

Мессбаэровские исследования магнитной структуры поверхности и объема скандий-замещенных гексаферритов типа Ва–М

© А.С. Камзин, Л.П. Ольховик*, В.Л. Розенбаум

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

*Харьковский государственный университет,
310077 Харьков, Украина

E-mail: KAMZIN@KAS.IOFFE.RSSI.RU

(Поступила в Редакцию 17 июля 1998 г.

В окончательной редакции 10 сентября 1998 г.)

Методом одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбаэровской спектроскопии исследована магнитная структура поверхностного слоя в прямом сравнении с магнитной структурой объема монокристаллов гексагональных ферритов типа Ва–М с частичным замещением ионов железа диамагнитными ионами Sc ($\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$). Обнаружено, что при небольшом разбавлении магнитной решетки гексагональных ферритов типа Ва–М диамагнитными ионами Sc на поверхности кристалла $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$ образуется макроскопический слой толщиной ~ 300 нм, в котором ориентация магнитных моментов ионов железа неколлинеарна направлению моментов в объеме образца. Причиной возникновения неколлинеарной магнитной структуры в поверхностном слое кристаллов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ является дополнительное понижение энергии обменных взаимодействий за счет наличия такого "дефекта" как поверхность. Впервые в ферромагнитных кристаллах обнаружен анизотропный поверхностный слой, магнитные свойства которого, как теоретически было предсказано Неелем, отличаются от свойств объема образца.

С начала 70-х годов все возрастающее внимание исследователей привлекает изучение магнитных свойств поверхности кристаллов. Это связано с необходимостью понимания влияния такого "дефекта" как поверхность на магнитную структуру и свойства поверхностного слоя, роли поверхности при формировании свойств вещества. Важными являются также исследования процессов при таких фундаментальных явлениях, как фазовые переходы в поверхностном слое, их отличий и взаимосвязей с фазовыми переходами в объеме кристалла. В настоящее время эти исследования приобретают все большее значение и с прикладной точки зрения потому, что, например, свойства мелкодисперсных наноразмерных порошков существенно зависят от свойств поверхности кристаллов. Следовательно, понимание механизмов формирования магнитных свойств наноразмерных кристаллитов позволит выявить пути создания магнитных носителей информации со сверхвысокой плотностью записи.

1. Состояние исследований магнитной структуры поверхности кристаллов

Теоретическое описание поверхностного анизотропного слоя в ферромагнетиках было дано Л. Неелем в 1954 г. [1]. Однако для интерпретации экспериментальных данных концепция влияния поверхности на свойства вещества была привлечена значительно позже. Так, в [2] предположили, что на поверхности тонких пленок Fe, Co и Ni существует немагнитный (магнитомертвый) слой толщиной ~ 6 Å.

В последующих работах для исследований свойств поверхности широко использовались тонкие порошки и

пленки. Это было обусловлено тем, что при уменьшении объема кристаллита увеличивается удельный вес его поверхности, а также отсутствием экспериментальных методов, позволяющих различить сигналы от тонкого поверхностного слоя и объема макроскопического кристалла. Интенсивное использование мессбаэровской спектроскопии в исследованиях свойств поверхности на примере тонких пленок или порошков объясняется возможностью усиления (или ослабления) сигнала от поверхностного слоя обогащением этого слоя изотопом Fe–57 (или Fe–56). Так, большой интерес исследователей вызвал необычный экспериментальный факт, впервые обнаруженный в [3]: намагниченность насыщения тонкого порошка меньше, чем у макроскопического кристалла, из которого был приготовлен порошок. Данные мессбаэровских исследований позволили сделать вывод, что изменение магнитной структуры поверхности кристаллитов и является причиной понижения намагниченности насыщения тонкого порошка [4]. Для объяснения экспериментальных данных, полученных на тонких порошках $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [5], $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [6,7], CrFe_2O_4 [8], CrO_2 [9], NiFe_2O_4 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Dy}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{12}$ [10] и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [11], была предложена "оболочечная модель" [11,12], а именно: магнитная структура внутренней части кристаллита аналогична или, возможно, полностью идентична структуре объемного кристалла, тогда как в тонком поверхностном слое (т.е. в оболочке) магнитные моменты расположены неколлинеарно.

Однако далеко не все авторы применяют "оболочечную" модель для объяснения экспериментальных данных, а используют также и другие подходы. Так, например, на поверхности частиц NiFe_2O_4 предполагается наличие углового упорядочения спинов со множеством

стабильных конфигураций, превращающегося в спин-стекольное состояние при понижении температуры [13]. В кристаллитах CoFe_2O_4 [14] и Fe_3O_4 [15] предполагается существование неупорядоченной оболочки. В [16] считают, что неколлинеарное расположение спинов в частицах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет место не только на поверхности. В [17] полагают, что для преодоления объемной анизотропии и полного упорядочения магнитных моментов вдоль внешнего магнитного поля необходимо прикладывать существенно большие поля, чем использованные для доказательства "оболочечной" модели. С другой стороны, данные исследований текстурированных образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в сильных магнитных полях в [18] объяснили неколлинеарностью упорядочения спинов и показали, что причиной неполного упорядочения магнитных моментов не может быть, как полагают в [17], большая объемная магнитная анизотропия.

Использование тонких порошков для изучения свойств поверхности позволило сделать существенный шаг в сторону понимания важности проблемы "поверхностного" магнетизма. Однако следует отметить, что неоднородность ансамбля частиц по размерам, суперпарамагнитные явления, сильная зависимость от технологии приготовления и т.д., существенно усложняют задачу изучения свойств поверхности на примере тонких порошков. Все перечисленные сложности устраняются при использовании макроскопических кристаллов.

