

ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ И ОБЪЕМА ГЕКСАФЕРРИТОВ Ва

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 20 апреля 1995 г.

Методом одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии исследована магнитная структура поверхностного слоя монокристаллов гексаферрита Ва в прямом сравнении с магнитной структурой объема образца. Обнаружено, что в пределах точности эксперимента, составляющей ~ 10 нм, в гексаферритах Ва не наблюдается "переходный" поверхностный слой (в котором происходит плавное изменение ориентации магнитных моментов от направления на поверхности до направления в объеме), тогда как в антиферромагнетиках толщина "переходного" поверхностного слоя составляет сотни нм.

Изучение магнитных свойств поверхности привлекает большое внимание исследователей. Это связано с необходимостью понимания как фундаментальных явлений в поверхностном слое, так и роли поверхности при формировании свойств вещества, а также взаимосвязей свойств поверхности и объема кристалла. В настоящее время эти исследования приобретают большой интерес с прикладной точки зрения потому, что понимание природы возникновения неколлинеарной магнитной структуры в поверхностном слое (например, гексаферритов Ва) позволит создать магнитные носители информации с высокой и сверхвысокой плотностью записи.

В первых работах по изучению магнитных свойств поверхности [1, 2] макроскопических кристаллов был сделан вывод о выходе вектора антиферромагнетизма в поверхностном слое α -Fe₂O₃ из базисной плоскости на гранях (100) и (111). На основании полученных данных в [1] было сделано предположение, что на поверхности гематита существует "переходный" слой, в пределах которого происходит плавное изменение ориентации магнитных моментов от направления в объеме до направления на поверхности. В [2] была построена феноменологическая теория и рассчитана толщина "переходного" слоя для гематита.

Исследования свойств поверхности с использованием тонких порошков γ -Fe₂O₃ [3, 4], CrFe₂O₄ [5], NiFe₂O₄ [6] и CrO₂ [7] показали, что магнитные моменты ионов, расположенных в тонком поверхностном слое, неколлинеарны моментам ионов, находящихся в объеме образца.

Переходный поверхностный слой был обнаружен при исследованиях макроскопических кристаллов FeBO₃ [8, 9], ErFeO₃ [10] и TbFeO₃ [11]. Экспериментальные данные позволили установить, что толщина поверхностного слоя, в котором наблюдаются отличия свойств от объемных, составляет ~ 500 нм [8]. В [9] с использованием теории поверхностного магнетизма, развитой в [2], была рассчитана толщина переходного слоя для FeBO₃, и полученная величина находится в хорошем согласии с оценками, сделанными в [8] на основании экспериментальных данных.

¹⁾e-mail: kamzin@prf.spb.su

Прямые экспериментальные доказательства существования на поверхности макроскопического кристалла переходного слоя были представлены в работе [12] с использованием предложенного в [13] нового метода одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС), позволяющего извлекать информацию из поверхностного слоя и объема кристалла одновременно. В результате было показано [12], что на поверхности антиферромагнитного массивного кристалла Fe_3VO_6 , принадлежащего как FeVO_3 к семейству боратов, существует слой толщиной ~ 400 нм, ориентация магнитных моментов в котором отличается от ориентации магнитных моментов, расположенных в объеме образца. Послойные исследования переходного слоя показали, что по мере приближения к поверхности это отличие усиливается [12].

Таким образом, существование переходного слоя убедительно доказано, однако все вышеперечисленные измерения были проведены на кристаллах, имеющих антиферромагнитное упорядочение. В связи с вышеизложенным нами была поставлена задача исследовать магнитную структуру поверхностного слоя кристаллов гексагональных ферритов типа М.

Для измерений использовался метод ОГРЭМС, предложенный в [13]. 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 (РХИ) и вторичных (конверсионных и Оже) электронах (ВЭ), несущих информацию о свойствах объема, поверхностных слоев толщиной несколько мкм и толщиной 300 нм 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 300 нм проводится селекция ВЭ по энергиям [15].

