

Селективная по глубине конверсионная электронная мессбауэровская спектроскопия поверхности монокристаллов гексаферритов Ва–М

© А. Камзин, Б. Штал*, Р. Геллерт*, Г. Клингельхофер*, Э. Канкелайт*, Л.Г. Ольховик**, Д. Вчерашний

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

* Институт ядерной физики, Технический университет,
D-64289 Дармштадт, Германия

** Харьковский государственный университет,
310077 Харьков, Украина

(Поступила в Редакцию 20 августа 1999 г.)

В окончательной редакции 5 октября 1999 г.)

Впервые исследованы магнитные свойства поверхностного слоя толщиной от 50 до 2 nm монокристаллов гексагонального феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Для измерений был использован мессбауэровский спектрометр конверсионных электронах, построенный на основе уникального сверхвысоковакуумного магнитостатического анализатора электронов типа "апельсин". В результате анализа экспериментальных мессбауэровских спектров, полученных из поверхностного слоя монокристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в пределах от 50 до 2 nm, обнаружено: 1) ширины линий спектров близки к естественным ширинам мессбауэровских линий и не наблюдается какого-либо набора или изменений величин эффективных магнитных полей, а также парамагнитное состояние ионов железа, которые могли бы возникать вследствие такого дефекта, как "поверхность"; 2) экспериментальные спектры наилучшим образом описываются только в предположении, что на поверхности монокристаллов гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ существует слой толщиной 2 nm, в котором магнитные моменты ионов железа отклонены на $\sim 20^\circ$ от кристаллографической оси C , вдоль которой ориентированы магнитные моменты ионов, расположенных в объеме кристалла.

Работа выполнена при поддержке Научного фонда Германии (German Science Foundation) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-02-10038 и 98-02-18279). Российские авторы выражают благодарность фирме ПРОМТ (<http://www.promt.ru>) за предоставленное программное обеспечение.

С начала 70-х годов интенсивно растет число работ, в которых изучаются особенности магнитной структуры поверхностного слоя кристаллов, процессы на поверхности, сопровождающие фазовые переходы. С точки зрения фундаментальных исследований это обусловлено необходимостью понимания влияния поверхности на свойства поверхностного слоя кристалла. Изучение природы формирования свойств поверхностного слоя важно и с прикладной точки зрения потому, что тонкие порошки и пленки, влияние поверхности в которых существенно, широко используются в современных устройствах микроэлектроники.

Возможность отличий свойств поверхностного слоя от свойств объема кристалла впервые была показана Л. Неелем в работе [1], в которой он теоретически обосновал предположение о существовании на поверхности ферромагнитных кристаллов анизотропного слоя толщиной в несколько десятков ангстрем. Исследования тонких порошков [2] показали, что магнитные моменты ионов железа в кристаллитах не упорядочиваются коллинеарно внешнему магнитному полю даже при достаточно больших его значениях. Отсюда был сделан вывод о существовании на поверхности частиц тонкого слоя, в котором ориентация магнитных моментов отличается от ориентации моментов в объеме кристаллита. В дальнейшем для объяснения магнитных свойств тонких порошков была предложена модель, суть которой в том, что магнитные моменты ионов, расположенных в тонком поверхностном слое, ориентированы не парал-

лельно друг другу, а под некоторым углом Θ , образуя в этом поверхностном слое угловую или неколлинеарную магнитную структуру [3,4]. При этом угол Θ должен плавно меняться по мере продвижения в глубь частицы.

Другой подход к объяснению магнитных свойств ансамбля частиц предполагает существование на поверхности кристаллита тонкого парамагнитного (или по терминологии авторов "магнитомертвого") слоя [5–7]. В этом случае обменное взаимодействие поверхностных ионов, вследствие отсутствия одного или нескольких ближайших магнитных соседей, существенно меньше, чем у ионов, расположенных в объеме образца. В результате разрушения тепловыми флуктуациями магнитного упорядочения ионов, расположенных на поверхности образца, образуется слой, не вносящий вклада в намагниченность частицы. Расчетные величины толщины "магнитомертвого" слоя для частиц ферритов составили $\sim 20\text{--}25 \text{ \AA}$ [5–8] и от 10 до 100 \AA для других соединений [3,9].

