

## МАГНЕТИЗМ ПОВЕРХНОСТИ Sc-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕКСАФЕРРИТОВ Ва–М

А. С. Камзин\*

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021, Санкт-Петербург, Россия*Поступила в редакцию 13 января 1999 г.,  
после переработки 21 мая 1999 г.

При помощи метода одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии исследована магнитная структура поверхностного слоя при непосредственном сравнении с магнитной структурой, существующей внутри образца монокристаллов гексагональных ферритов типа Ва–М, в которых часть ионов железа замещена диамагнитными ионами Sc (химическая формула  $\text{BaFe}_{12-\delta}\text{Sc}_\delta\text{O}_{19}$ ). Обнаружено, что при введении в кристаллическую решетку  $\text{BaFe}_{12-\delta}\text{Sc}_\delta\text{O}_{19}$  диамагнитных ионов Sc, когда концентрация ионов скандия ( $x = 0.4$  и  $0.6$ ) далеко не достаточна для разрушения коллинеарной магнитной структуры внутри образца, на поверхности кристалла образуется макроскопический слой толщиной  $\sim 300$  нм, в котором магнитные моменты ионов железа расположены неколлинеарно направлению моментов внутри образца. Угол отклонения ( $\theta$ ) магнитных моментов в  $\text{BaFe}_{11.6}\text{Sc}_{0.4}\text{O}_{19}$  оказался равным  $10^\circ \pm 2^\circ$  при  $x = 0.4$ , а при повышении концентрации Sc до  $0.6$  угол ( $\theta$ ) возрос до  $17^\circ \pm 2^\circ$ . Причина возникновения неколлинеарной магнитной структуры в поверхностном слое в таких кристаллах заключается в дополнительном понижении энергии обменных взаимодействий за счет наличия такого «дефекта» как поверхность. Таким образом, впервые в ферромагнитных кристаллах экспериментально обнаружен анизотропный поверхностный слой, магнитные свойства которого отличаются от свойств внутри образца, теоретически предсказанный Неелем (L. Neel, Phys. Radium. 15, 225 (1954)).

PACS: 75.30.Pd

## 1. ВВЕДЕНИЕ

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 фазовых переходах в поверхностном слое, их отличия от фазовых переходов внутри кристалла и взаимосвязи с ними. В настоящее время эти исследования приобретают все большее значение и с прикладной точки зрения, потому что, например, свойства мелкодисперсных наноразмерных порошков существенным образом зависят от свойств поверхности кристаллитов. Следовательно, понимание механизмов формирования, например, магнитных свойств наноразмерных кристаллитов позволит выявить пути создания магнитных носителей информации со сверхвысокой плотностью записи.

\*E-mail: kamzin@kas.ioffe.rssi.ru

Теоретическое описание поверхностного анизотропного слоя в ферромагнетиках было дано 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 приблизительно 6 Å.

В последующих работах для исследований свойств поверхности широко использовались мелкодисперсные порошки и тонкие пленки. Это обусловлено увеличением удельного веса поверхности кристаллита при уменьшении его объема, а также отсутствием экспериментальных методов, позволяющих различить сигналы от тонкого поверхностного слоя и изнутри макроскопического кристалла. Интенсивное использование мессбауэровской спектроскопии в исследованиях свойств поверхности на примере тонких пленок или мелкодисперсных порошков объясняется возможностью усиления (или ослабления) сигнала от поверхностного слоя обогащением этого слоя изотопом Fe-57 (или Fe-56). Так, большой интерес исследователей вызвал такой необычный экспериментальный факт, впервые обнаруженный в [3], что намагниченность насыщения мелкодисперсного порошка меньше, чем у макроскопического кристалла, из которого был приготовлен порошок. Данные мессбауэровских исследований позволили сделать вывод, что изменение магнитной структуры поверхности кристаллитов и является причиной понижения намагниченности насыщения мелкодисперсного порошка [4]. Для объяснения экспериментальных данных, полученных на мелкодисперсных порошках  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5],  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6, 7], CrFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [8], CrO<sub>2</sub> [9], NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и Dy<sub>2</sub>BiFe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [10], BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> [11], была предложена «оболочечная» модель [11, 12], а именно: магнитная структура внутренней части кристаллита аналогична или, возможно, полностью идентична структуре макрокристалла, тогда как в тонком поверхностном слое (т.е. в оболочке) магнитные моменты расположены неколлинеарно ориентации моментов внутри.