Первое экспериментальное наблюдение поверхностной анизотропии, предсказанной в [1], было проведено в 1972 г. Г.С. Кринчиком с соавторами [19] на примере антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом. В [19] предположили, что макроскопический анизотропный поверхностный слой может существовать в таких магнетиках, в которых по сравнению с ферромагнетиками энергия размагничивающего поля невелика и отсутствует магнитная анизотропия в базисной плоскости, что приводит к возрастанию роли поверхностной анизотропии. Именно такая ситуация позволила впервые наблюдать поверхностную анизотропию в гематите [19] — антиферромагнетике со слабым ферромагнетизмом. На основании полученных экспериментальных данных в [19] было сделано предположение, что в пределах этого поверхностного анизотропного слоя, названного в [19] "переходным", ориентация магнитных моментов плавно меняется от направления, вдоль которого ориентированы моменты в объеме, до направления на поверхности. В дальнейшем анизотропный поверхностный слой был обнаружен в макроскопических кристаллах FeVO_3 [20,21], ErFeO_3 и TbFeO_3 [22], которые также обладают слабым ферромагнетизмом. Толщина "переходного" поверхностного слоя, экспериментально установленная для FeVO_3 [20,21], составляла ~ 500 nm.

Новые уникальные возможности изучения свойств поверхности макроскопических кристаллов предоставил метод одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС), впервые предложенный авторами и описанный в [23].

Уникальность метода ОГРЭМС в том, что информация о состоянии поверхностного слоя и объема кристалла извлекается этим методом одновременно, причем использование в ОГРЭМС одной методики (эффект Мессбауэра) позволяет напрямую сравнивать полученные экспериментальные данные о свойствах поверхности и объема кристалла.

Методом ОГРЭМС было получено первое прямое экспериментальное подтверждение существования "переходного" поверхностного слоя толщиной ~ 400 nm [23] у макроскопических кристаллов Fe_3VO_6 (которые, как и гематит, являются антиферромагнетиками со слабым ферромагнетизмом). Послойными исследованиями, проведенными методом ОГРЭМС, было установлено [24], что по мере приближения к поверхности кристалла угол отклонения магнитных моментов ионов железа от ориентации их в объеме плавно возрастает в пределах "переходного" слоя. Исследования методом ОГРЭМС поверхности кристаллов $\text{Fe}_{2.75}\text{Ga}_{0.25}\text{VO}_6$ показали, что замещение в Fe_3VO_6 9% ионов железа диамагнитными ионами галлия на порядок увеличивает толщину "переходного" поверхностного слоя [25].

При исследованиях гексагональных ферритов типа М ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) методом ОГРЭМС "переходный" поверхностный слой, магнитная структура которого отличается от структуры объема кристалла, обнаружен не был [26]. Анализ модельных мессбауэровских спектров показал, что если в исследованных гексаферритах типа М существует "переходный" поверхностный слой, то его толщина не может превышать единиц nm, что по порядку величин совпадает с данными теоретических расчетов [1] и существенно меньше точности эксперимента, составляющей ~ 10 nm.

Таким образом, наличие у антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом макроскопического поверхностного слоя, магнитная структура которого отличается от структуры объема (названного в [21,22] "переходным" слоем), убедительно доказано. На поверхности гексагональных ферритов типа М такой слой не был обнаружен.

2. Методика исследований и экспериментальные данные

В данной работе поставлена задача исследовать магнитную структуру поверхностного слоя в прямом сравнении со структурой объема макроскопических кристаллов гексагональных ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (типа Ва-М), в которых часть ионов железа замещена диамагнитными ионами Sc. Возможность экспериментального наблюдения "переходного" поверхностного слоя в замещенных гексаферритах предполагалась при постановке данной задачи в связи со следующими обстоятельствами. Во-первых, замещение в гексаферритах типа М большой доли ионов железа диамагнитными ионами In, Sc, Ga или Al приводит к образованию в объеме кристаллов неколлинеарной магнитной структуры [27–29]. Во-вторых, ав-

торами было показано [25], что замещение в Fe_3VO_6 9% ионов железа диамагнитными ионами Ga на порядок увеличивает толщину "переходного" поверхностного слоя вследствие ослабления межподрешеточных обменных связей не только за счет введенных диамагнитных ионов, но также и из-за присутствия поверхности. На основании изложенного выше авторы предположили, что при замещении небольшой части ионов железа диамагнитными ионами (когда в объеме образца сохраняется коллинеарная магнитная структура) на поверхности макрокристаллов гексагональных ферритов может образоваться макроскопический поверхностный слой, магнитные моменты в котором упорядочены неколлинеарно. Данным условиям может удовлетворять гексагональный феррит типа Ва–М, часть ионов железа в котором замещена диамагнитными ионами Sc: $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$. Как показано в [27–29], при величинах замещения $x > 1.2$ в объеме кристалла образуется неколлинеарная магнитная структура. Таким образом, при величинах замещения $x < 1.2$ в кристалле сохраняется коллинеарная структура. Авторы выбрали состав с $x = 0.6$, т.е. $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$, для того чтобы иметь большую уверенность, что при таком количестве ионов скандия в кристалле не образуется неколлинеарная структура.