Существуют и другие интерпретации результатов экспериментов, описанных в [2,3]. Так, в [10,11] их объясняют присутствием в исследуемых ансамблях частиц большой доли кристаллитов меньших размеров. Таким образом, существование на поверхности кристаллита тонкого слоя с неколлинеарным расположением магнитных моментов не имело однозначного подтверждения. Это обусловлено сложностью исследований свойств поверхности на примере тонких порошков как из-за релаксационных процессов, усиливающихся при уменьшении

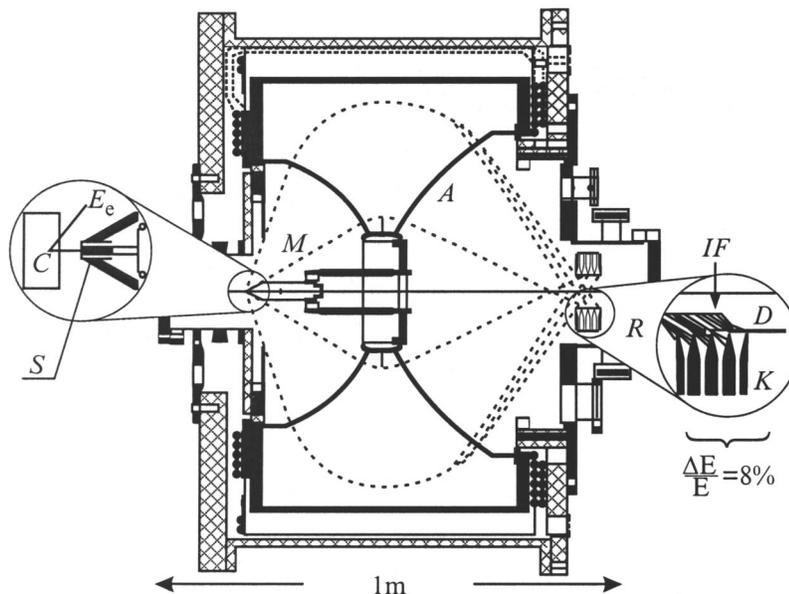


Рис. 1. Схема установки для селективной по глубине конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии. *A* — магнитная система анализатора электронов, *M* — доплеровский модулятор, *S* — источник гамма-квантов, *C* — исследуемый кристалл, *R* — счетчик электронов, *IF* — позиция идеальной фокусировки, *D* — диафрагма, *K* — каналы регистрации электронов.

размеров кристаллитов, так и из-за технологических трудностей получения ансамбля частиц с малой дисперсией по размерам. Следовательно, изучение свойств поверхности необходимо проводить на срезах макроскопических кристаллов. Впервые такие исследования были проведены в [12,13] на основании предположения, что на поверхности антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом толщина поверхностного анизотропного слоя должна быть существенно больше, чем в ферромагнетиках. Экспериментальные данные позволили авторам [12,13] обнаружить поверхностный анизотропный слой, названный ими "переходным", и предположить, что в пределах "переходного" слоя ориентация магнитных моментов плавно меняется. В дальнейшем "переходный" поверхностный слой был обнаружен на других макроскопических кристаллах, обладающих слабым ферромагнетизмом [14–16]. Полученная из теоретических расчетов толщина "переходного" слоя для FeVO_3 составила ~ 500 нм [15], что хорошо согласуется с оценками, сделанными на основании экспериментальных данных [14].

Новые возможности исследований свойств поверхности макроскопического кристалла были представлены методом одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС), позволяющим извлекать информацию из поверхностного слоя и объема кристалла одновременно [17,18]. В результате были получены прямые экспериментальные данные [19] о существовании на поверхности монокристаллов со слабым ферромагнетизмом слоя толщиной ~ 400 нм, ориентация магнитных моментов в котором отличается от ориентации в объеме и эта разница увеличивается по мере приближения к поверхности.