Однако далеко не во всех работах применяется «оболочечная» модель для объяснения экспериментальных данных; используются и другие подходы. Так в [13], считается, что на поверхности частиц NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> существует угловое упорядочение спинов с множеством стабильных конфигураций, превращающееся в спин-стекольное состояние при понижении температуры. В кристаллитах CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [14] и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [15] предполагается существование неупорядоченной оболочки. В [16] считается, что неколлинеарное расположение спинов в частицах  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет место не только на поверхности. В работе [17] предполагается, 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  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сильных магнитных полях в работе [18] объясняются неколлинеарностью упорядочения спинов, и авторы [18] показали также, что причиной неполного упорядочения магнитных моментов не может быть, как считается в [17], большая объемная магнитная анизотропия.

Использование мелкодисперсных 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 мелкодисперсных порошков. Все перечисленные сложности устраняются при использовании макроскопических кристаллов.

Первое экспериментальное наблюдение поверхностной анизотропии, предсказанной в [1], было проведено в 1972 г. Кринчиком с соавторами [19] на примере антиферромагнетика 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 внутри образца, до направления на поверхности. В дальнейшем анизотропный поверхностный слой был обнаружен в макроскопических кристаллах  $\text{FeVO}_3$  [20, 21],  $\text{ErFeO}_3$  и  $\text{TbFeO}_3$  [22], которые также обладают слабым ферромагнетизмом. Экспериментально было установлено, что толщина «переходного» поверхностного слоя для  $\text{FeVO}_3$  [20, 21] составляла  $\sim 500$  нм.

Уникальные возможности экспериментальных исследований свойств поверхности макроскопических кристаллов были предоставлены новым методом одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС), позволяющим извлекать информацию о состоянии поверхностного слоя и внутри кристалла одновременно и напрямую сравнивать полученные данные [23].

Методом ОГРЭМС было получено первое прямое экспериментальное подтверждение существования «переходного» поверхностного слоя толщиной  $\sim 400$  нм [24] у макроскопических кристаллов  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  (которые, как и гематит, являются антиферромагнетиками со слабым ферромагнетизмом). Результаты послойных исследований, проведенных методом ОГРЭМС, показали [24], что по мере приближения к поверхности кристалла угол отклонения магнитных моментов ионов железа от ориентации их внутри образца плавно возрастает в пределах «переходного» слоя. Исследования методом ОГРЭМС поверхности кристаллов  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{Ga}_\delta\text{VO}_6$  показали, что замещение всего лишь 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 этих гексаферритах типа М существует «переходный» поверхностный слой, то его толщина не может превышать единиц нм. По порядку величины это совпадает с теоретическими оценками Нееля [1] и существенно меньше точности эксперимента, составляющей приблизительно 10 нм.

Таким образом, наличие у антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом макроскопического поверхностного слоя, названного в [21, 22] «переходным»; убедительно доказано. Для обнаружения такого слоя на поверхности гексагональных ферритов типа М, как показано авторами [26], требуются методы, позволяющие анализировать поверхностные слои в пределах единиц нм.

В данной работе исследована магнитная структура поверхностного слоя в прямом сравнении со структурой внутри макроскопических кристаллов гексагональных ферритов типа Ва-М, в которых часть ионов железа замещена диамагнитными ионами. При постановке задачи предполагалась возможность экспериментального наблюдения «пе-