Монокристаллы гексаферрита $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$ были синтезированы методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве NaFeO_2 . Химическая формула и принадлежность полученных кристаллов к ферритам с гексагональной структурой типа М были подтверждены рентгеновскими исследованиями, химическим анализом, а также структурой мессбауэровских спектров. Степень замещения ионов железа определялась также из зависимости температуры Кюри от концентрации Sc. Величина температуры Кюри находилась как из температурных зависимостей эффективных магнитных полей, так и методом температурного сканирования при определенной постоянной скорости движения источника гамма-квантов.

Для мессбауэровских исследований из монокристаллов были вырезаны пластинки в виде дисков толщиной $\sim 80 \mu\text{m}$ и диаметром $\sim 8 \text{mm}$. Кристаллографическая ось c была ориентирована перпендикулярно плоскости пластинок. Особое внимание уделялось качеству поверхности кристаллов. Для исследований свойств поверхности были отобраны монокристаллы $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$ как с естественной зеркальной гранью, так и подвергнутые химической полировке травлением в течение одной минуты в ортофосфорной кислоте при температуре 90°C . В качестве контрольных образцов одновременно, по вышеописанной технологии обработки поверхности были подготовлены пластинки феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ без замещения ионами Sc. Для исследований магнитной структуры поверхностного слоя и объема кристаллов использовался метод ОГРЭМС. Метод ОГРЭМС основан на том, что одновременно регистрируются мессбауэровские спектры на излучениях, имеющих различные длины пробега в веществе, а именно: гамма-квантах (ГК), рентгеновском

характеристическом излучении и вторичных (конверсионных и Оже) электронах (ВЭ), несущих информацию о свойствах объема, поверхностных слоев толщиной несколько μm слоев и толщиной 300 nm соответственно. Энергия электрона, покинувшего образец, тем меньше, чем глубже находится атом, в котором этот электрон образовался, поэтому в методе ОГРЭМС для изучения свойств поверхностных слоев толщиной менее 300 nm проводится селекция ВЭ по энергиям [30].

Методом ОГРЭМС были получены экспериментальные спектры в области температур от 300 до 750 K. На рис. 1 приведены примеры спектров, полученных при комнатной температуре с регистрацией ГК и ВЭ в случае ориентации волнового вектора ГК параллельно кристаллографической оси c . Мессбауэровские спектры, полученные при регистрации рентгеновского излучения несут информацию из слоя толщиной несколько μm и они аналогичны спектрам, снятым при регистрации ГК. Поэтому в данной работе мессбауэровские спектры, полученные при регистрации рентгеновских квантов для упрощения восприятия рисунков не приводятся. Из рис. 1 видно, что спектральные линии хорошо разрешаются. Это позволяет с высокой точностью определить как параметры сверхтонких взаимодействий, так и ориентацию магнитных моментов в кристалле.

3. Обсуждение результатов эксперимента

В мессбауэровской спектроскопии из соотношения интенсивностей первых и вторых (а также пятых и шестых) линий зеемановских секстиплетов, используя формулу (см. например [31])

$$A_{1.6}/A_{2.5} = 3(1 + \cos^2 \Theta)/(4 \sin^2 \Theta), \quad (1)$$

можно определить угол Θ , характеризующий ориентацию магнитных моментов в кристалле относительно волнового вектора γ -излучения.

Как видно из рис. 1, *a*, мессбауэровский спектр $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$, полученный при регистрации ГК, аналогичен спектру незамещенного феррита Ва–М, за исключением того, что на спектре $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$ появились хорошо разрешенные линии, соответствующие подрешетке $12k'$. Данные обработки гамма-резонансных спектров (рис. 1, *a*) показали, что в зеемановских секстиплетах каждого неэквивалентного положения интенсивности вторых и пятых линий, соответствующих переходам с $\Delta m = 0$, равны нулю. Это означает, что угол Θ равен нулю и, следовательно, магнитные моменты ионов железа, занимающих положения в объеме кристалла, коллинеарны волновому вектору ГК и параллельны кристаллографической оси c . Такая картина наблюдается во всем исследуемом интервале температур и это хорошо согласуется с опубликованными данными исследований объемных свойств этих кристаллов (см. [31] и ссылки там.)

