

КРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ FeVO_3

А.С.Камзин, Б.Штал⁺, Э.Канкелайт*, Р.Геллерт*, М.Мюллер⁺,
Д.Б.Вчерашний

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

⁺Отдел материаловедения, Технический университет
64287 Дармштадт, Германия

*Институт ядерной физики, Технический университет
64289 Дармштадт, Германия

Поступила в редакцию 20 апреля 2000 г.

Исследовано поведение поверхностного и приповерхностных слоев макроскопических монокристаллов FeVO_3 в области температур от 291 К до температуры Нееля (T_N) с использованием метода селективной по глубине конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии. Обнаружено, что в области точки Нееля в пределах поверхностного слоя толщиной ~ 500 нм наблюдается сосуществование трех различных фаз или состояний, а именно: антиферромагнитно упорядоченная (аналогичная состоянию объема кристалла), поверхностная фаза и разделяющий их переходный слой. Найденные критические параметры для объемной фазы кристалла хорошо согласуются с теоретическим значением критического показателя $\nu_{tH} \approx 0.63$ для 3D модели Изинга. При приближении к поверхности кристалла, величина критического параметра β растет и достигает значения 0.51(2), однако остается меньше величины $\beta = 0.8$ для поверхности полубесконечной гейзенберговской модели. Таким образом, эффективная размерность системы, равная 3 для объема образца, на поверхности кристалла понижается.

PACS: 05.70.Np, 82.65.-i

Изучение критического поведения поверхности привлекает пристальное внимание начиная с 1970-х годов [1, 2]. К настоящему времени опубликовано большое количество теоретических работ (см. ссылки в [3–7]). Первые экспериментальные исследования свойств поверхности были проведены на примере тонких порошков и пленок [8–10], что было вызвано отсутствием методик, позволяющих извлекать информацию о состоянии поверхности макроскопических кристаллов и сравнивать ее напрямую с данными об объеме. Изучение тонких порошков и пленок позволило выяснить некоторые свойства поверхности, хотя интерпретация экспериментальных данных – достаточно сложная задача. Для однозначного понимания поверхностных явлений необходимы исследования поверхности макроскопических кристаллов, причем экспериментальными методами, позволяющими не только измерять магнитные характеристики, но также проводить послойный анализ поверхностного слоя в пределах от 1 до 100 нм с соответствующим разрешением по глубине.

Фундаментальный интерес представляет изучение поведения тонкого поверхностного слоя в области критической температуры для объема кристалла, а также изменения критических параметров при приближении к поверхности. Первые мессбауэровские исследования такого рода на макроскопических образцах [10–12] показали различия в поведении объема и поверхности в области критической точки.

В работе [11] в поверхностном слое макрокристаллов FeVO_3 в области температуры Нееля были обнаружены релаксационные эффекты, отсутствующие в объеме образца. Как показали исследования [10, 12], температура магнитного упорядочения тонкого поверхностного слоя ниже, чем для объема образца. Кроме того, температура Нееля в кристаллах FeVO_3 плавно понижается в пределах поверхностного слоя толщиной 300 нм [12].

Использование метода, позволяющего анализировать поверхностный слой с точностью до единиц нанометров, позволило авторам [13] наблюдать понижение эффективных магнитных полей (или намагниченности) при приближении к поверхности кристалла FeVO_3 до 2.4(9) нм. Этот результат, хорошо согласующийся с данными работ [9, 14], не был обнаружен в [10–12], что можно объяснить небольшой точностью разрешения по глубине (не лучше ~ 200 нм) в работах [10–12].

Таким образом, из анализа существующих экспериментальных работ видно, что их далеко недостаточно для сопоставления с выводами теоретических работ.

В настоящей работе представлены данные экспериментальных исследований критического поведения поверхностного слоя массивных кристаллов FeVO_3 в области фазового перехода в неупорядоченное состояние при температуре Нееля (T_N). Для измерений использован метод селективной по глубине конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии (СГКЭМС). В последнее десятилетие метод СГКЭМС интенсивно развивался и в настоящее время позволяет анализировать слои толщиной в единицы нанометров [15]. Так, магнитостатический анализатор электронов в используемом нами СГКЭМ спектрометре усовершенствован методом компьютерного моделирования с целью увеличения светосилы и повышения точности анализа электронов по энергиям [16]. Применение усовершенствованного СГКЭМ спектрометра для изучения свойств поверхности различных макроскопических кристаллов [13, 17] позволило получить данные, находящиеся в согласии с выводами теоретических исследований.

