаты о свойствах объема, полученные в данной работе, с данными, опубликованными другими авторами.

При температурах ниже точки Нееля (~ 960 К) гематит является антиферромагнетиком, обладающим слабым ферромагнитным моментом, магнитные моменты ионов железа располагаются в плоскости, перпендикулярной кристаллографической оси C . При понижении температуры в области ~ 260 К в гематите наблюдается СПФП типа Морина $G_x F_z \leftrightarrow G_y$, в процессе которого магнитные моменты ориентируются параллельно оси C , а слабый ферромагнитный

момент при этом исчезает. Переориентация спинов в гематите происходит в достаточно широком температурном интервале (~ 10 К).

Для исследований использовался метод одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС), описанный в [17]. Метод ОГРЭМС основан на одновременной регистрации мессбауэровских спектров с детектированием излучений, имеющих разную длину пробега в веществе, а именно: гамма-квантов (ГК), рентгеновского характеристического излучения (РХИ), а также конверсионных и оже-электронов (КОЭ). Переход Морина в гематите происходит при температурах ниже комнатной (~ 260 К), поэтому была разработана методика [18], позволяющая использовать метод ОГРЭМС в области температур от 300 до 10 К с точностью поддержания температуры $\pm 1.5^\circ$. Таким образом, разработанная методика позволяет одновременно (при одних и тех же условиях, в которых находится исследуемый объект) изучать свойства объема, поверхностных слоев толщиной несколько мкм и толщиной до ~ 300 нм макроскопических кристаллов.

Монокристаллы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были синтезированы из раствора в расплаве. Были выращены кристаллы как с естественным содержанием, так и со 100% содержанием изотопа Fe^{57} . Из монокристаллов были изготовлены пластинки диаметром 10 мм и толщиной 50 мк. Рентгеновские измерения показали, что кристаллографическая ось C направлена перпендикулярно плоскости пластинок. В мессбауэровских исследованиях кристаллографическая ось C пластинок была ориентирована параллельно волновому вектору падающего на нее гамма-излучения с точностью лучше 1° . При подготовке кристаллов особое внимание уделялось качеству исследуемой поверхности. Предыдущие эксперименты [19] показали, что высококачественную поверхность можно получить химической полировкой пластинок в ортофосфорной кислоте при температуре 90°C в течение 1 мин.

Экспериментальные мессбауэровские спектры, полученные при температурах ниже и выше области СПФП, состоят из зеемановских линий, соответствующих ионам железа в одном эквивалентном в магнитном отношении положении. На рис.1 приведены спектры, полученные при температуре 242.6 К с регистрацией ГК и КОЭ. Положения зеемановских линий, соответствующих различным фазам, показаны на рис.1 пунктирными линиями. Как видно из рис.1, в области СПФП экспериментальные спектры являются суперпозицией спектров, наблюдающихся при температурах ниже и выше СПФП.