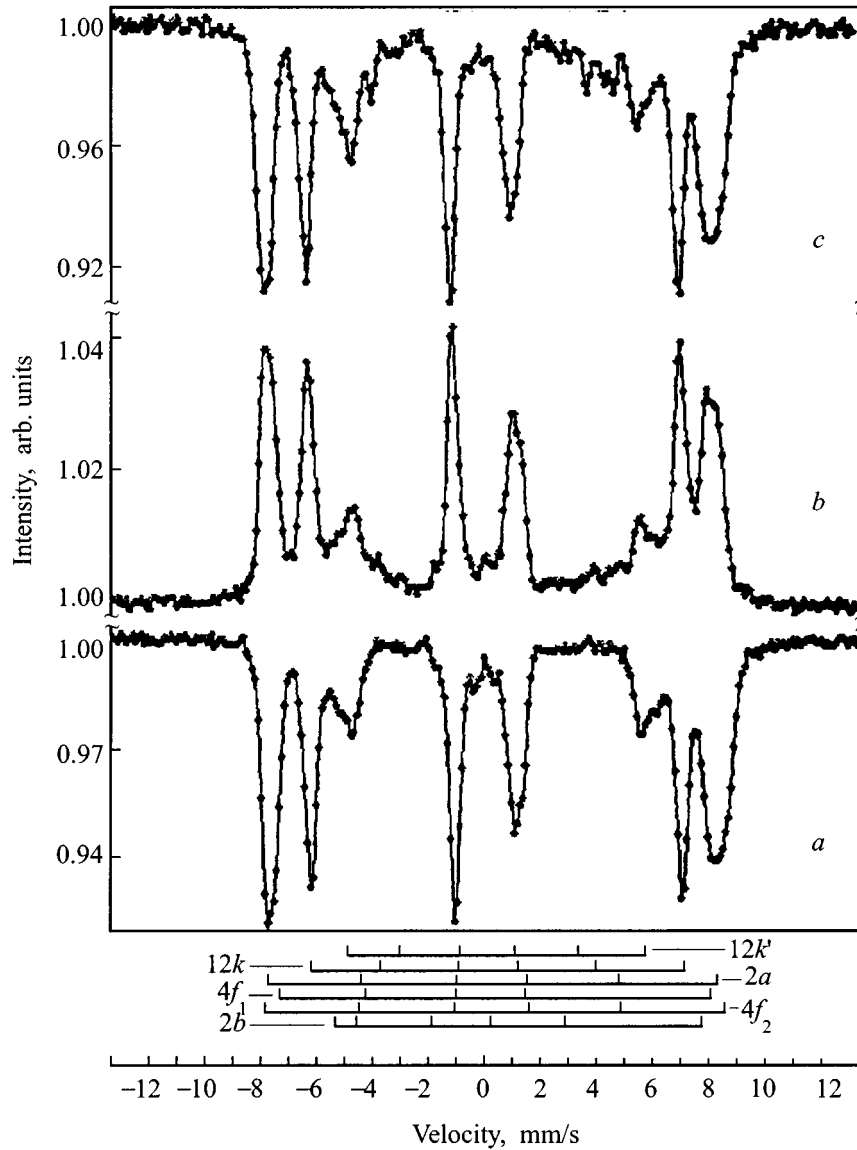


Рис. 1. Мессбауэровские спектры монокристаллического гексаферрита, $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$, полученные при комнатной температуре: *a* и *c* — с регистрацией гамма-квантов, несущих информацию из объема кристалла, *b* — с регистрацией вторичных электронов из поверхностного слоя от 0 до 200 нм. Для *a* и *b* — волновой вектор гамма-квантов параллелен кристаллографической оси *c*, тогда как для *c* — волновой вектор гамма-квантов направлен под углом 28° относительно кристаллографической оси *c*.

Из спектров, снятых с регистрацией ВЭ, (рис. 1, *b*) видно, что на участках спектров, соответствующих скоростям ± 4 и ± 5 мм/с, наблюдаются линии небольшой интенсивности, отсутствующие на спектрах, полученных при детектировании ГК (рис. 1, *a*). Анализ спектров ВЭ показал, что эти дополнительные линии являются вторыми и пятыми компонентами зеемановских секстиплетов. Это означает, что магнитные моменты ионов железа, занимающих положения в поверхностном слое толщиной ~ 200 нм, ориентированы под некоторым углом Θ к направлению волнового вектора ГК и, соответственно, кристаллографической оси *c*. Такая картина наблюдается до температуры ~ 600 К, выше которой анализ спектров затруднен из-за плохого разрешения линий.

Угол отклонения магнитных моментов от направления волнового вектора ГК (Θ), рассчитанный по формуле (1), оказался равным $17 \pm 2^\circ$. Таким образом, магнитные моменты ионов железа, находящихся в поверхностном слое толщиной ~ 200 нм, неколлинеарны как кристаллографической оси *c*, вдоль которой направлен волновой вектор ГК, так и ориентации магнитных моментов в объеме кристалла.

Для проверки правильности проведенного анализа мессбауэровских спектров были сняты спектры на монокристаллах, наклоненных таким образом, чтобы кристаллографическая ось *c* образовала некоторый угол α с волновым вектором ГК. На рис. 1, *c* показан пример спектра, полученного с регистрацией ГК при

