

ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ И ОБЪЕМА АЛЮМИНИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕКСАФЕРРИТОВ ТИПА Sr-M

А.С.Камзин¹⁾, Л.П.Ольховик*, В.Л.Розенбаум

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

* Харьковский государственный университет
310077 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 13 апреля 1998 г.

Методом одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии в прямом сравнении с магнитной структурой объема образца исследована магнитная структура поверхностного слоя монокристаллов гексагональных ферритов типа Sr-M ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), в которых часть ионов железа замещена диамагнитными ионами Al. Обнаружено, что при диамагнитном разбавлении магнитной решетки гексагональных ферритов типа Sr-M ионами Al на поверхности кристаллов $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$ наблюдается слой толщиной ~ 200 нм, ориентация магнитных моментов в котором неколлинеарна направлению моментов в объеме образца. Таким образом, на макроскопических ферромагнитных кристаллах обнаружен "переходный" поверхностный слой.

PACS: 75.30.-m

Изучению магнитных свойств поверхности исследователи уделяют все большее внимание с начала 70-х годов. Это связано с необходимостью понимания влияния такого "дефекта", как поверхность, на формирование свойств поверхностного слоя, на процессы в поверхностном слое при фундаментальных явлениях в объеме кристалла. С прикладной точки зрения эти исследования важны потому, что, например, понимание механизмов формирования магнитных свойств наноразмерных кристаллитов позволит создать магнитные носители информации со сверхвысокой плотностью записи.

Существование поверхностной анизотропии было теоретически предсказано Нелем в 1954 г. [1]. Для интерпретации экспериментальных результатов концепция влияния поверхности была привлечена для объяснения факта, что намагниченность насыщения тонких порошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [2] меньше, чем у макроскопических образцов. В [2] предположили, что на гранях кристаллитов существует немагнитный (магнитомертвый) поверхностный слой толщиной $\sim 6 \text{ \AA}$, тогда как аналогичные данные на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были объяснены в [3] изменением магнитной структуры поверхности кристаллитов. Для описания экспериментальных данных, полученных на тонких порошках $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [4], SrFe_2O_4 [5], $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4$, NiFe_2O_4 , CrO_2 , $\text{Dy}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (см. [6, 7] и ссылки в них), была предложена "оболочечная" модель [6, 7], а именно: магнитная структура внутренней части кристаллита аналогична структуре объемного образца, тогда как в тонком поверхностном слое магнитные моменты расположены неколлинеарно.

¹⁾ e-mail: kamzin@kas.ioffe.rssi.ru

Однако для объяснения экспериментальных данных на порошках используются также другие модели. Так, например, предполагается, что на поверхности частиц NiFe_2O_4 существует угловое упорядочение спинов с множеством стабильных конфигураций, превращающееся в спин-стекольное состояние при понижении температуры; в кристаллитах CoFe_2O_4 и Fe_3O_4 имеется неупорядоченная оболочка; неколлинеарное расположение спинов в частицах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет место не только на поверхности (см. [8] и ссылки в ней).

Следует отметить, что сильная зависимость свойств тонких порошков от технологии приготовления, суперпарамагнитные явления и т.д. существенно затрудняют интерпретацию поверхностных явлений на примере таких объектов. Ситуация значительно упрощается при исследованиях свойств поверхности на примере макроскопических кристаллов.

В 1972 г. Кринчик с соавторами показал [9], что экспериментальное наблюдение поверхностной анизотропии возможно в макрокристаллах антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом (АСФ). В [10] было сделано предположение, что на поверхности гематита существует "переходный слой, ориентация магнитных моментов в котором меняется по мере приближения к поверхности. В дальнейшем переходный слой толщиной ~ 500 нм был обнаружен в АСФ FeVO_3 [11, 12], ErFeO_3 и TbFeO_3 [13].

Существенный шаг в исследованиях свойств поверхности кристаллов был сделан с помощью нового метода одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС), предложенного авторами в [14] и описанного в [15]. Уникальность метода ОГРЭМС в том, что информация о состоянии поверхностного слоя и объема кристалла извлекается одновременно.

