

ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ И ОБЪЕМА ФЕРРИТОВ РЬ-М МЕТОДОМ ОДНОВРЕМЕННОЙ ГАММА-, РЕНТГЕНОВСКОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© А.С.Камзин, Л.П.Ольховик*, В.Л.Розенбаум,
Г.Клингельхофер**, Б.Штал**, Р.Геллерт**

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

*Харьковский государственный университет, 310077 Харьков, Украина

**Институт ядерной физики Технического университета,
Дармштадт, Германия

(Поступила в Редакцию 22 января 1996 г.)

В окончательной редакции 1 апреля 1996 г.)

Проведены исследования магнитной структуры поверхностного слоя толщиной ~ 40 нм в прямом сравнении с магнитной структурой объема ферромагнитных монокристаллов гексаферрита Рв. Измерения проведены методом одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии, позволяющим исследовать свойства поверхностного слоя и объема массивного кристалла одновременно. На основании экспериментальных данных, полученных с точностью анализа поверхностного слоя по толщине ~ 10 нм, установлено, что ориентация магнитных моментов ионов железа (вдоль кристаллографической оси *C*) по мере приближения из объема к поверхности кристалла не меняется. Таким образом, в монокристаллах гексаферрита Рв-М, имеющих ферромагнитную структуру, в пределах точности эксперимента не обнаружен «переходный» поверхностный слой, магнитная структура которого отличается от структуры объема кристалла, существующий в антиферромагнетиках со слабым ферромагнетизмом и имеющий толщину несколько сотен нм.

Неель в 1954 г. [1] предположил, что свойства поверхности отличаются от свойств объема потому, что ионы, расположенные на поверхности, имеют меньшее количество обменных связей, чем ионы, занимающие положения в объеме кристалла. Однако все возрастающий интерес к магнитным свойствам поверхности кристаллов наблюдается только с начала 70-х годов. С научной точки зрения эти исследования необходимы для понимания взаимосвязей свойств и явлений на поверхности и в объеме кристалла, а также для развития нового направления физики твердого тела, получившего название «поверхностный магнетизм». С прикладной точки зрения исследования свойств поверхности важны в связи с тем, что создание перспективных устройств микроэлектроники возможно только на основе сверхтонких пленок и порошков. При формировании свойств таких материалов определяющими

являются свойства поверхности. Так, понимание природы возникновения неколлинеарной магнитной структуры в кристаллитах тонких порошков ферритов позволит определить методы создания новых магнитных материалов — носителей информации с высокой и сверхвысокой плотностью записи.

Первые экспериментальные исследования свойств поверхностного слоя были проведены на примере тонких порошков потому, что чем меньше объем кристаллита, тем больше удельный вес его поверхности. В работе [2] на основании данных мессбауэровских исследований тонкого порошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ был сделан вывод о том, что причиной понижения намагниченности насыщения порошка является изменение магнитной структуры поверхности кристаллитов. Аналогичное объяснение было использовано для интерпретации экспериментальных данных при изучении $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [3,4], CrFe_2O_4 [5], NiFe_2O_4 [6], CrO_2 [7], $\text{Y}_3\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Dy}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{19}$ [8], $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [9]. Для описания этих отличий была предложена «оболочечная» модель [10]. Магнитная структура внутренней части кристаллита аналогична или, возможно, полностью идентична структуре объемного кристалла, тогда как во внешней оболочке имеет место неколлинеарность магнитных моментов [9,10]. Однако ряд других исследователей на основании полученных экспериментальных данных [11–13] не поддерживает предложенную в [9,10] «оболочечную» модель.

Таким образом, вопрос существования на поверхности ферромагнитных кристаллитов поверхностного слоя, имеющего магнитную структуру, отличающуюся от структуры объема, остается открытым. Кроме того, исследования свойств поверхности на примере дисперсных частиц достаточно сложны потому, что имеется ряд причин, связанных с такими объектами, как тонкие порошки (например, неоднородность частиц по размерам, суперпарамагнитные явления и т.д.), усложняющих интерпретацию экспериментальных данных.

Для понимания природы явлений на поверхности и их взаимосвязей с объемными явлениями необходимо исследовать свойства поверхности макроскопических кристаллов. В одной из первых экспериментальных работ по изучению свойств поверхности макрокристаллов [14,15] было показано, что на поверхности гематита существует «переходный» слой, в пределах которого происходит плавное изменение ориентации магнитных моментов от направления в объеме до направления на поверхности.