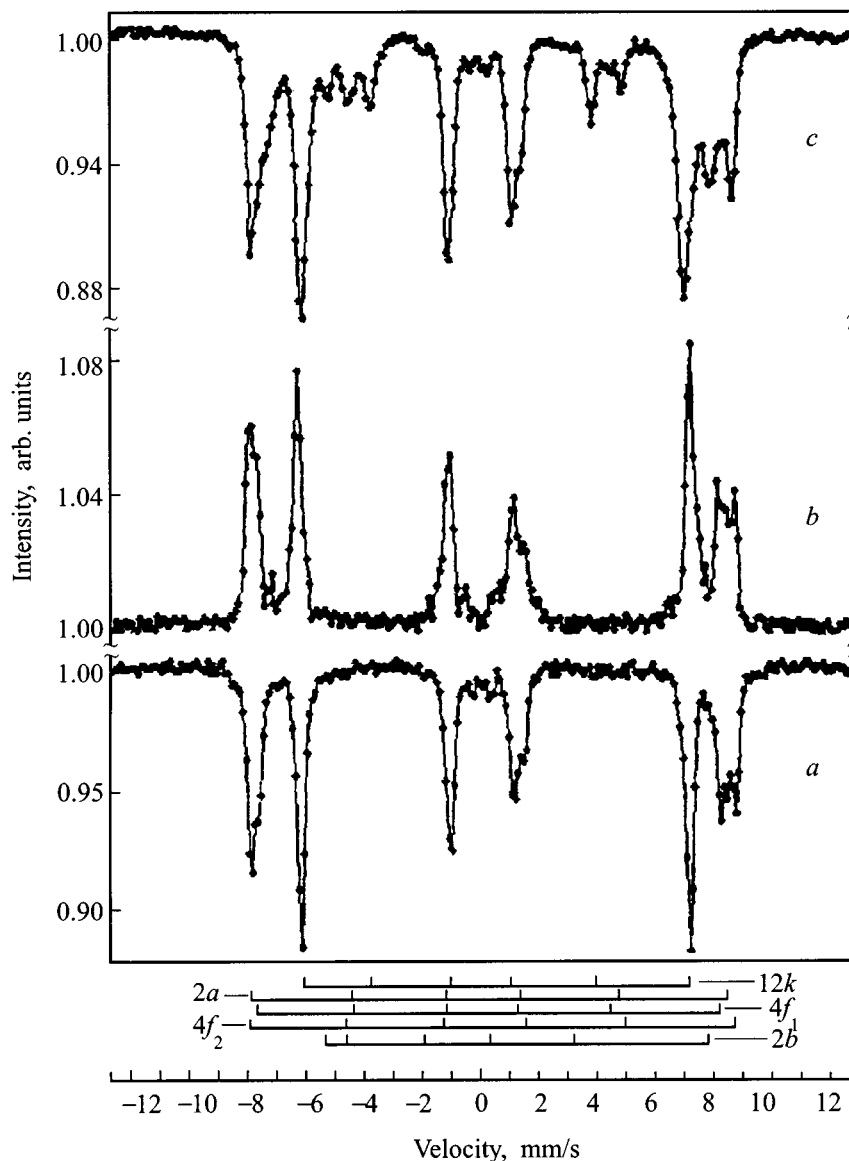


Рис. 2. Мессбауэровские спектры монокристалла $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученные при комнатной температуре: *a* и *c* — с регистрацией гамма-квантов, несущих информацию из объема кристалла, *b* — с регистрацией вторичных электронов из поверхностного слоя от 0 до 200 nm. В случае *a* и *b* — волновой вектор гамма-квантов параллелен кристаллографической оси *c*, тогда как в случае *c* — волновой вектор гамма-квантов направлен под углом 28° относительно кристаллографической оси *c*.

$\alpha = 28 \pm 2^\circ$. Как видно из рис. 1, *c*, отклонение магнитных моментов от направления распространения ГК приводит к появлению на спектре линий зеемановских секстиплетов, соответствующих переходам с $\Delta m = 0$. Рассчитанная из спектра ГК (рис. 1, *c*) по формуле (1) величина угла Θ составляет $27 \pm 2^\circ$. Таким образом, в пределах ошибки при установке угла наклона кристалла и расчетов получено хорошее совпадение с величиной угла α , заданной по условиям эксперимента. Следует отметить, что сравнение экспериментальных спектров, изображенных на рис. 1, показывает хорошее совпадение по положениям на скоростной шкале вторых и пятых линии гамма-резонансных спектров, снятых при

наклонном кристалле (рис. 1, *c*), со вторыми и пятыми линиями спектров, полученных при регистрации ВЭ (рис. 1, *b*).

Полученные результаты убедительно доказывают, что магнитные моменты ионов железа, находящихся в поверхностном слое толщиной ~ 200 nm, отклонены от направления как кристаллографической оси *c*, так и спинов ионов железа, занимающих положения в объеме кристалла.

Можно предположить, что наблюдаемое отклонение магнитных моментов возникает вследствие "вытравливания" магнитных ионов из поверхностного слоя при химической полировке кристаллов, приводящего к до-

Таблица 1. Распределение ионов Fe^{3+} по узлам элементарной ячейки, ориентация их спинов и величина эффекта Мессбауэра (площади под соответствующими линиями спектров) для гексаферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$

Подрешетки	Распределение ионов Fe^{3+} по узлам элементарной ячейки и ориентация их спинов			Эффект Мессбауэра	
	Число ионов	Окружение	Направление спинов	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	$\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$
				Площадь, % (нормировка на 24)	Площадь, % (нормировка на 22.8)
12k	12	Окта	Вверх	12.4 ± 0.2	7.3 ± 0.3
12k'				—	4.4 ± 0.4
4f ₁	4	Тетра	Вниз	4.9 ± 0.4	5.4 ± 0.4
4f ₂				3.9 ± 0.2	3.6 ± 0.4
2a	2	Окта	Вверх	1.4 ± 0.6	1.1 ± 0.5
2b				Тригональная бипирамида	1.4 ± 0.2

полнительному понижению энергии обменных взаимодействий в этом слое. Для проверки данного предположения были сняты мессбауэровские спектры монокристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, подготовленных одновременно с исследованными кристаллами $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$ по той же технологии химической полировки. Экспериментальные мессбауэровские спектры, полученные на таких кристаллах $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, вторые и пятые линии зеемановских спектров секстиплетов отсутствуют на спектрах, снятых как с регистрацией электронов (рис. 2, b), так и с регистрацией ГК (рис. 2, a) при ориентации кристаллографической оси c параллельно волновому вектору гамма-квантов. Для сравнения были сняты мессбауэровские спектры с регистрацией ГК на этих же монокристаллических пластинках $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, наклоненных так, чтобы кристаллографическая ось c была ориентирована под некоторым углом α к пучку гамма-излучения. На рис. 1, c показан один из мессбауэровских спектров, полученный с регистрацией ГК при $\alpha = 28 \pm 2^\circ$. Как видно из рис. 1, c, отклонение ориентации магнитных моментов от направления распространения ГК приводит к появлению на спектре линий зеемановских секстиплетов, соответствующих переходам с $\Delta m = 0$. Таким образом, эти эксперименты убедительно показывают, что использованная авторами технология подготовки поверхности образцов не приводит к каким-либо изменениям магнитной структуры поверхностного слоя.