Исследованиями методом ОГРЭМС гексагональных ферритов Ва–М, Sr–М и Pb–М [20] "переходный" слой, в пределах точности анализа слоев по толщине не меньше 20 нм, обнаружен не был. По оценкам, сделанным в работах [1,20], толщина поверхностного анизотропного слоя в ферритах составляет единицы нм. Таким образом, для изучения магнитной структуры поверхности ферритов следует использовать методы, позволяющие анализировать поверхностные слои с точностью до 1 нм. Результаты таких исследований поверхностного слоя макроскопических кристаллов гексагональных ферритов типа Ва–М (химическая формула $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) и представлены в данной работе.

1. Метод селективной по глубине конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии

Для измерений был применен метод селективной по глубине конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии (СГКЭМС), впервые предложенный в [21]. Схема спектрометра показана на рис. 1. Точность анализа слоя по толщине существенно повышена за счет использования компьютерных технологий [22] при расчете формы магнитного сепаратора электронов. Информация о свойствах слоя извлекалась из расчетов потерь конверсионными или Оже-электронами, функция выхода которых определялась с использованием метода Монте-Карло [22,23]. Разработанная магнитостатическая система имеет следующие параметры: пропускающая способность 21% от 4π , энергетическое разрешение 0.2–2% в зависимости от размера образца.