реходного» поверхностного слоя в замещенных гексаферритах, и вот почему. Во-первых, известно [27–29], что замещение в гексаферритах типа М большой доли ионов железа диамагнитными ионами In, Sc, Ga или Al приводит к образованию внутри кристаллов неколлинеарной магнитной структуры. Во-вторых, как было показано в [25], замещение в  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  всего 9% ионов железа диамагнитными ионами Ga на порядок увеличивает толщину «переходного» поверхностного слоя. Происходит это вследствие ослабления межподрешеточных обменных связей не только за счет введенных диамагнитных ионов, но также из-за присутствия поверхности. На основании изложенного выше можно было предположить, что при замещении небольшой части ионов железа диамагнитными ионами (когда внутри образца сохраняется коллинеарная магнитная структура) на поверхности макрокристаллов гексагональных ферритов может образоваться макроскопический поверхностный слой, магнитные моменты в котором упорядочены неколлинеарно. Предварительные исследования, описанные в [30], показали, что замещение небольшого числа магнитных ионов железа в структуре гексагонального феррита Sr-M диамагнитными ионами Al (химическая формула  $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$ ), приводит к образованию на поверхности кристалла слоя толщиной  $\sim 200$  мкм, магнитные моменты в котором неколлинеарны моментам внутри образца.

Для исследований был выбран гексагональный феррит типа Ва-М, часть ионов железа в котором замещена диамагнитными ионами Sc с химической формулой  $\text{BaFe}_{12-6x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ . Как было показано в [27–29], при величинах замещения  $x < 1.2$  коллинеарность моментов внутри кристалла сохраняется, тогда как при  $x > 1.2$  коллинеарность моментов внутри образца разрушается. Таким образом, при концентрациях диамагнитных ионов  $x = 0.4$  и  $x = 0.6$ , т. е. в кристаллах  $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$ , можно быть уверенными, что такое количество ионов скандия далеко не достаточно для образования неколлинеарной структуры внутри образца, и исследовать влияние такого замещения на свойства тонкого поверхностного слоя.

## 2. МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Широкое применение мессбауэровской спектроскопии для изучения магнитной структуры веществ обусловлено тем, что магнитный момент  $M$  иона железа всегда ориентирован антипараллельно эффективному магнитному полю на ядре  $H_{eff}$ . Если энергия электрического взаимодействия в кристалле ничтожно мала и уровни расщепляются за счет энергии магнитного сверхтонкого взаимодействия, то интенсивности компонент зеемановского секстиплета  $A_1 : A_2 : A_3 : A_4 : A_5 : A_6$  в мессбауэровском спектре зависят от угла  $\theta$  между направлением распространения волнового вектора гамма-квантов и ориентацией эффективного поля  $H_{eff}$  на ядре иона железа (или магнитным моментом иона железа) следующим образом:

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

Таким образом, из мессбауэровского спектра монокристалла при использовании формулы, связывающей интенсивность второй или пятой ( $A_{2,5}$ ) линий зеемановского секстиплета, соответствующих переходам с  $\Delta m = 0$ , с интенсивностью первой или шестой ( $A_{1,6}$ ) линии (см., например, [31]):

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

можно определить угол  $\theta$ , задающий ориентацию магнитных моментов относительно пучка гамма-квантов:

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

Если угол  $\theta$  в образце меняется, то по формулам (2) и (3) рассчитывается среднее значение  $\langle \theta \rangle$ . Таким образом при использовании мессбауэровской спектроскопии можно с достаточно высокой точностью определить ориентацию магнитных моментов в кристалле.

### 3. МЕТОД ОДНОВРЕМЕННЫХ МЕССБАУЭРОВСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОВЕРХНОСТИ И ОБЪЕМА КРИСТАЛЛОВ

Для измерений использовался метод ОГРЭМС, предложенный и описанный в [23]. Метод ОГРЭМС основан на том, что одновременно регистрируются мессбауэровские спектры излучений, имеющих различные длины пробега в веществе, а именно: гамма-квантов, рентгеновского характеристического излучения, а также конверсионных и оже-электронов, несущих информацию о свойствах соответственно внутри массивного кристалла, поверхностных слоев толщиной несколько мкм и толщиной  $\sim 300$  нм. Дело в том, что при поглощении гамма-кванта атом железа переходит в возбужденное состояние и обратный переход в основное состояние сопровождается испусканием рентгеновского характеристического излучения, а также конверсионных и оже-электронов. В методе ОГРЭМС одновременно регистрируются спектры этих рентгеновских квантов и электронов в геометрии обратного рассеяния, а также гамма-кванты в геометрии пропускания их через образец. Энергия электрона, покинувшего образец, тем меньше, чем глубже находится атом, в котором этот электрон образовался. Для селекции электронов по энергиям оказалось возможным использовать простые пропорциональные детекторы, как это было показано в [32–34]. Конечно, точность анализа слоев по толщине существенно хуже, чем в случае электронных или магнитных сепараторов [35], однако в ряде случаев такая точность вполне достаточна, поэтому послойный анализ поверхностных слоев до толщины менее 300 нм проводится по методу ОГРЭМС с помощью пропорционального детектора [36].