Мессбауэровские исследования критического поведения сложны потому, что из-за малости эффективных магнитных полей зеэмановские линии в спектре не разрешаются. Это существенно ухудшает точность определения критических параметров. Однако если ионы железа в кристалле занимают эквивалентные положения, то анализ спектров в критической области температур существенно упрощается. Исходя из этого, для исследований был выбран один из простейших ромбоэдрических кристаллов FeVO_3 орторомбической сингонии [18]. Магнитная структура FeVO_3 состоит из двух подрешеток, образуемых ионами железа, занимающими два эквивалентных положения в октаэдрических позициях и связанных антиферромагнитно (АФМ) в области температур ниже $T_N = 348.3$ К для объема кристалла. Симметрия кристалла (пространственная группа D_{3D}^6) допускает существование слабого ферромагнитного момента в базисной плоскости, перпендикулярной оси третьего порядка C , что было подтверждено в [18, 19]. Критическое поведение объема кристаллов FeVO_3 хорошо изучено [18–21].

Исследуемые нами монокристаллы FeVO_3 синтезированы методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве с использованием окиси железа, обогащенной изотопом ^{57}Fe на 96%. Для мессбауэровских измерений были отобраны пластинки диаметром ~ 7 мм и толщиной около ~ 150 мкм. Плоскости пластин совпадали с базисной плоскостью (111). Для исследований поверхности образцы готовились в

два этапа: первый – механическая полировка с использованием тонких полировальных порошков и легких травителей, второй этап – химическая полировка в течении ~ 50 ч при комнатной температуре в смеси кислот H_3PO_4 и H_2SO_4 , взятых в соотношении 1:1. Следует отметить, что повторяемость результатов эксперимента наблюдалась только при использовании химической полировки. В результате были получены кристаллы, в которых магнитная структура поверхностного слоя толщиной до 2 нм не отличалась от структуры объема образца, что подтверждено данными экспериментальных измерений методом СГКЭМС изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений в парамагнитной области температур. Мессбауэровские спектры, полученные СГКЭМС спектрометром при регистрации электронов различных энергий в области K -конверсионной линии ^{57}Fe , приведены на рис.1. На том же рис.1 внизу показаны функции выхода электронов, из которых видно, что электроны с энергией 7.25 кэВ в основном вылетают из слоя толщиной 20 нм, тогда как электроны с энергией 6.5 кэВ – из слоя толщиной до 120 нм. Экспериментальные спектры были нормированы и разностные кривые между ними показаны на рис.1 справа.

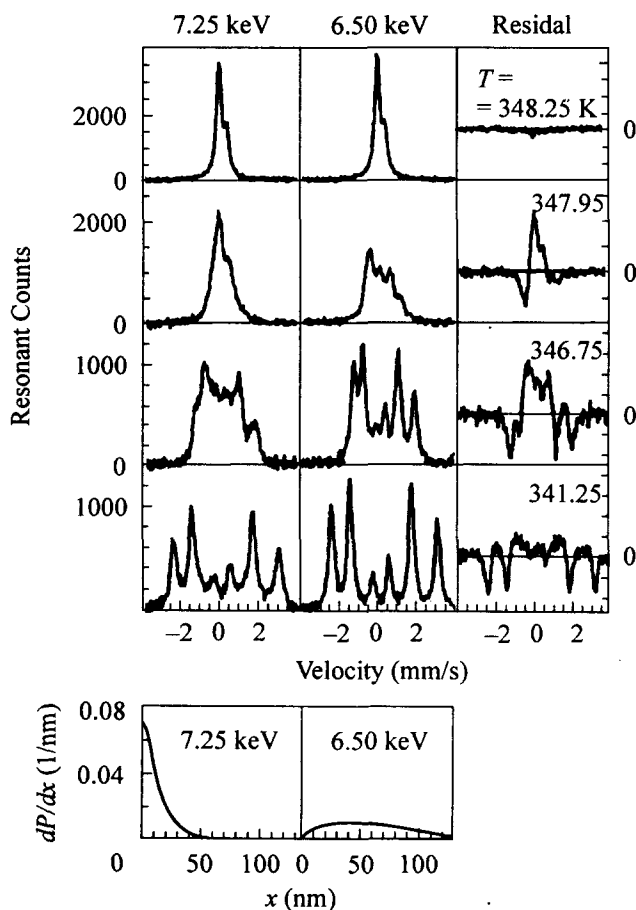


Рис.1. Мессбауэровские спектры, полученные методом СГКЭМС при регистрации электронов двух энергий K -конверсионной линии ^{57}Fe . Функции выхода электронов представлены в нижней части. Слева показаны разностные кривые этих спектров