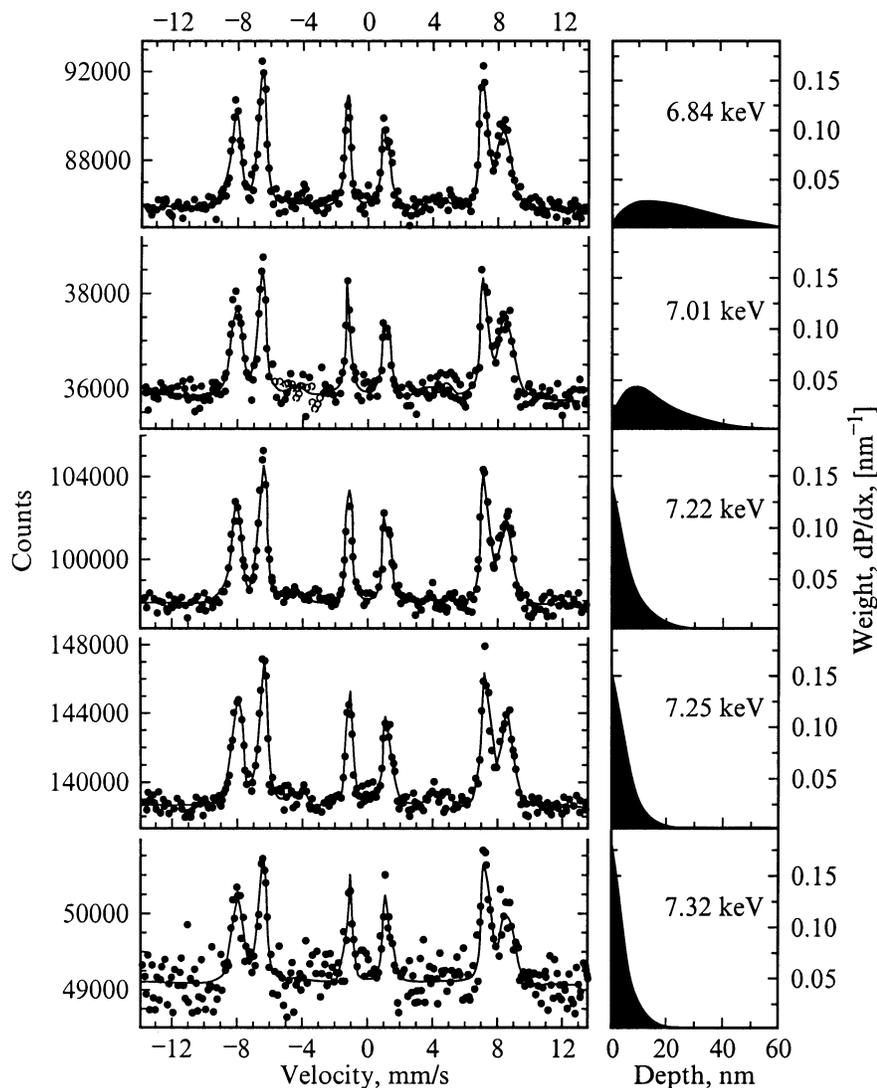


Рис. 2. Мессбауэровские спектры монокристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученные при температуре 293 К с регистрацией конверсионных электронов из поверхностных слоев. Волновой вектор гамма-квантов направлен параллельно кристаллографической оси C . Справа приведены функции вероятностей регистрации электронов в зависимости от глубины расположения атома, в котором этот электрон образовался.

2. Результаты экспериментов и обсуждение

Монокристаллы гексагонального феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ были синтезированы методом из раствора в расплаве. Содержание изотопа Fe^{57} в соединении было естественным, т.е. 2% от количества железа. Из монокристаллов были вырезаны пластинки диаметром 9 μm и толщиной $\sim 120 \mu\text{m}$. Рентгеновские исследования показали, что кристаллографическая ось C направлена перпендикулярно плоскости пластинок. При подготовке кристаллов особое внимание уделялось качеству исследуемой поверхности. Предыдущие эксперименты показали, что высококачественная поверхность достигается при химической полировке в ортофосфорной кислоте при температуре 90°C в течение одной минуты.

Методом СГКЭМС были получены экспериментальные спектры в области энергий от 6.9 до 7.4 keV при комнатной температуре, приведенные на рис. 2. Волновой вектор гамма-излучения был ориентирован при этом параллельно кристаллографической оси C . Формы весовых функций электронов приведены на том же рис. 2 справа для каждого мессбауэровского спектра. Для контроля правильности ориентации кристаллографической оси C относительно плоскости среза пластинки были сняты мессбауэровские спектры с регистрацией гамма-квантов в геометрии пропускания гамма-излучения через образец, представленные на рис. 3. Из рис. 2 и 3 видно, что спектральные линии, относящиеся к разным подрешеткам, хорошо разрешаются и это позволяет с высокой точностью обработать экспериментальные данные.

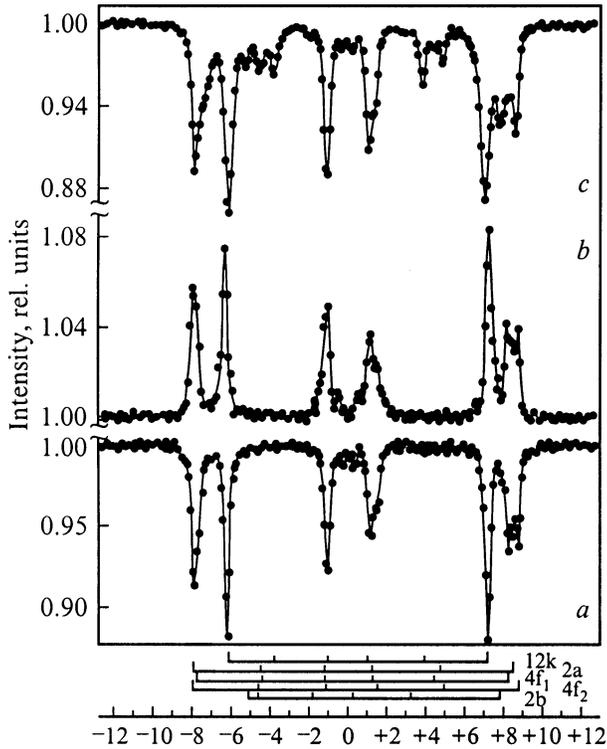


Рис. 3. Мессбауэровские спектры монокристалла $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученные при комнатной температуре: *a* и *c* — с регистрацией гамма-квантов, несущих информацию из объема кристалла, *b* — с регистрацией вторичных электронов из поверхностного слоя от 0 до 200 nm. Волновой вектор γ -квантов для *a* и *b* параллелен *C*, для *c* — направлен под углом 28° относительно *C*.