Рассмотрим причины, приводящие к отклонению ориентации магнитных моментов в поверхностном слое от направления в объеме. Основное ориентирующее влияние на направление магнитных моментов отдельных подрешеток оказывают (см., например, [31] и ссылки там) обменные взаимодействия в гексагональном блоке R между $\text{Fe}(2b)\text{—O—Fe}(4f_2)$ и $\text{Fe}(4f_2)\text{—O—Fe}(12k)$. Углы связи между ними достаточно велики: ~ 140 и 130° , а расстояние Fe—O составляет ~ 1.8 и 1.95 \AA соответственно. Этим взаимодействиям отвечают наибольшие

значения обменных интегралов. Поскольку взаимодействие $\text{Fe}(2b)\text{—O—Fe}(4f_2)\text{—O—Fe}(12k)$ несколько сильнее и цепочка состоит из двух обменных связей, то спины ионов $\text{Fe}(2b)$ и $\text{Fe}(12k)$ ориентируются антипараллельно спину иона $\text{Fe}(4f_2)$, несмотря на сильное противодействующее взаимодействие между ионами $\text{Fe}(2b)$ и $\text{Fe}(12k)$, для которых угол взаимодействия $\sim 125^\circ$, а расстояние Fe—O 2.3 и 1.87 \AA соответственно. В шпинельном блоке взаимодействие осуществляется обычным образом, так что реализуется взаимная ориентация магнитных моментов, указанная в табл. 1. В образовании такой осевой структуры, а также магнитокристаллической анизотропии особая роль принадлежит ионам железа в $2b$ -позиции, обладающей сильным внутрискристаллическим полем тригональной симметрии, причем ось симметрии этого поля совпадает с осью кристалла. Важность вклада в магнитную анизотропию ионов железа, занимающую положения $12k$ в низкосимметричном октаэдре (табл. 1), отмечалась в [32].

Нейтроннографические и мессбауэровские исследования гексагональных ферритов типа M [27–29] показали, что при замещении ионов железа в таких ферритах диамагнитными ионами Sc происходят существенные изменения обменного взаимодействия даже в соединениях с относительно небольшим количеством ионов Sc . При содержании ионов Sc $x > 1.2$ появляется неколлинеарная магнитная структура [28]. В случае Sc -замещенного феррита ($x = 1.8$) магнитные моменты блоков образуют конический блочный геликоид, внутри каждого блока магнитные моменты ионов железа коллинеарны [28].

Из экспериментальных мессбауэровских спектров по площадям под линиями были рассчитаны вероятности резонансного поглощения (эффект Мессбауэра), приведенные в табл. 1. Как видно из табл. 1, величины вероятностей резонансного поглощения в случае $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в пределах ошибки эксперимента хорошо согласуются с количествами ионов в соответствующих подрешетках элементарной ячейки кристалла. Параме-

Таблица 2. Эффективные магнитные поля H_{eff} , изомерные сдвиги δ и квадрупольные расщепления ΔE для $BaFe_{12}O_{19}$ при комнатной температуре. (Изомерный сдвиг δ определен относительно α -Fe)

Подрешетки	H_{eff} (kOe)		δ (mm/s)		ΔE (mm/s)	
	$[\gamma]$	$[e]$	$[\gamma]$	$[e]$	$[\gamma]$	$[e]$
12k	416 ± 1	422 ± 1	0.34 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.42 ± 0.01	0.42 ± 0.02
4f ₁	493 ± 1	495 ± 1	0.27 ± 0.01	0.29 ± 0.02	0.19 ± 0.02	0.09 ± 0.04
4f ₂	520 ± 3	523 ± 1	0.38 ± 0.01	0.35 ± 0.02	0.27 ± 0.01	0.20 ± 0.04
2a	508 ± 3	508 ± 3	0.33 ± 0.01	0.31 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.11 ± 0.04
2b	403 ± 5	401 ± 5	0.30 ± 0.02	0.25 ± 0.10	2.07 ± 0.04	1.84 ± 0.20

Таблица 3. Эффективные магнитные поля H_{eff} , изомерные сдвиги δ и квадрупольные расщепления ΔE для $BaFe_{11.4}Sc_{0.6}O_{19}$ при комнатной температуре. (Изомерный сдвиг δ определен относительно α -Fe)

Подрешетки	H_{eff} (kOe)		δ (mm/s)		ΔE (mm/s)	
	$[\gamma]$	$[e]$	$[\gamma]$	$[e]$	$[\gamma]$	$[e]$
12k	413 ± 1	414 ± 1	0.37 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.41 ± 0.02	0.39 ± 0.03
12k'	325 ± 1	327 ± 2	0.38 ± 0.01	0.35 ± 0.03	0.41 ± 0.03	0.36 ± 0.06
4f ₁	486 ± 1	486 ± 1	0.31 ± 0.01	0.30 ± 0.02	0.24 ± 0.02	0.24 ± 0.04
4f ₂	512 ± 1	514 ± 1	0.43 ± 0.01	0.33 ± 0.02	0.32 ± 0.02	0.41 ± 0.04
2a	505 ± 2	—	0.33 ± 0.01	—	0.12 ± 0.02	—
2b	406 ± 3	—	0.43 ± 0.02	—	2.03 ± 0.05	—