Методом ОГРЭМС было получено прямое экспериментальное подтверждение существования "переходного" поверхностного слоя толщиной ~ 400 нм в АСФ Fe_3VO_6 [16]. Однако в гексагональных ферритах $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ в пределах точности эксперимента, составляющей ~ 10 нм, "переходный" поверхностный слой обнаружен не был [17].

В данной работе была исследована магнитная структура поверхностного слоя макроскопических кристаллов (в прямом сравнении со структурой объема образца) гексагональных ферритов типа Sr-M, в которых часть ионов железа замещена диамагнитными ионами Al. Для исследований были выбраны ферриты с химической формулой $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$, синтезированные методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве NaFeO_2 . Принадлежность кристаллов к ферритам с гексагональной структурой типа M и химическая формула были подтверждены рентгеновскими и мессбауэровскими исследованиями, химическим анализом и величиной температуры Кюри. Из монокристаллов были подготовлены пластинки в виде дисков толщиной ~ 80 мкм и диаметром ~ 8 мм. Кристаллографическая ось *C* была направлена перпендикулярно плоскости пластинок. Свойства поверхности исследовались на монокристаллах $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с естественной зеркальной гранью, обработанных кипячением в азотной кислоте или подвергнутых химической полировке травлением в ортофосфорной кислоте при температуре 90°C в течение 1 мин.

Для измерений был использован метод ОГРЭМС [14, 15], основанный на одновременной регистрации мессбауэровских спектров на излучениях, имеющих различные длины пробега в веществе, а именно: гамма-квантах (ГК), рентгеновском характеристическом излучении (РИ) и вторичных (конверсионных и Оже) электронах (ВЭ),

несущих информацию о свойствах объема, поверхностных слоев толщиной несколько мкм и толщиной до 300 нм массивного кристалла, соответственно.

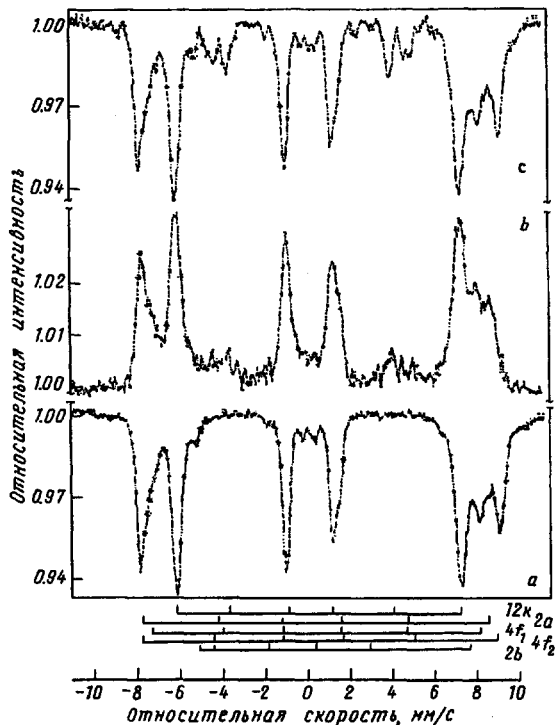


Рис.1. Мессбауэровские спектры монокристаллического гексаферрита $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$, полученные при комнатной температуре: *a* и *c* – с регистрацией гамма-квантов, несущих информацию из объема кристалла, *b* – с регистрацией вторичных электронов из поверхностного слоя от 0 до 200 нм. Для *a* и *b* волновой вектор гамма-квантов параллелен кристаллической оси *C*, тогда как для *c* – волновой вектор гамма-квантов направлен под углом 28° к кристаллографической оси *C*

На рис.1 приведены мессбауэровские спектры, полученные методом ОГРЭМС при комнатной температуре с регистрацией ГК и ВЭ в случае ориентации волнового вектора гамма-квантов параллельно кристаллографической оси *C*. Видно, что спектральные линии хорошо разрешаются. Это позволяет с высокой точностью рассчитать угол отклонения (θ) магнитных моментов от волнового вектора гамма-излучения, из соотношения интенсивностей первых и вторых (а также пятых и шестых) линий зеемановских секстиплетов, используя формулу