Из экспериментальных спектров были рассчитаны параметры сверхтонких взаимодействий, приведенные в таблице. Полученные величины хорошо совпадают с данными, опубликованными в литературе (см. [24] и ссылки там, а также [20]).

Как видно из рис. 3, на спектре, полученном при ориентации кристаллографической оси *C* параллельно волновому вектору гамма-излучения при регистрации гамма-квантов, не наблюдается резонансных линий в области от 4 до 5 mm/s как положительных, так и отрицательных значений скоростей доплеровского смещения источников гамма-квантов.

Из соотношения интенсивностей первых и вторых (а также пятых и шестых) линий секстиплетов, используя формулу (см., например, [25])

$$\Theta = \arccos \left(\frac{4A_{1,6} - 3A_{2,5}}{4A_{1,6} + 3A_{2,5}} \right)^{1/2} \\ = \arcsin \left(\frac{(3/2)A_{2,5}/A_{1,6}}{1 + (3/4)A_{2,5}/A_{1,6}} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

были найдены углы Θ , определяющие направление магнитных моментов относительно волнового вектора гамма-излучения.

Данные обработки спектров, полученных при регистрации гамма-квантов, 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 гамма-квантов и кристаллографической оси *C*. Это совпадает с данными исследований объемных свойств этих кристаллов (см., например, [24]). Спектр, показанный на рис. 3, подтверждает правильность ориентации исследуемой пластинки относительно волнового вектора гамма-излучения в проводимых нами экспериментах.

На мессбауэровских спектрах, полученных с регистрацией электронов конверсии, наблюдаются линии небольшой интенсивности в области от 4 до 5 mm/s как положительных так и отрицательных значений скоростей. Анализ данных с использованием формулы (1) показал, что линии соответствуют переходам с $\Delta m = 0$.

Как следует из вида спектра, снятого с регистрацией γ -излучения (рис. 3, *a*), появление этих линий не связано с разориентацией кристаллографической оси *C* от пучка гамма-квантов. Причинами, приводящими к наблюдению этих линий на спектрах, снятых с регистрацией электронов, могут быть следующие. Во-первых, источник гамма-квантов и исследуемые образцы не являются точечными, а для увеличения интенсивности электронов мессбауэровский источник устанавливался по возможности ближе к образцу. В результате небольшого расстояния между источником и поглотителем (по сравнению с диаметром источника) на экспериментальных мессбауэровских спектрах наблюдаются линии, соответствующие переходам с $\Delta m = 0$. Во-вторых, вклад в интенсивность этих линий может возникать из-за неколлинеарности магнитных моментов в исследуемом слое кристаллографической оси *C*.

При проведении математического анализа экспериментальных спектров учитывались обе описанные выше причины. Так, в наших исследованиях использовались образцы диаметром 8 mm, они устанавливались на расстоянии 10.5 mm от источника гамма-кванта. Радиоактивное пятно излучателя гамма-кванта мессбауэровского источника было в диаметре 4 mm. Следует отметить, что положительным эффектом такой геометрии является по-

Эффективные магнитные поля H_{eff} , изомерные сдвиги δ и квадрупольные расщепления ΔE для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ при комнатной температуре

Подрешетки	H_{eff} , kOe	δ , (mm/s)	ΔE , (mm/s)
12k	415 ± 1	0.25 ± 0.01	0.40 ± 0.02
$4f_{vi}$	493 ± 1	0.25 ± 0.01	0.18 ± 0.02
$4f_{iv} + 2a$	512 ± 2	0.16 ± 0.01	0.21 ± 0.02
2b	421 ± 4	0.23 ± 0.02	2.35 ± 0.04

Примечание. Изомерный сдвиг δ определен относительно α -Fe.