Как видно из рис.1, в области температур ниже T_N , спектры состоят из одного зеемановского секстиплета с хорошо разрешенными линиями. При 300 К соотношение пар линий зеемановского секстиплета равно 3:4:1, что подтверждает правильность

ориентации кристаллов. Спектры электронов разных энергий практически аналогичны друг другу до ~ 341 К. При 341.25 К линии спектров электронов с энергией 7.25 кэВ заметно расширяются. Дальнейшее повышение температуры приводит к тому, что на спектрах электронов с энергией 7.25 кэВ на фоне зеемановского секстиплета появляется линия, подобная линии парамагнитной фазы. Интенсивность этой линии растет по мере повышения температуры, тогда как линии зеемановского секстиплета сближаются и их интенсивность уменьшается. Таким образом, в области T_N , на спектрах электронов с энергией 7.25 кэВ, наблюдается сосуществование линий, соответствующих магнитоупорядоченному и парамагнитному состояниям.

Трансформация спектров электронов с энергией 6.8 кэВ при переходе через точку Нееля в FeVO_3 происходит следующим образом. Расстояние между линиями зеемановского секстиплета постепенно уменьшается, а затем линии схлопываются в парамагнитный дублет. Процесс такой перестройки спектров хорошо виден на рис.1. При 348.25 К, что всего лишь на 0.1 К ниже T_N , мессбауэровские спектры, полученные при регистрации электронов двух разных энергий, выглядят практически одинаково (см. рис.1). Это убедительно доказывает, что толщина отличающегося в магнитном отношении поверхностного слоя выросла до ~ 200 нм. Точное значение толщины этого слоя можно определить при регистрации L -электронов ^{57}Fe , позволяющих анализировать поверхностный слой толщиной до 600 нм [15].

Анализ мессбауэровских спектров в зависимости от энергии электронов и температуры образца показал, что их адекватное описание возможно только разложением на три компоненты или фазы: CI, CII и CIII. Магнитные характеристики состояния CI аналогичны объемным FeVO_3 и хорошо совпадают с данными работ [12, 18–21]. Фаза CII подобна CI, но характеризуется небольшим понижением и распределением эффективных магнитных полей (B_{hf}). У компоненты CIII уменьшение и распределение B_{hf} значительно (при 300 К поле уменьшается на 15%). Подтверждением правильности разложения на три фазы были результаты разложения данных СГКЭМС в зависимости от глубины расположения анализируемого слоя от поверхности. Дело в том, что другие возможные варианты разложения (в пределах статистической ошибки экспериментальных спектров) приводят к результатам, не совместимым с теорией транспорта электронов.

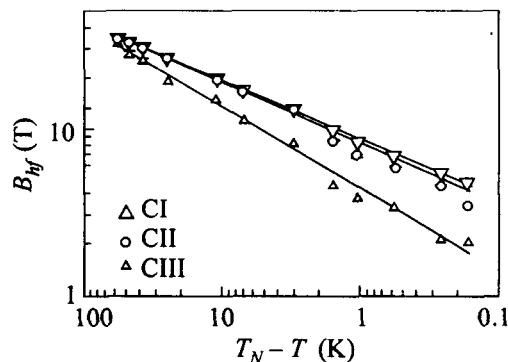


Рис.2. Зависимости эффективных магнитных полей (B_{hf}) для состояний CI, CII и CIII от $t = T_N - T$ в двойном логарифмическом масштабе

Рассчитанные для этих трех состояний величины эффективных магнитных полей на (B_{hf}) в зависимости от температуры приведены на рис.2 в двойном логарифмическом масштабе. Из рис.2 видно, что эффективные поля на ядрах ионов железа,