тры сверхтонких взаимодействий, полученные из экспериментальных мессбауэровских спектров $BaFe_{12}O_{19}$ и $BaFe_{11.4}Sc_{0.6}O_{19}$, приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Величины, приведенные в табл. 2 и 3, хорошо совпадают с данными, опубликованными в литературе (см. [31] и ссылки там, а также [33,34]). Сравнение параметров сверхтонких взаимодействий для $BaFe_{12}O_{19}$ и $BaFe_{11.4}Sc_{0.6}O_{19}$ показывает, что изменение этих параметров при таком, казалось бы, незначительном ($x = 0.6$) замещении ионов железа ионами Sc заметное, что свидетельствует об избирательном характере размещения ионов Sc.

Из экспериментальных спектров и таблиц видно, что введение ионов Sc приводит к появлению подрешетки 12k' и понижению интенсивностей линий, соответствующих ионам железа в положениях 2b и 12k. Образование подрешетки 12k' можно объяснить тем, что ионы Sc занимают 2b-позиции. Ионы железа в 12k-узлах имеют шесть обменных связей: три — с ионами железа в 4f₁-позициях, две — с ионами Fe в 4f₂-положениях и одну — с Fe в тригональной бипирамиде. Появление диамагнитных ионов Sc в 2b-узлах приводит к тому, что часть ионов Fe в 12k-позициях теряет обменную связь Fe(2b)–O–Fe(12k), тогда как другая часть ионов Fe(12k) эту связь сохраняет и, таким образом, образуется неэквивалентная ситуация. Соотношение числа ионов в 12k- и 12k'-позициях будет пропорционально числу магнитных и немагнитных ионов в 2b-положениях.

Из табл. 1 видно, что количество ионов железа в положениях 12k и 12k' для $BaFe_{11.4}Sc_{0.6}O_{19}$ соотносится приблизительно как 2:1. В то же время, если ионы Sc

занимают только 2b-положения, то для феррита такого состава с $x = 0.6$ количество магнитных ионов к немагнитным в подрешетке 2b, как обсуждалось выше, должно относиться как 2:3, что не соответствует действительности (см. табл. 1). Следовательно, ионы железа замещаются ионами Sc не только в 2b-узлах, но и в других позициях. Как видно из табл. 1, при данном значении x происходит примерно одинаковое замещение ионов железа, имеющих противоположные ориентации магнитных моментов, т. е. замещаются как ионы железа в 2b-узлах со спинами вверх, так и ионы железа со спинами вниз, занимающие узлы 4f₂.

Эти данные согласуются с выводами, сделанными в [27–29] на основании данных нейтронной дифракции, о том что ионы Sc при малых концентрациях размещаются в 2b-позициях, а при степени замещения не больше 30% кроме 2b-позиций занимают 4f₂-положения. Увеличение интенсивности линий, соответствующих ионам железа в 4f₁-положениях (см. табл. 1), следует отнести к большой ошибке в расчетах плохо разрешенных секстиплетов для ионов железа в 4f₁- и 2a-положениях. Локализация ионов Sc в 2b-позициях приводит к ослаблению обменных связей между S–R блоками, поэтому температура Кюри на один замещающий диамагнитный ион Sc понижается на 160–170 К, тогда как в случае введения ионов Al или Ga температура Кюри (T_c) понижается на 50–60 К при замещении $\Delta x = 1$. Из экспериментальных данных авторами были найдены значения температур Кюри. Для феррита состава с $x = 0.6$ полученная величина T_c равна 647 К, что хорошо согласуется с данными других авторов [34].

Суммируя вышеизложенное, можно утверждать, что в выбранных авторами кристаллах $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$ диамагнитные ионы Sc замещают ионы железа в $2b$ - и $4f_2$ -позициях и, обрывая магнитные связи, способствуют образованию неколлинеарной магнитной структуры. Однако содержание ионов Sc, равное 0.6, далеко недостаточно для нарушения коллинеарности в объеме [27–29]. В поверхностном слое исследуемых кристаллов энергия обменных взаимодействий понижается не только за счет диамагнитных ионов, но также за счет дополнительного понижения энергии обменных взаимодействий из-за присутствия поверхности. Так, например, в [25] было показано, что замещение всего лишь 9% ионов железа в Fe_3VO_6 диамагнитными ионами Ga на порядок увеличивает толщину "переходного" поверхностного слоя. Исходя из изложенного выше полагаем, что причиной возникновения неколлинеарной магнитной структуры в поверхностном слое кристаллов $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$ является дополнительное понижение энергии обменных взаимодействий за счет наличия такого "дефекта" как поверхность.

Таким образом, впервые в гексагональных ферритах типа Ва–М с диамагнитным замещением экспериментально обнаружено существование поверхностного слоя толщиной ~ 200 nm, направление магнитных моментов ионов железа в котором неколлинеарно кристаллографической оси c , тогда как магнитные моменты ионов, расположенных в объеме кристалла, ориентированы параллельно оси c . Следовательно, впервые в ферритах обнаружен поверхностный слой, магнитная структура которого отличается от структуры объема и существование которого было теоретически предсказано Л. Неелем [1].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-18279).