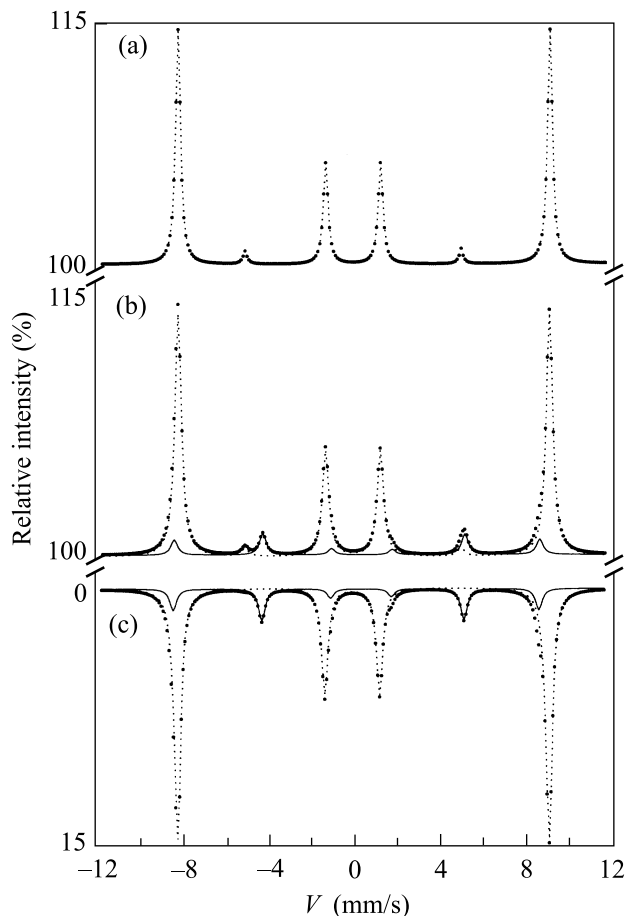


Рис.1. Мессбауэровские спектры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученные в области спин-переориентационного фазового перехода при температуре 242.6 К с регистрацией гамма-квантов (а), а также конверсионных и оже-электронов (б), (с), то есть из объема кристалла и из поверхностных слоев от 0 до 100 нм, от 100 до 200 нм, соответственно. Экспериментальный спектр представлен точками. Спектр, соответствующий фазе, наблюдаемой при температурах выше СПФП, обозначен сплошной линией, а наблюдаемой при температурах ниже СПФП, – пунктирной линией

Спектральные линии, соответствующие в области СПФП разным фазам, хорошо разрешаются, что позволяет изучить поведение магнитных моментов каждой фазы.

Анализ экспериментальных спектров показал, что интенсивность линий фазы, наблюдаемой выше СПФП, уменьшается при понижении температуры в области ориентационного перехода, и при некоторой температуре они исчезают. При этом интенсивность линий фазы, наблюдаемой ниже СПФП, растет по мере понижения температуры от нуля до максимального значения.

Из соотношения интенсивностей первых и вторых (пятых и шестых) линий зеемановских секстиплетов, с использованием формулы (см., например, [10])

$$\theta = \arccos \left(\frac{4A_{1.6} - 3A_{2.5}}{4A_{1.6} + 3A_{2.5}} \right)^{1/2} = \arcsin \left(\frac{(3/2)A_{2.5}/A_{1.6}}{1 + (3/4)A_{2.5}/A_{1.6}} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

были найдены углы θ , определяющие направление магнитных моментов относительно волнового вектора гамма-излучения. На рис.2 приведены температурные зависимости величин углов θ ,

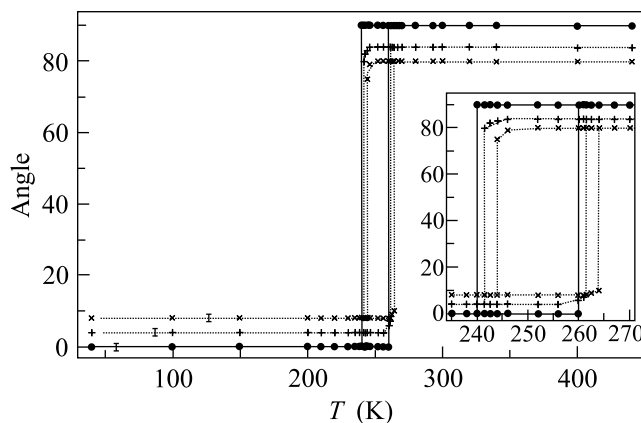


Рис.2. Температурные зависимости угла отклонения (θ) магнитных моментов ионов железа, полученные из экспериментальных мессбауэровских спектров $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для поверхностных слоев от 0 до 100 нм (x), от 100 до 200 нм (+) и (•) объема кристалла

рассчитанных из экспериментальных спектров, полученных с регистрацией ГК и КОЭ, то есть из объема и поверхностных слоев кристалла гематита.

Угол θ , определенный из мессбауэровских спектров, снятых с регистрацией гамма-квантов, несущих информацию о свойствах объема кристалла, принимает, как видно из рис.2, только два значения: 0 и $\pi/2$. Это наглядно видно на спектре ГК, приведенном на рис.1а, на котором интенсивности линий зеемановского секстиплета спектров, наблюдаемых выше СПФП, относятся как 3:4:1:1:4:3. Соотношение линий секстиплета, соответствующего фазе, наблюдаемой ниже СПФП (рис.1а) равно 3:0:1:1:0:3. Поскольку волновой вектор падающего на образец гамма-излучения направлен вдоль кристаллографической оси C , это означает, что магнитные моменты, занимающие положения в объеме кристалла, в области температур выше и ниже СПФП расположены в плоскости, перпендикулярной кристаллографической оси C и вдоль

оси C , соответственно. В области температур переориентационного перехода наблюдается сосуществование этих двух фаз. Полученные результаты убедительно доказывают, что переориентация спинов в объеме кристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит как фазовый переход первого рода с образованием в области температур от T_1 до T_2 неоднородного состояния, что согласуется с данными других исследователей [14–16].