Для исследований были выбраны монокристаллы гексаферрита Ва в виде пластинок толщиной ~ 150 мкм. Кристаллографическая ось C была направлена перпендикулярно плоскости пластинок. Для исследований поверхности кристаллы подвергались химической полировке кипячением в ортофосфорной кислоте. Мессбауэровские спектры обрабатывались на ЭВМ, и определялись параметры сверхтонких взаимодействий, интенсивности и ширины линий зеемановских секстиплетов.

Методом ОГРЭМС были получены экспериментальные спектры в области температур от 300 до 700 К. Примеры спектров, полученных при регистрации ГК и ВЭ в случае ориентации волнового вектора гамма-квантов параллельно кристаллографической оси C , приведены на рис.1, из которого видно, что спектральные линии, относящиеся к разным подрешеткам, хорошо разрешаются и это позволяет с высокой точностью определить ориентацию магнитных моментов каждой подрешетки.

Из соотношения интенсивностей первых и вторых (а также пятых и шестых) линий секстиплетов с использованием формулы (см., например, [16])

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

были найдены углы θ , определяющие направление магнитных моментов относительно волнового вектора γ -излучения.

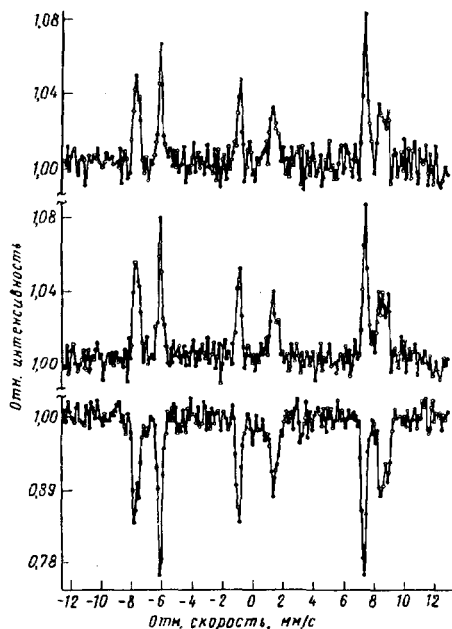


Рис.1. Мессбауэровские спектры гексаферрита Ва, полученные при температуре 293 К с регистрацией вторичных электронов из поверхностных слоев от 0 до 40 нм – (1) и от 50 до 100 нм – (2), и гамма-квантов из объема (3) кристалла. Волновой вектор гамма-квантов параллелен кристаллографической оси *C*

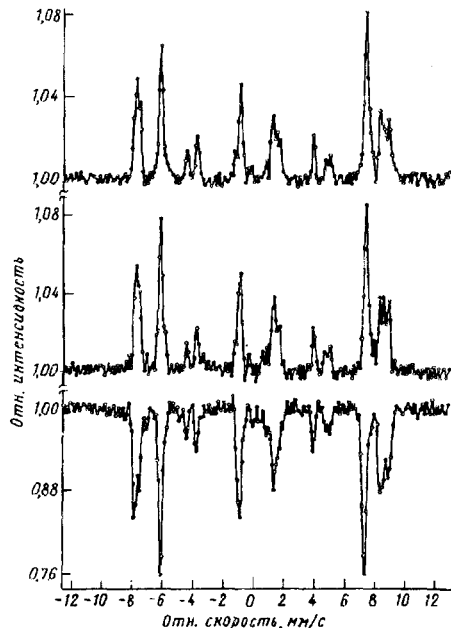


Рис.2. Мессбауэровские спектры гексаферрита Ва, полученные при температуре 293 К с регистрацией вторичных электронов из поверхностных слоев от 0 до 40 нм (1) и от 50 до 100 нм (2), и гамма-квантов из объема (3) кристалла. Волновой вектор гамма-квантов направлен под углом 10° к кристаллографической оси *C*

Данные обработки спектров, полученных при регистрации ГК, показали, что в зеэмановских 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 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., например, [17]).