«Переходный» поверхностный слой был обнаружен при исследованиях макроскопических кристаллов FeVO_3 [16,17], ErFeO_3 [18] и TbFeO_3 [19], которые, так же как гематит, являются антиферромагнетиками со слабым ферромагнетизмом типа легкая плоскость.

Прямые экспериментальные доказательства существования на поверхности макроскопического кристалла «переходного» слоя были представлены в работе [20] с использованием нового метода одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС), впервые предложенного в [21] и описанного в [22]. Метод ОГРЭМС позволяет извлекать информацию из поверхностного слоя и объема кристалла одновременно. Послойные исследования, проведенные методом ОГРЭМС, показали, что в пределах «переходного» слоя толщиной $\sim 400\text{nm}$ отклонение магнитных моментов ионов железа от ориентации в объеме (нижняя граница «переходно-

го» слоя) плавно возрастает до направления на поверхности кристалла (верхняя граница «переходного» слоя) [20].

Таким образом, для кристаллов, имеющих антиферромагнитное упорядочение со слабым ферромагнетизмом, существование «переходного» поверхностного слоя убедительно доказано. В данной работе была поставлена задача исследовать магнитную структуру поверхностного слоя ферромагнитных макроскопических кристаллов в прямом сравнении со структурой объема образца на примере гексагональных ферритов $PbFe_{12}O_{19}$. Для измерения использовался метод ОГРЭМС, основанный на том, что одновременно регистрируются мессбауэровские спектры на излучениях, имеющих различные длины пробега в веществе, а именно гамма-квантах, рентгеновском характеристическом излучении, а также конверсионных и оже-электронах, несущих информацию о свойствах объема, поверхностных слоев толщиной несколько μm и толщиной до 300 nm массивного кристалла 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 до 300 nm проводится селекция электронов по энергиям [23]. Метод ОГРЭМС был реализован в виде автоматизированной системы, описанной в [24].

Для исследований были выбраны монокристаллы гексаферрита $Pb-M$ в виде пластинок толщиной $\sim 110 \mu m$. Кристаллографическая ось C была направлена перпендикулярно плоскости пластинок. Кристаллы подвергались химической полировке кипячением в ортофосфорной кислоте с целью обеспечения высокого качества исследуемой поверхности. Мессбауэровские спектры обрабатывались на ЭВМ и определялись параметры сверхтонких взаимодействий, интенсивности и ширины линий зеемановских секстиплетов.

Изучение магнитной структуры кристаллов методом мессбауэровской спектроскопии основано на том, что магнитный момент M иона железа всегда ориентирован антипараллельно эффективному магнитному полю на ядре H_{eff} , направление которого определяется из соотношения интенсивностей линий мессбауэровского спектра [25]. В мессбауэровском спектре тонкого поглотителя интенсивности компонент зеемановского секстиплета $A_1 : A_2 : A_3 : A_4 : A_5 : A_6$ зависят от угла θ между направлением распространения волнового вектора γ -квантов и ориентацией эффективного магнитного поля H_{eff} на ядре иона железа следующим образом:

$$3(1 + \cos^2 \theta) : 4 \sin^2 \theta : (1 + \cos^2 \theta) : (1 + \cos^2 \theta) : 4 \sin^2 \theta : 4(1 + \cos^2 \theta). \quad (1)$$

Таким образом, из мессбауэровского спектра монокристалла, используя формулу, связывающую интенсивность второй или пятой ($A_{2,5}$) линии зеемановского секстиплета, соответствующих переходам с $\Delta m = 0$, с интенсивностью первой или шестой ($A_{1,6}$) линии (см., например, [25])

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

можно рассчитать угол θ , определяющий ориентацию магнитных моментов относительно пучка гамма-квантов

$$\theta = \sin^{-1} \left[\frac{3/2(A_{2,5}/A_{1,6})}{1 + 3/4(A_{2,5}/A_{1,6})} \right]^{1/2}. \quad (3)$$