Величины и температурные зависимости углов θ , рассчитанных из мессбауэровских спектров, полученных из поверхностных слоев, отличаются, как видно из рис.2, от наблюдаемых в объеме кристалла. При температурах как выше, так и ниже области СПФП, магнитные моменты в поверхностных слоях (рис.2) отклонены от направлений, вдоль которых ориентированы моменты в объеме кристалла. По мере приближения к поверхности образца угол этого отклонения θ увеличивается. Это хорошо видно из спектров КОЭ (рис.1), на которых присутствуют вторые и пятые линии зеемановского секстиплета и интенсивность их тем выше, чем ближе к поверхности находится исследуемый слой (рис.1b и c). Из экспериментальных данных, полученных вне области СПФП, следует, что в поверхностном слое макроскопических кристаллов гематита существует “переходный” слой, ориентация магнитных моментов в котором отличается от направления моментов в объеме. Впервые такой “переходный” слой был обнаружен с использованием магнитооптических методов [20].

В пределах области СПФП, как видно из рис.2, величины углов отклонения магнитных моментов ионов железа, расположенных в поверхностном слое, несколько меняются, как это видно из рис.2, тогда как моменты ионов железа, занимающих положения в объеме, принимают только два значения (0 и $\pi/2$). Процесс переориентации магнитных моментов в поверхностном слое завершается скачкообразным изменением ориентации. В объеме и в поверхностном слое кристалла СПФП происходит, как видно из рис.2, в одинаковом по ширине температурном интервале. По мере приближения к поверхности область СПФП смещается в сторону высоких температур. Этот результат не согласуется с данными, полученными с использованием тонких порошков гематита [5], но совпадает с выводами работ по исследованиям СПФП в поверхностном слое макроскопических кристаллов ErFeO_3 [6], TbFeO_3 [7] и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [10].

Сравнение полученных экспериментальных результатов механизма СПФП в поверхностном слое кристалла с теоретическими исследованиями показало, что экспериментальные данные объединяют два случая, описанных в [13]. Один, это когда скачко-

образный характер переориентации магнитных моментов в объеме кристалла (переход первого рода) по мере приближения к поверхности принимает более плавный вид. На экспериментальных данных (рис.2) в области СПФП также наблюдается возникновение некоторой плавности изменения ориентации магнитных моментов в поверхностном слое. Другой теоретический случай, с которым совпадают экспериментальные данные, это когда границы СПФП на поверхности смещены по сравнению с границами переориентационного перехода в объеме [13].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 01-02-17889).

1. М. И. Каганов, ЖЭТФ **62**, 1190 (1972).
2. D. Mills, Phys. Rev. **В3**, 3887 (1971).
3. М. И. Каганов, В. А. Чубуков, сб. *Магнитные свойства кристаллических и аморфных сред*, Новосибирск: Наука, 1989, стр. 135.
4. H. W. Diehl, J. Mod. Phys. **В11**, 3503 (1997).
5. А. С. Камзин, Л. А. Григорьев, ЖЭТФ **105**, 377 (1994).
6. T. Shinjo et al., JMMM **35**, 133 (1983).
7. Е. А. Балькина, Е. А. Ганьшина, Г. С. Кринчик, ЖЭТФ **93**, 1879 (1987).
8. Е. А. Балькина, Е. А. Ганьшина, Г. С. Кринчик, ФТТ **30**, 570 (1988).
9. В. Н. Деркаченко, А. М. Кадомцева и др., *Тезисы Всесоюз. конф. по физике низких температур НТ-19*, Изд. АН БССР, 1976, стр. 594.
10. O. Nikolov, T. Ruskov, and T. Tomov, Hyperfine Interactions **39**, 409 (1988).
11. А. С. Камзин, Л. А. Григорьев, Письма в ЖЭТФ **57**, 543 (1993); **104**, 3489 (1993).
12. А. С. Камзин, Л. А. Григорьев ФТТ **18**, 2795 (1976).
13. М. И. Каганов, ЖЭТФ **79**, 1544 (1980).
14. F. Wan der Woode, Phys. Stat. Sol. **17**, 416 (1960).
15. А. П. Салугин, В. А. Повицкий, М. В. Филин и др., ФТТ **15**, 1227 (1973).
16. T. Ruskov, T. Tomov, and S. Georgiev, Phys. Stat. Sol. (a) **37**, 295 (1976).
17. А. С. Камзин, Л. А. Григорьев, Письма в ЖТФ **16**, 16, 38 (1990).
18. А. С. Камзин, Д. Б. Вчерашний, Письма в ЖТФ **28**, 9, 22 (2002).
19. А. С. Камзин, Б. Штал, Р. Геллерт и др., Письма в ЖЭТФ **16**, 38 (1999); В. Stahl, E. Kankeleit, R. Gellert et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 24, 5632 (2000).
20. Г. С. Кринчик, В. Е. Зубов, ЖЭТФ **69**, 707 (1975).