находящихся в слое, расположенном ближе к поверхности кристалла (фаза СIII), уменьшаются с повышением температуры быстрее, чем поля на ядрах ионов железа, находящихся на большей глубине от поверхности (фаза СI). Для проверки воспроизводимости результатов по температуре спектры снимались неоднократно и в разных последовательностях по температурной шкале. Анализ данных показал повторяемость полученных результатов. В области температур ниже 346 К критические показатели для состояний СI и СII в пределах статистической ошибки совпадают, а появляющиеся при $T > 346$ К различия можно объяснить статистической корреляцией при математической обработке спектров. Величина критического индекса $\beta_1 = 0.348(4)$, определенная из соотношения

$$B_{hf}(T) = B_{hf}(0)(1 - T/T_N)^\beta, \quad (1)$$

согласуется с данным работ [18–21]. Расчеты по формуле (1) дали для состояния СII значение показателя $\beta_2 = 0.353(7)$, тогда как для фазы СIII была получена величина $\beta_3 = 0.51(2)$. Как видно из рис.2, экспериментальные данные хорошо совпадают с результатами экстраполяции по формуле (1), показанными сплошными линиями.

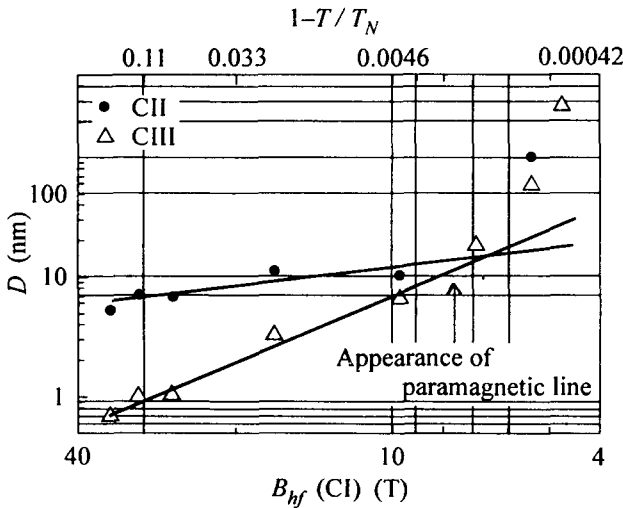


Рис.3. Температурная зависимость толщины слоев DII и DIII состояний СII и СIII, соответственно. Сплошные линии – это результаты расчетов по формуле (2). Ошибки определения величин в пределах символов

Как было отмечено выше, объем (или толщина) фазы СIII увеличивается в области точки Нееля. Для проверки зависимости толщин DII и DIII фаз СII и СIII, соответственно, был проведен анализ мессбауэровских спектров. Полученные данные для толщин DII и DIII приведены на рис.3 в зависимости от эффективных магнитных полей (B_{hf}) для состояния СI, расположенного ближе к объему кристалла. Для $B_{hf} \geq 10$ Тл, то есть $t \geq 2$ К, величины DII и DIII меняются в соответствии со степенной зависимостью

$$D(B_{hf}) = D_0 B_{hf}^{-\nu/\beta_1}, \quad (2)$$

что следует из совпадения экспериментальных точек со сплошной линией, отображающими на рис.3 эту степенную зависимость. Из соотношения $\nu_3/\beta_1 = 1.7(1)$ для DIII, при использовании определенной выше величины критического показателя $\beta_1 = 0.348(4)$, получаем значение $\nu_3 = 0.59(4)$. Температурная зависимость величины DII слабее и дает для соотношения ν_2/β_1 величину 0.5(1). Выше 346.5 К

толщина фазы D_{II} , а также D_{III} растет намного быстрее, что расходуется с результатами экстраполяции по формуле (2), показанными на рис.3 сплошными линиями. По-видимому, начиная с этой температуры, картина перехода системы в парамагнитное состояние усложняется. Это подтверждается появлением на мессбауэровских спектрах парамагнитной компоненты C_{III} , интенсивность которой растет с повышением температуры от 346.5 К.

Таким образом, исследовано поведение поверхностного и приповерхностного слоев макроскопических монокристаллов $FeVO_3$ в критической области температур для объема образца. Экспериментально показано, что в области температуры Нееля в пределах поверхностного слоя толщиной ~ 500 нм наблюдается три различных состояния: расположенная глубоко от поверхности антиферромагнитно упорядоченная фаза (аналогичная состоянию объема кристалла), поверхностная фаза и разделяющий их переходный слой. Характеристическая величина ν_3 толщины поверхностной фазы для температур $t \geq 2$ К хорошо согласуется с теоретическим значением критического показателя $\nu_{th} = \sim 0.63$ для корреляционной длины ξ_{bulk} 3D модели Изинга [22]. Корреляционная длина для поверхности $\xi_{surface}$ полубесконечной системы должна быть такой же [3, 6]. В области $t = 0.65$ К при $t \rightarrow 0$ К критические флуктуации достигают величины ларморовской прецессии мессбауэровского ядра (10^{-8} с), что проявляется в этой области температур в виде парамагнитного вклада в спектры. Следовательно, появление вблизи точки Нееля спектров, аналогичных суперпарамагнитным, объясняется спин-волновым возбуждением при более низких температурах и критическими флуктуациями около T_N . Из соотношения интенсивностей линий мессбауэровских спектров можно сделать вывод, что релаксация магнитных моментов происходит в базисной плоскости, то есть перпендикулярно оси C .