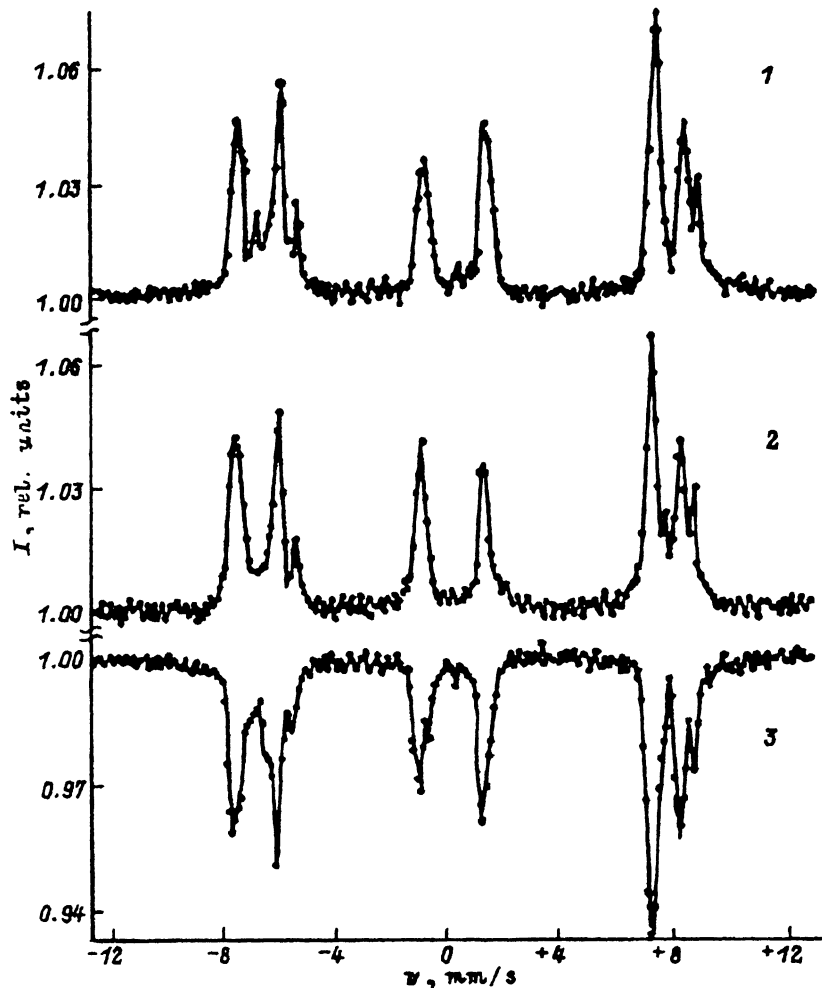


Рис. 1. Мессбауэровские спектры гексаферрита Rb-M, полученные при температуре 293 К с регистрацией конверсионных и оже-электронов из поверхностного слоя толщиной 40 нм (1), толщиной до 150 нм (2) и с регистрацией гамма-квантов (3), т.е. из объема кристалла.

Кристаллографическая ось C направлена параллельно волновому вектору гамма-квантов.

Если угол θ меняется по образцу, то по формулам (2) и (3) определяется среднее значение $\langle \theta \rangle$.

Экспериментальные мессбауэровские спектры, полученные методом ОГРЭМС, были сняты в области температур от 300 до 700 К. Примеры спектров, полученных при регистрации гамма-квантов, а также конверсионных и оже-электронов при ориентации волнового вектора гамма-квантов параллельно кристаллографической оси C , приведены на рис. 1. Следует отметить, что спектр, полученный при регистрации гамма-квантов (кривая 3 на рис. 1), совпадает с мессбауэровским спектром, полученным на монокристаллах Rb-M при аналогичных экспериментальных условиях [26]. Спектральные линии, как видно из рис. 1, хорошо разрешаются, и это позволило, используя формулу (3), с вы-

сокой точностью рассчитать углы θ , определяющие направление магнитных моментов относительно волнового вектора γ -излучения.

Данные обработки спектров, полученных при регистрации гамма-квантов в случае ориентации кристаллографической оси C параллельно волновому вектору гамма-излучения, показали, что в зеэмановских секстиплетах каждого неэквивалентного положения интенсивности вторых и пятых линий, соответствующих переходам с $\Delta m = 0$, равны нулю. Это означает (см. (3)), что угол θ равен нулю, и, следовательно, магнитные моменты ионов железа, занимающих положения в объеме кристалла, коллинеарны волновому вектору гамма-квантов и параллельны кристаллографической оси C . Такая картина наблюдается во всем исследуемом интервале температуры.