вышение чувствительности экспериментов потому, что в этом случае используется более крутая часть функции зависимости интенсивности мессбауэровских линий от угла Θ .

Математический анализ экспериментальных мессбауэровских спектров гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ проводился с использованием двух разных методов. В первом для анализа формы линий и всего спектра применялся стандартный прием обработки мессбауэровских спектров по методу наименьших квадратов. Однако отличие от стандартной обработки заключалось в том, что на этой стадии проводился одновременный анализ всех спектров, снятых при регистрации электронов разных энергий. Это значит, что параметры сверхтонких взаимодействий определяются из всех спектров в соответствии с их статистическим качеством. Основной целью данного этапа было получение ответа на вопрос: имеются ли различия в интенсивностях вторых и пятых линий (соответствующих переходам с $\Delta m = 0$) мессбауэровских спектров, полученных при регистрации электронов разных энергий. Поэтому интенсивности вторых и пятых линий и соответственно угол Θ были варьируемыми параметрами. Анализ показал, что угол Θ , полученный из спектров, снятого при регистрации электронов с энергией 7.32 keV, т.е. из самого тонкого поверхностного слоя, не равен нулю. При фиксировании параметра Θ и приравнивании его нулю, величина ошибки расчетов возрастает в 2 раза.

При другом методе обработки была применена программа, специально разработанная для анализа спектров СГКЭМС [23]. В этом случае использовалась модель обработки, в которой угол скоса магнитных моментов от оси C фиксировался, т.е. не являлся свободным параметром, тогда как варьировалась толщина поверхностного слоя, в пределах которого возможно существование такого скоса. В результате оказалось, что при $\Theta = 25^\circ$ толщина поверхностного слоя, в котором наблюдается неколлинеарность магнитных моментов к объемным, составляет 1.6 nm (ошибка определения была от -0 до $+1.6$). При этих расчетах угол Θ не был свободным параметром, а варьировалась толщина поверхностного переходного слоя. В результате анализ показал, что наилучшее соответствие теоретических спектров экспериментальным получается в предположении, что на поверхности кристалла существует слой толщиной 3 nm, в котором магнитные моменты отклонены от ориентации в объеме образца на угол 20° . Ошибка определения толщины слоя была $+1$ и -2 nm. Таким образом, корректный анализ мессбауэровских спектров возможен только при использовании модели существования на поверхности кристалла тонкого слоя, в котором магнитные моменты неколлинеарны направлению спинов в объеме образца.

В качестве контрольных были поставлены следующие эксперименты. Исследуемые монокристаллы устанавливались так, чтобы волновой вектор гамма-квантов был направлен под углом α к кристаллографической оси C . На рис. 3 показан пример мессбауэровского спектра,

полученный при α равном $28 \pm 2^\circ$. Как видно из рис. 3, отклонение ориентации магнитных моментов от направления распространения гамма-квантов приводит к появлению на спектрах линии зеемановских секстиплетов, соответствующих переходам с $\Delta m = 0$. Определенная по формуле (1) величина угла Θ составляет $29 \pm 2^\circ$ и совпадает с заданными условиями эксперимента.

Таким образом, впервые методом СГКЭМС исследованы свойства тонкого поверхностного слоя монокристаллов гексагональных ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Обнаружено, что корректный анализ экспериментальных данных возможен только при условии допущения существования в ферритах $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ поверхностного слоя толщиной 3 nm (ошибка от -1 до $+2$ nm), направление магнитных моментов в котором отклонено от ориентации моментов в объеме кристалла на угол $20 \pm 3^\circ$.