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

Обработка мессбауэровских спектров, полученных при регистрации ГК (рис.1а), показала, что в зеемановских секстиплетах каждого неэквивалентного положения ионов железа интенсивности вторых и пятых линий, соответствующих переходам с $\Delta m = 0$, равны нулю. Следовательно, магнитные моменты ионов железа, занимающих положения в объеме кристалла, параллельны как волновому вектору гамма-квантов, так и кристаллографической оси *C*. Это хорошо согласуется с опубликованными данными исследований объемных свойств этих кристаллов (см., например, [18] и ссылки там).

На спектрах, снятых с регистрацией ВЭ (рис.1б) на участках, соответствующих скоростям ± 4 и ± 5 мм/с, наблюдаются линии небольшой интенсивности. Анализ показал, что это вторые и пятые линии зеемановских секстиплетов. Это означает, что магнитные моменты ионов железа, занимающих положения в поверхностном

слое толщиной ~ 200 нм, отклонены как от направления волнового вектора гамма-квантов, так и от кристаллографической оси C . Расчеты по формуле (1) показали, что угол этого отклонения $\theta = 23 \pm 2^\circ$.

Для того чтобы проверить этот вывод, был поставлен следующий эксперимент. Были сняты мессбауэровские спектры монокристаллов $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$, наклоненных так, чтобы кристаллографическая ось C образовала угол α с волновым вектором гамма-квантов. Как видно из рис.1с на спектре, полученном с регистрацией гамма-квантов при $\alpha = 28 \pm 2^\circ$, появились вторые и пятые линии, причем наблюдаются они на тех же участках скоростей ± 4 и ± 5 мм/с, что на рис.1б. Угол θ , рассчитанный по формуле (1) из соотношений интенсивностей линий спектра, снятого при наклоненном образце (рис.1б), равен $29 \pm 2^\circ$ и совпадает с величиной угла α , заданного условиями эксперимента.

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

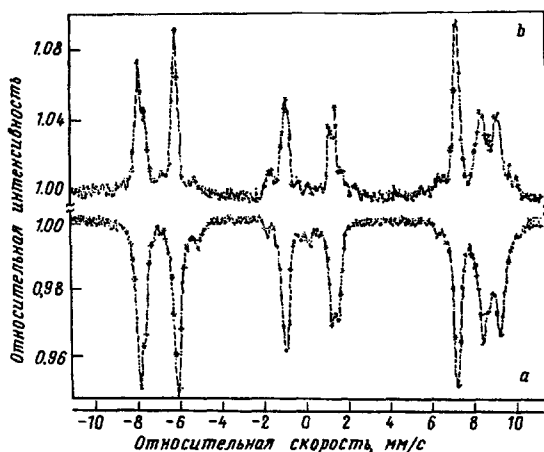


Рис.2. Мессбауэровские спектры монокристалла $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученные при комнатной температуре с регистрацией: a – гамма-квантов, несущих информацию из объема кристалла, b – вторичных электронов из поверхностного слоя от 0 до 200 нм. Волновой вектор гамма-квантов параллелен кристаллографической оси C

Можно предположить, что наблюдаемое отклонение магнитных моментов возникает из-за того, что при химической полировке кристаллов происходит "вытравливание" магнитных ионов из поверхностного слоя и энергия обменных взаимодействий в этом слое понижается. Для проверки данного предположения были сняты мессбауэровские спектры монокристаллов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, подготовленных одновременно с исследованными кристаллами $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$ по той же технологии химической полировки. Из рис.2 видно, что вторые и пятые линии зеемановских секстиплетов отсутствуют на спектре, снятом с регистрацией как электронов, так и гамма-квантов. Следовательно, использованная нами технология подготовки поверхности образцов не может приводить к возникновению наблюдаемой неколлинеарности спинов.