Список литературы

- [1] L. Neel. *J. Phys. Radium*. **15**, 225 (1954).
- [2] L. Liebermann, D.R. Fridkin, H.B. Shore, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 539 (1969); L. Liebermann, J. Clinton, D.M. Edwards, J. Mathon. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 232 (1970).
- [3] A.E. Berkowitz, W.J. Schuele, P.J. Flanders, *J. Appl. Phys.* **39**, 1261 (1968).
- [4] J.M.D. Coey. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1140 (1971); *Canad. J. Phys.* **65**, 1210 (1987).
- [5] A.M. van der Kraan. *Phys. Stat. Sol. (a)* **18**, 215 (1973).
- [6] A.H. Morrish, K. Haneda, P.J. Schurer. *J. de Phys. Colloque C6*. **37**, C6–301 (1976).
- [7] P.M. de Bakker, E. De Grave, R.E. Vandenberghe, L.H. Bowen. *Hyperfine Interactions*. **54**, 493 (1990).
- [8] A.E. Berkowitz, J.A. Lahut, C.E. van Buren. *IEEE Trans. Magn.* **MAG–16**, 184 (1980).
- [9] K. Haneda, H. Kojima, A.H. Morrish, P.J. Picone, K. Wakai. *J. Appl. Phys.* **53**, 2686 (1982).
- [10] A.H. Morrish, K. Haneda. *IEEE Trans. Magn.* **MAG–25**, 2597 (1989); *J. Appl. Phys.* **52**, 2496 (1981).
- [11] K. Haneda, A.H. Morrish. *Nuclear Instruments & Methods in Phys. Res.* **B76**, 132 (1993).
- [12] K. Haneda. *Canad. J. Phys.* **65**, 1233 (1987).
- [13] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff Jr., S. Foner, in print.
- [14] D. Lin, A.C. Nunes, C.F. Majkrzak, A.E. Berkowitz, M.B. Maple. *J. Magn. Magn. Mater.* **45**, 343 (1995).
- [15] S.S. Parkin, R. Sigsbee, R. Felici, G.P. Felsher. *J. Appl. Phys.* **57**, 1371 (1985).
- [16] F.T. Parker, M.W. Foster, D. Margulis, A.E. Berkowitz. *Phys. Rev.* **B47**, 7885 (1993).
- [17] Q.A. Pankhurst, P.J. Pollard. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 325 (1991).
- [18] P.V. Hendriksen, S. Linderth, C.A. Oxborrow, S. Morup. *J. Phys.: Condens. Matter*. **6**, 3091 (1994).
- [19] Г.С. Кринчик, А.П. Хребтов, А.А. Аскоченский, В.Е. Зубов. Письма в *ЖЭТФ* **17**, 466 (1973); Г.С. Кринчик, В.Е. Зубов. *ЖЭТФ* **69**, 707 (1975).
- [20] В.Г. Лабушкин, В.В. Руденко, Э.Р. Саркисов, В.А. Саркисян, В.Н. Селезнев. Письма в *ЖЭТФ* **34**, 568 (1981).
- [21] В.Е. Зубов, Г.С. Кринчик, В.Н. Селезнев, М.Б. Стругацкий. *ЖЭТФ* **94**, 290 (1988); V.E. Zubov, G.S. Krinchik, V.N. Seleznev, M.B. Strugatsky. *J. Magn. Magn. Mater.* **86**, 105 (1990).
- [22] Е.А. Балькина, Е.А. Ганьшина, Г.С. Кринчик. *ЖЭТФ* **93**, 1879 (1987); *ФТТ* **30**, 570 (1988).
- [23] A.S. Kamsin, V.P. Rusakov, L.A. Grigoriev. "Physics of Transition Metals". *Intern. Conf. USSR. Proceed. Pt II*. P. 271 (1988); А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в *ЖЭТФ* **16**, 16, 38 (1990).
- [24] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в *ЖЭТФ* **57**, 9, 543 (1993); А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *ЖЭТФ* **104**, 3489 (1993).
- [25] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев, С.А. Камзин. *ФТТ* **36**, 5, 1399 (1994); *ФТТ* **37**, 1, 67 (1995).
- [26] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. Письма в *ЖЭТФ* **61**, 11, 916 (1995); *J. Magn. Magn. Mater.* **161**, 139 (1996); *ЖЭТФ* **111**, 1426 (1997).
- [27] М.И. Намталишвили, О.П. Алешко-Ожевский, И.И. Ямзин. *ФТТ* **13**, 8, 2543 (1971).
- [28] О.П. Алешко-Ожевский, Р.А. Сизов, И.И. Ямзин, В.А. Любимцев. *ЖЭТФ* **55**, 3, 820 (1968).
- [29] О.П. Алешко-Ожевский, Я. Лицевич, А. Мурастик, И.И. Ямзин. *Кристаллография* **19**, 2, 331 (1974).
- [30] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в *ЖТФ* **19**, 8, 50 (1993).
- [31] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.И. Сиявский. *Магнитная микроструктура ферритов*. Изд-во Казан. ун-та (1978).
- [32] Ю.А. Мамалуй, Л.П. Ольховик, Л.Ф. Чечерская. *Физика и техника высоких давлений* **12**, 17 (1983).
- [33] V.J. Evans, F. Granjean, A.P. Lilot, R.H. Vogel, A. Gerard. *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 123 (1987).
- [34] G. Albanese, A. Deriu, L. Lucchini, G. Slokar. *Appl. Phys.* **A26**, 45 (1981); *IEEE Trans. Magnetism*. **MAG–17**, 6, 2639 (1981).