Список литературы

- [1] L. Neel. *J. Phys. Radium* **15**, 225 (1954).
- [2] J.M.D. Coey. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1140 (1971).
- [3] A.H. Morrish, K. Haneda, P.J. Schurer. *J. de Physique, Colloque C6* **37**, C6-301 (1976).
- [4] A.H. Morrish, K. Haneda. *J. Magn. Magn. Mater.* **35**, 105 (1983).
- [5] O. Kubo, T. Ido, Y. Koike. *J. Appl. Phys.* **57**, 4280 (1985); S. Kuriso, T. Ido, H. Yokoyama. *IEEE Trans. on Magnetism* **23**, 3137 (1987).
- [6] P. Gornert, E. Sinn, W. Schuppel, H. Pfeiffer, M. Rosler, Th. Schubert, M. Jurisch, R. Selger. *IEEE Trans. on Magnetism* **26**, 12 (1990).
- [7] M. Rosler, P. Gornert, E. Sinn. *Z. Phys.* **D19**, 279 (1991); P. Gornert, H. Pfeiffer, E. Sinn, R. Muller, W. Schuppel, M. Rosler, X. Battle, M. Garcia del Muro, J. Tejada, S. Gali. *IEEE Trans. on Magnetism* **30**, 714 (1994).
- [8] K. Haneda, A.H. Morrish. *J. Appl. Phys.* **63**, 4258 (1988); K. Haneda, A.H. Morrish. *IEEE Trans. on Magnetism* **25**, 2597 (1989).
- [9] K. Haneda, H. Kojima, A.H. Morrish, P.J. Picone, K. Wakai. *J. Appl. Phys.* **53**, 2686 (1982).
- [10] F.T. Parker, A.E. Berkowitz. *Phys. Rev.* **B44**, 7437 (1991).
- [11] F.T. Parker, M.W. Foster, D.T. Margulis, A.E. Berkowitz. *Phys. Rev.* **B47**, 7885 (1993).
- [12] Г.С. Кринчик, А.П. Хребтов, А.А. Асоченский, В.Е. Зубов. *Письма в ЖЭТФ* **17**, 466 (1973).
- [13] Г.С. Кринчик, В.Е. Зубов. *ЖЭТФ* **69**, 707 (1975).
- [14] В.Г. Лабушкин, В.В. Руденко, Э.Р. Саркисов, В.А. Саркисян, В.Н. Селезнев. *Письма в ЖЭТФ* **34**, 568 (1981).
- [15] 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).
- [16] Е.А. Балькина, Е.А. Ганьшина, Г.С. Кринчик. *ЖЭТФ* **93**, 1879 (1987); *ФТТ* **30**, 570 (1988).
- [17] A.S. Kamzin, V.P. Rusakov, L.A. Grigoriev. *Physics of Transition Metals. Intern. Conf. USSR. Proceed. pt. II*, 271 (1988).
- [18] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *Письма в ЖТФ* **16**, 38 (1990).

- [19] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖЭТФ **57**, 543 (1993); ЖЭТФ **104**, 3489 (1993).
- [20] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. Письма в ЖЭТФ **61**, 916 (1995); J. Magn. Magn. Mater. **161**, 139 (1996); ЖЭТФ **111**, 1426 (1997).
- [21] E. Moll, E. Kankeleit. Nukleonik **7**, 180 (1965).
- [22] B. Stahl, R. Gellert, O. Geiss, R. Teucher, M. Muller, G. Walter, R. Heitzmann, G. Klingelhofer, E. Kankeleit. GSI Scientific Report, 180 (1994).
- [23] R. Gellert, O. Geiss, G. Klingelhofer, H. Landstatter, B. Stahl, G. Walter, E. Kankeleit. Nucl. Inst. Meth. **B76**, 381 (1993).
- [24] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.И. Синявский. Магнитная микроструктура ферритов. Изд-во Казан. ун-та, Казань (1978). 179 с.
- [25] Химическое применение мессбауэровской спектроскопии. Сб. статей / Под ред. В.И. Гольданского, Л.И. Крижанского, В.В. Храпова. Мир, М. (1977). 500 с.