Таким образом, метод ОГРЭМС предоставляет уникальные возможности одновременных исследований состояний поверхностного слоя и внутри макроскопического кристалла благодаря следующим обстоятельствам, Во-первых, одновременность исследований обеспечивает одинаковость экспериментальных условий для поверхностных слоев и внутри кристалла. Во-вторых, метод ОГРЭМС использует одну и ту же методику (эффект Мессбауэра), что позволяет напрямую сравнивать экспериментальные данные о свойствах поверхностных слоев и внутри кристалла.

Метод ОГРЭМС был реализован в виде автоматизированной системы, блок-схема которой приведена на рис. 1. Перечисленные излучения, а именно, гамма-кванты, рентгеновское излучение, а также конверсионные и оже-электроны регистрируются, соответственно, счетчиками  $\Gamma$ ,  $X$  и  $E$  универсального трехкамерного детектора. Сигналы со счетчиков усиливаются, затем дискриминаторами ( $D$ ) устанавливаются пороги для выделения соответствующих энергий, и полученные сигналы подаются в соответствующие накопители ( $H$ ) мессбауэровских спектров.

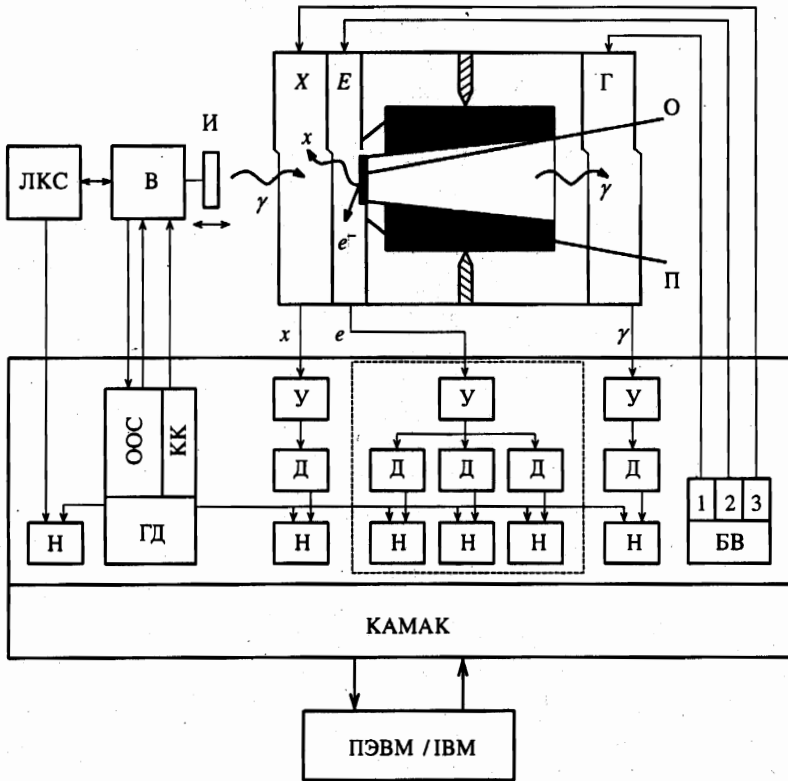


Рис. 1. Блок-схема автоматизированной системы для одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии: Г, X и E — детекторы, соответственно, гамма-квантов, рентгеновского характеристического излучения и вторичных электронов; И — источник гамма-квантов, O — образец, П — нагреватель (печь), В — доплеровский модулятор движения источника, ГД — генератор движения, ЛКС — лазерный калибратор скорости, У — усилители, Д — дискриминаторы, Н — накопители, БВ — блоки высокого напряжения, ООС — канал отрицательной обратной связи, КК — канал компьютерной коррекции

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для исследований монокристаллы гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-\delta}\text{Sc}_\delta\text{O}_{19}$  были синтезированы методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве  $\text{NaFeO}_2$ . 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 по методу температурного сканирования при определенной постоянной скорости движения источника гамма-квантов.