Анализ спектров, снятых с регистрацией конверсионных и оже-электронов при ориентации кристаллографической оси C параллельно волновому вектору гамма-излучения (кривые 1 и 2 на рис. 1), показал, что интенсивности вторых и пятых линий секстиплетов равны нулю. Это означает, что магнитные моменты ионов железа, занимающих положения в поверхностном слое толщиной как до ~ 150 nm (кривая 2 на рис. 1), так и до 40 nm (кривая 1 на рис. 1), коллинеарны волновому вектору гамма-квантов и кристаллографической оси C . Такая картина наблюдается до температуры 600 K, выше которой определение угла θ затруднено из-за плохого разрешения линий.

В качестве контрольных были поставлены следующие эксперименты. Исследуемая монокристаллическая пластинка устанавливалась так, чтобы кристаллографическая ось C была направлена под углом θ относительно волнового вектора гамма-квантов. На рис. 2 показаны примеры мессбауэровских спектров, полученных при θ , равном $25 \pm 2^\circ$. Как видно из рис. 2, отклонение ориентации магнитных моментов от направления распространения гамма-квантов приводит к тому, что на мессбауэровских спектрах, полученных при регистрации гамма-квантов, а также конверсионных и оже-электронов, появляются вторые и пятые линии зеэмановских секстиплетов, соответствующих переходам с $\Delta m = 0$. Определенная по формуле (3) величина угла θ составляет 25° и совпадает с величиной, заданной условиями эксперимента.

С целью анализа экспериментальных данных было проведено моделирование мессбауэровских спектров в предположении, что на поверхности исследуемых гексаферритов существует поверхностный слой (его по аналогии с антиферромагнетиками со слабым ферромагнетизмом [20] также назовем «переходным»), магнитная структура которого отличается от структуры объема. Допустим, что в пределах этого «переходного» слоя магнитные моменты плавно поворачиваются при приближении к поверхности кристалла на величину от 0 до 25° к нормали, определенную для антиферромагнитных кристаллов со слабым ферромагнетизмом [20]. Предположим, что толщина «переходного» слоя составляет 10 nm, а поворот магнитных моментов происходит от слоя к слою толщиной 2 nm, т.е. в пределах пяти слоев. Магнитная структура слоев, расположенных глубже «переходного», аналогична структуре объема кристалла. На рис. 3 показаны мессбауэровские спектры, построенные для слоя толщиной 40 nm в предположении существования вышеописанного «переходного» слоя. На рис. 3 (кривые 1–5) показаны мессбауэровские спектры слоев толщиной 2 nm, в которых магнитные