Отклонение ориентации магнитных моментов в поверхностном слое от направления в объеме можно объяснить следующими обстоятельствами. Как известно (см. [18–20] и ссылки там), замещение в гексаферритах типа M ионов железа диамагнитными ионами приводит (при достижении некоторой концентрации диамагнитных ионов) к образованию в кристалле неколлинеарной магнитной структуры. В вы-

бренных нами кристаллах $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$ содержание ионов Al недостаточно для нарушения коллинеарности в объеме. Однако в поверхностном слое исследуемых кристаллов энергия обменных взаимодействий понижается не только за счет обрыва магнитных связей введенными диамагнитными ионами, но также, по-видимому, из-за присутствия поверхности. Так, в [21] 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 вышеизложенного, мы полагаем, что причиной возникновения неколлинеарной магнитной структуры в поверхностном слое кристаллов $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$ является дополнительное понижение энергии обменных взаимодействий вблизи поверхности.

Таким образом, экспериментально показано, что в гексагональных ферритах типа Sr-M с диамагнитным замещением существует поверхностный слой толщиной ~ 200 нм, направление магнитных моментов ионов железа в котором неколлинеарно кристаллографической оси *C*, тогда как магнитные моменты ионов, расположенные в объеме кристалла, ориентированы параллельно оси *C*. В ферритах обнаружен анизотропный поверхностный слой, существование которого было теоретически предсказано Л.Неелем в 1954 г. [1].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-02-18279).

-
1. L.Neel., J.Phys. Radium **15**, 225 (1954).
 2. A.E.Berkowitz, W.J.Schuele, and P.J.Flanders, J. Appl. Phys. **39**, 1261 (1968).
 3. J.M.D.Coe, Phys. Rev. Lett. **27**, 1140 (1971).
 4. A.M.van der Kraan, Phys. Stat. Sol. (a) **18**, 215 (1973).
 5. A.E.Berkowitz, J.A.Lahut, and C.E.van Buren, IEEE Trans. Magn. Mag. **16**, 184 (1980).
 6. K.Haneda, Canad. J. Phys. **65**, 1233 (1987).
 7. K.Haneda and A.H.Morrish, Nuclear Instruments & Methods in Phys. Res. **B76**, 132 (1993).
 8. D.Lin, A.C.Nunes, C.F.Majkrzak et al., J. Mag/. Magn. Mat. **45**, 343 (1995).
 9. Г.С.Кринчик, А.П.Хребтов, А.А.Аскоченский, В.Е.Зубов, Письма в ЖЭТФ **17**, 466 (1973).
 10. Г.С.Кринчик, В.Е.Зубов, ЖЭТФ **69**, 707 (1975).
 11. В.Г.Лабушкин, В.В.Руденко, Э.Р.Саркисов и др., Письма в ЖЭТФ **34**, 568 (1981).
 12. V.E.Zubov, G.S.Krinchik, V.N.Seleznev, and M.B.Strugatsky, JMMM **86**, 105 (1990).
 13. Е.А.Балыкина, Е.А.Ганьшина, Г.С.Кринчик, ЖЭТФ **93**, 1879 (1987); ФТТ **30**, 570 (1988).
 14. A.S.Kamzin, V.P.Rusakov, and L.A.Grigoriev, "Physics of Transition Metals". Intern. Conf., USSR, Proc. pt.II, 1988, p.271.
 15. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, Письма в ЖТФ **16**, 38 (1990).
 16. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, Письма в ЖЭТФ **57**, 543 (1993); ЖЭТФ **104**, 3489 (1993).
 17. А.С.Камзин, Л.П.Ольховик, В.Л.Розенбаум, Письма в ЖЭТФ **61**, 916 (1995); ЖЭТФ **111**, 1426 (1997).
 18. О.П.Алешко-Ожевский, Я.Лициевич, А.Мурасик, И.И.Ямзин, Кристаллография **19**, 391 (1974).
 19. G.Albanese, A.Deriu, L.Lucchini, and G.Slokar, Appl. Phys. **A26**, 45 (1981).
 20. A.Collomb, X.Obrados, and D.Fruchart, J. Magn. Mater. **69**, 317 (1987).
 21. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, С.А.Камзин, ФТТ **36**, 1399 (1994).