Анализ спектров, снятых с регистрацией ВЭ, показал, что интенсивности вторых и пятых линий секстиплетов равны нулю. Это означает, что магнитные моменты ионов железа, занимающих положения в слое, расположенном на глубине как от ~ 100 нм до ~ 150 нм, так и от 0 до 40 нм от поверхности кристалла, коллинеарны волновому вектору гамма-квантов и кристаллографической оси *C*. Такая картина наблюдается до температуры 600 К, выше которой анализ спектров затруднен из-за плохого разрешения линий.

В качестве контрольных были поставлены следующие эксперименты. Исследуемые монокристаллы устанавливались так, чтобы волновой вектор гамма-квантов был направлен под углом θ к кристаллографической оси *C*. На

рис.2 показаны примеры мессбауэровских спектров, полученных при θ , равном 10° . Как видно из рис.2, отклонение 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 10° и совпадает с заданным условиями эксперимента.

Далее было проведено моделирование мессбауэровских спектров в предположении, что на поверхности гексаферритов Ва существует переходный слой, в пределах которого, так же как и в антиферромагнетиках [8, 10], магнитные моменты плавно поворачиваются от 0 до 25° от нормали к поверхности кристалла, но толщина этого слоя составляет ~ 10 нм. Анализ модельных спектров показал, что при использовании мессбауэровской спектроскопии для исследований поверхности на глубину ~ 40 нм точность метода недостаточна для обнаружения такого переходного слоя толщиной ~ 10 нм. Отсюда следует, что для определения ориентации магнитных моментов в поверхностном слое толщиной ~ 10 нм необходимы методы, имеющие более высокую точность.

Таким образом, впервые экспериментально установлено, что магнитные моменты ионов железа в гексаферритах Ва ориентированы параллельно кристаллографической оси C как в объеме, так и в поверхностном слое кристалла и, следовательно, в пределах точности эксперимента, составляющей ~ 10 нм, в гексаферритах Ва не обнаружен переходный поверхностный слой, существующий в антиферромагнитных кристаллах [1, 2, 8-10].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95-02-04069).

-
1. Г.С.Кринчик, А.И.Хребтов, А.А.Аскоковенский, В.Е.Зубов, Письма в ЖЭТФ **17**, 466 (1973).
 2. Г.С.Кринчик, В.Е.Зубов, ЖЭТФ **69**, 707 (1975).
 3. A.H.Morrish, K.Haneda, and P.J.Schurer, J. de Physique, Colloque C6 **37**, C6-301 (1976).
 4. A.H.Morrish and K.Haneda, JMMM **35**, 105 (1983).
 5. A.E.Berkowitz, J.A.Lahut, and C.E.van Buren, IEEE Trans. Magn. MAG-16, 184 (1980).
 6. A.H.Morrish and K.Haneda, J. Appl. Phys. **52**, 2496 (1981).
 7. K.Haneda, H.Kojima, A.H.Morrish et al., J.Appl. Phys. **53**, 2686 (1982).
 8. В.Г.Лабушкин, В.В.Руденко, Э.Р.Саркисов и др., Письма в ЖЭТФ **34**, 568 (1981).
 9. 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, and M.B.Strugatsky, JMMM **86**, 105 (1990).
 10. Е.А.Балькина, Е.А.Ганьшина, Г.С.Кринчик, ЖЭТФ **93**, 1879 (1987).
 11. Е.А.Балькина, Е.А.Ганьшина, Г.С.Кринчик, ФТТ **30**, 570 (1988).
 12. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, Письма в ЖЭТФ **57**, 543 (1993). А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, ЖЭТФ **104**, 3489 (1993).
 13. A.S.Kamzin, V.P.Rusakov, and L.A.Grigoriev, *Physics of Transition Metals Intern. Conf. USSR. 1988. Proc.* pt. II, p.271.
 14. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, Письма в ЖТФ **16**, вып.16, 38 (1990).
 15. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, Письма в ЖТФ **19**, вып.8, 38 (1993).
 16. *Химическое применение Мессбауэровской спектроскопии*, Сб.статей под ред. В.И.Гольданского, Л.И.Крижанского, В.В.Храпова, М.: Мир, 1977.
 17. Ш.Ш.Башкиров, А.Б.Либерман, В.И.Синяский, *Магнитная микроструктура ферритов*, Издательство Казанского университета, 1972.