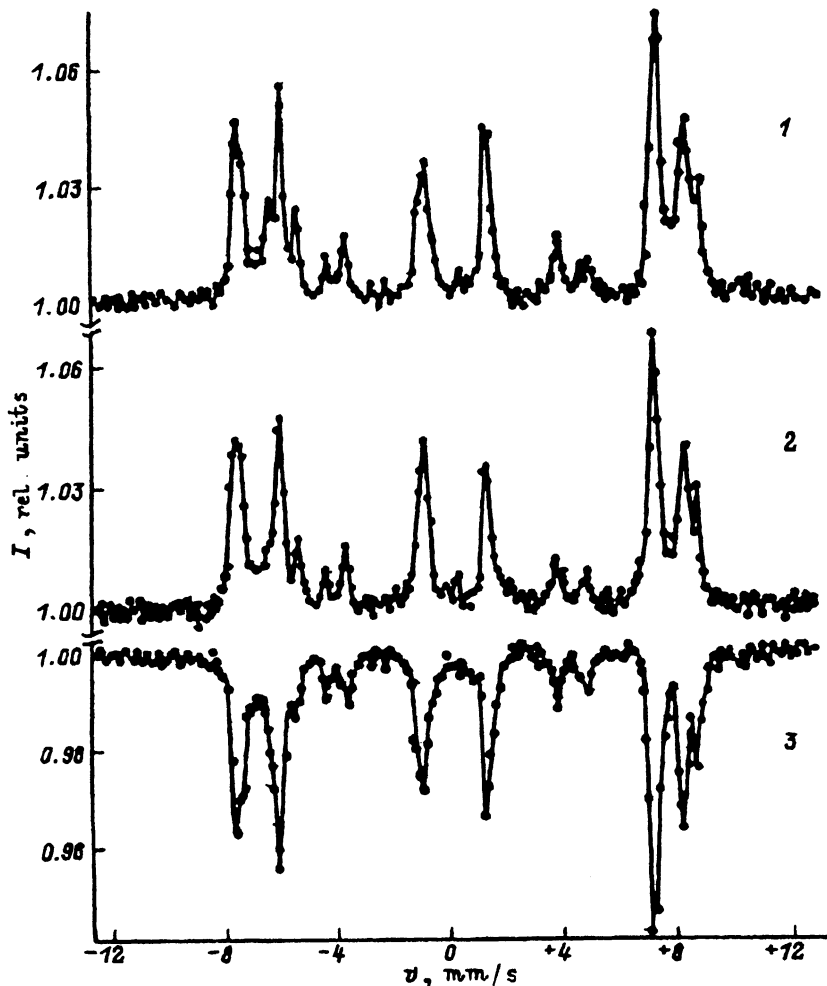


Рис. 2. Мессбауэровские спектры гексаферрита Pb-M, полученные при температуре 293 К с регистрацией конверсионных и оже-электронов из поверхностного слоя толщиной 40 нм (1), толщиной до 150 нм (2) и с регистрацией гамма-квантов (3), т.е. из объема кристалла.

Кристаллографическая ось C направлена под углом $\theta = 25 \pm 2^\circ$ относительно волнового вектора гамма-квантов.

моменты отклонены от оси C на величины от 25° до 0 . Мессбауэровский спектр слоя, расположенного на глубине от 10 до 40 нм от поверхности модельного кристалла, показан кривой b на рис. 3. Параллельность магнитных моментов кристаллографической оси C определяется отсутствием на спектре, приведенном на рис. 3 (кривая b), вторых и пятых линий зеемановского секстиплета. На том же рис. 3 (кривая 7) показан модельный мессбауэровский спектр поверхностного слоя толщиной 40 нм, полученный суммированием спектров, изображенных на рис. 3 (кривые 1-6). Как видно из рис. 3 (кривая 7), интенсивность второй и пятой линий, соответствующих переходам с $\Delta m = 0$, практически равна нулю. Таким образом, анализ модельных спектров по-

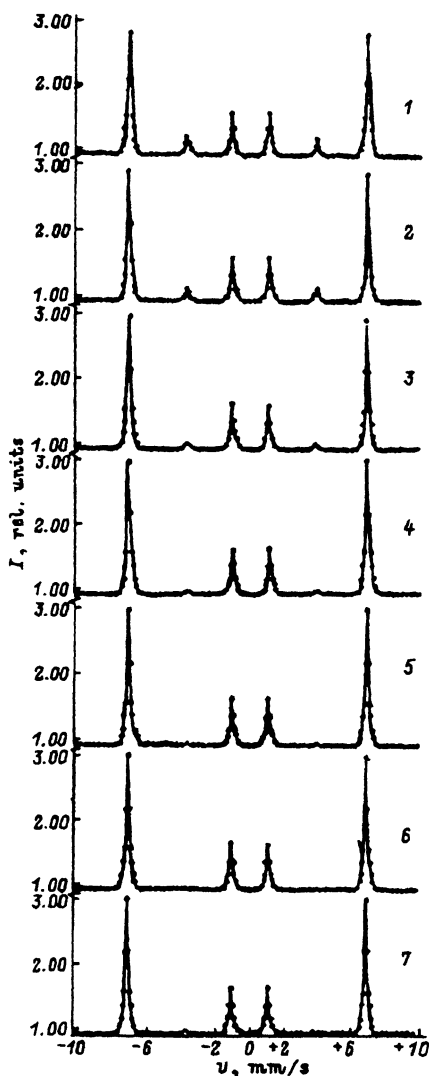


Рис. 3. Мессбауэровские модельные спектры для поверхностного слоя от 0 до 40 нм с переходным слоем 10 нм.

1 — модельный спектр и слоя от 0 до 2 нм, угол отклонения магнитного момента от оси C $\theta = 25^\circ$, 2 — от 2 до 4 нм, $\theta = 20^\circ$, 3 — от 4 до 6 нм, $\theta = 15^\circ$, 4 — от 6 до 8 нм, $\theta = 10^\circ$, 5 — от 8 до 10 нм, $\theta = 5^\circ$, 6 — от 10 до 40 нм, $\theta = 0^\circ$, 7 — суммарный модельный спектр из всего слоя от 0 до 40 нм.

казал, что при использовании мессбауэровской спектроскопии для исследований поверхности на глубину ~ 40 нм точность метода недостаточна для обнаружения существования «переходного» слоя толщиной ~ 10 нм. Отсюда следует, что для определения наличия или отсутствия на поверхности гексаферритов $Rb-M$ слоя, магнитная структура которого отличается от структуры объема, требуются методы, позволяющие проводить исследования поверхностного слоя не толще 20 нм.