Значение критического показателя $\beta_3 = 0.51(2)$ находится между величиной для объема и для поверхности полубесконечной гейзенберговой модели, для которой $\beta = 0.8$ [7, 22]. Совпадение ν_3 и ν_{th} объясняется тем, что рост параметров D и ξ с повышением температуры конкурирует с магнитокристаллической анизотропией. Эффективная размерность системы, по-видимому, равняется 3. Более крутое увеличение значения D в области $t < 1$ К указывает на понижение размерности.

Российские авторы благодарны фирме ПРОМТ (<http://www.promt.ru>) за программное обеспечение. Авторы из Германии благодарят Научный Фонд Германии (German Science Foundation) за поддержку при разработке СГКЭМ спектрометра. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант #98-02-18279).

-
1. М.И.Каганов, А.М.Омельянчук, ЖЭТФ **61**, 1679 (1971).
 2. D.L.Mills, Phys. Rev. **B3**, 3887 (1971).
 3. K.Binder, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol.8, Academic Press, New York, 1983, Eds. C.Domb and J.L.Lebowitz.
 4. T.Kaneyoshi, J. Phys. **C3**, 4497 (1991).
 5. A.J.Freeman and Ru-qian Wu, JMMM **100**, 497 (1991).
 6. H.Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces: Evanescent X-Ray and Neutron Scattering*, Springer Tracts in Mod. Phys., vol.126, Springer-Verlag, 1992.
 7. H.W.Diehl, Int. J. Mod. Phys. **B11**, 3503 (1997); H.W.Diehl and S.Dietrich, Z. Phys. **B42**, 65 (1981); Z. Phys. **B43**, 315 (1981).
 8. *Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and their Relevance to Materials Science*, Elsevier Science Publishers, B.V., 1992, Eds. J.L.Dormann and D.Fiorani.

9. T.Shinjo, Surf. Sc. Rep. **12** (2), 49 (1991).
10. R.D.M.Grath, M.R.Mirzababaev, and J.C.Walker, Pys. Lett. **67A**, 149 (1978).
11. П.П.Коваленко, В.Г.Лабушкин, Э.Р.Саркисов, И.Г.Толпекин, ФТТ **29**, 593 (1987).
12. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, ФТТ **36**, 1271 (1994).
13. В.Stahl, R.Gellert, M.Muller et al., Нур. Int. (2000), in print; А.С.Камзин, Б.Штал, Р.Геллерт и др., Письма в ЖЭТФ **71**, 197 (2000).
14. T.Yang, A.Krishnan, N.Benczer-Koller, and G.Bayreuther, Phys. Rev. Lett. **48**, 1292 (1982).
15. G.N.Belozersky, *Mossbauer Studies of Surface Layers*, Elsevier Pub., 1993; К.Nomura, Y.Ujihira, and A.Vertes, J. Rad. Nucl. Chem., Articles, **202**, 103 (1996).
16. В.Stahl and E.Kankeleit, Nucl. Inst. Meth. **B122**, 149 (1997).
17. В.Stahl, R.Gellert, А.Камзин et al., J. Phys. IV France **7**, C1-219 (1997); А.С.Камзин, Б.Штал, Р.Геллерт и др., ФТТ **42** (2000) (в печати).
18. M.Eibschutz and M.E.Lines, Phys. Rev. **B7**, 4907 (1973).
19. D.M.Wilson and S.Broersma, Phys. Rev. **B14**, 1977 (1976).
20. А.Л.Иршинский, В.П.Ожогин, В.М.Черепанов, С.С.Якимов, ЖЭТФ **76**, 1111 (1979).
21. Landold-Bernstein, New Series III/**12b**, 44 (1980).
22. J. Zinn-Justin, *Quantum field theory and crytical phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 1996.