Таким образом, экспериментально установлено, что в поверхностном слое толщиной ~ 40 нм макроскопического кристалла гексаферри-

та Pb-M магнитные моменты ионов железа ориентированы так же, как в объеме кристалла, а именно параллельно кристаллографической оси C. Следовательно, в пределах точности эксперимента, составляющей ~ 10 nm, в гексаферритах Pb-M (как и в гексаферритах Ba-M [27]) не обнаружен «переходный» поверхностный слой, существующий в антиферромагнитных кристаллах и имеющий толщину в несколько сот nm [16,17,20].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-04069).

Список литературы

- [1] L. Neel. J. Phys. Rad. **15**, 1, 225 (1954).
- [2] J.M.D. Coey. Phys. Rev. Lett. **27**, 17, 1140 (1971).
- [3] A.H. Morrish, K. Haneda, P.J. Schurer. J. de Phys., Colloque C6, **37**, 12, C6-301 (1976).
- [4] P.M. de Bakker, E. DeGrave, R.E. Vandenberghe, L.H. Bowen. Hyperfine Interactions **54**, 1, 493 (1990).
- [5] A.E. Berkowitz, J.A. Lahut, C.E. van Buren. IEEE Trans. Magn. MAG-16, 1, 184 (1980).
- [6] A.H. Morrish, K. Haneda. J. Appl. Phys. **52**, 3, 2496 (1981).
- [7] K. Haneda, H. Kojima, A.H. Morrish, P.J. Picone, K. Wakai. J. Appl. Phys. **53**, 3, 2686 (1982).
- [8] A.H. Morrish, K. Haneda. IEEE Trans. Magn. MAG-25, 3, 2597 (1989).
- [9] K. Haneda, A.H. Morrish. Nucl. Instrum. & Meth. in Phys. Res. **B76**, 1, 132 (1993).
- [10] K. Haneda. Canad. J. Phys. **65**, 10, 1233 (1987).
- [11] F.T. Parker, M.W. Foster, D. Margulis, A.E. Berkowitz. Phys. Rev. **B47**, 13, 7885 (1993).
- [12] Q.A. Pankhurst, P.J. Pollard. Phys. Rev. Lett. **67**, 2, 325 (1991).
- [13] P.V. Hendriksen, S. Linderoth, C.A. Oxborrow, S. Morup. J. Phys. Cond Matter. **6**, 3091 (1994).
- [14] Г.С. Кринчик, А.П. Хребтов, А.А. Аскоченский, В.Е. Зубов. Письма в ЖЭТФ **17**, 9, 466 (1973).
- [15] Г.С. Кринчик, В.Е. Зубов. ЖЭТФ **69**, 2, 707 (1975).
- [16] В.Г. Лабушкин, В.В. Руденко, Э.Р. Саркисов, В.А. Саркисян, В.Н. Селезнев. Письма в ЖЭТФ **34**, 11, 568 (1981).
- [17] В.Е. Зубов, Г.С. Кринчик, В.Н. Селезнев, М.Б. Стругацкий. ЖЭТФ **94**, 10, 290 (1988).
- [18] Е.А. Балыкина, Е.А. Ганьшина, Г.С. Кринчик. ЖЭТФ **93**, 5, 1879 (1987).
- [19] Е.А. Балыкина, Е.А. Ганьшина, Г.С. Кринчик. ФТТ **30**, 2, 570 (1988).
- [20] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖЭТФ **57**, 9, 543 (1993); А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. ЖЭТФ **104**, 4, 3489 (1993).
- [21] A.S. Kamzin, V.P. Rusakov, L.A. Grigoriev. Physics of Transition Metals. Int. Conf. USSR. Proceed. (1988). Pt. II. P. 271.
- [22] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖЭТФ **16**, 16, 38 (1990).
- [23] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖЭТФ **19**, 8, 38 (1993).
- [24] А.С. Камзин, С.М. Иркаев, Ю.Н. Мальцев, Л.А. Григорьев. ПТЭ **1**, 80 (1993).
- [25] Химическое применение мессбауэровской спектроскопии. Сб. статей / Под ред. В.И. Гольданского, Л.И. Крижанского, В.В. Храпова. Мир. М. (1977).
- [26] Z. Naba, D. Broz. J. Magn. Mater. **124**, 1, 27 (1993).
- [27] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. Письма в ЖЭТФ **61**, 11, 916 (1995).