Для измерений эффекта Мессбауэра из монокристаллов были вырезаны пластинки в виде дисков толщиной  $\sim 80$  мкм и диаметром  $\sim 8$  мм. Кристаллографическая ось С

была ориентирована перпендикулярно плоскости пластинок. Особое внимание уделялось качеству поверхности кристаллов. Для исследований свойств поверхности были отобраны монокристаллы 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 описанной выше технологии обработки поверхности были подготовлены пластинки феррита  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  без замещения ионами Sc.

Методом ОГРЭМС были получены экспериментальные спектры в области температур от 300 до 750 К. На рисунках 2, 3 и 4 приведены примеры спектров исследуемых ферритов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  соответственно для  $x = 0.4, 0.6$  и  $0$ , полученных при комнатной температуре с регистрацией гамма-квантов, а также конверсионных и оже-электронов. Мессбауэровские спектры, снятые при регистрации рентгеновского излучения, несут информацию из слоя толщиной несколько мкм и они аналогичны спектрам, снятым при детектировании гамма-квантов. Поэтому в данной работе спектры, полученные при регистрации рентгеновских квантов не приводятся с целью упрощения восприятия рисунков. На рисунках 2, 3 и 4 видно, что спектральные линии хорошо разрешаются. Это позволяет с высокой точностью определить как параметры сверхтонких взаимодействий, так и ориентацию магнитных моментов в кристалле.

Мессбауэровские спектры ферритов с добавками Sc, полученные при регистрации гамма-квантов, как видно из сравнения рис. 2а, 3а и 4а, аналогичны спектру незамещенного феррита Ва-М за исключением того, что на спектрах  $\text{BaFe}_{11.6}\text{Sc}_{0.4}\text{O}_{19}$  (рис. 2а) и  $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$  (рис. 3а) наблюдаются дополнительные хорошо разрешенные линии, соответствующие подрешетке  $12k'$ . Данные обработки гамма-резонансных спектров (рис. 2а, 3а и 4а) 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  $\theta$  равен нулю и, следовательно, магнитные моменты ионов железа, занимающих положения внутри кристалла, коллинеарны волновому вектору гамма-квантов и кристаллографической оси  $C$ . Такая картина наблюдается во всем исследуемом интервале температур, и это хорошо согласуется с данными исследований объемных свойств этих кристаллов (см. [37] и ссылки там).

На спектрах, снятых с регистрацией конверсионных и оже-электронов (рис. 2б и 3б), видно, что на участках, соответствующих скоростям  $\pm 4$  и  $\pm 5$  мм/с, наблюдаются линии небольшой интенсивности, отсутствующие на спектрах, полученных при детектировании гамма-квантов (рис. 2а, 3а и 4а). Следует отметить, что интенсивности этих линий на спектре, приведенном на рис. 2б, выше уровня шумов приблизительно в 3 раза, а для спектра, показанного на рис. 3б, отношение сигнал/шум еще больше. Анализ спектров конверсионных и оже-электронов 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  $\sim 200$  нм, ориентированы под некоторым углом  $\theta$  к направлению волнового вектора гамма-квантов и, соответственно, кристаллографической оси  $C$ . Такая картина наблюдается до температуры  $\sim 600$  К, выше которой анализ спектров затруднен из-за плохого разрешения линий. Угол отклонения магнитных моментов от направления волнового вектора гамма-квантов  $\langle \theta \rangle$ , рассчитанный по формуле (3) из спектров  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ , оказался равным  $10^\circ \pm 2^\circ$  при  $x = 0.4$ . При повышении концентрации Sc до 0.6 угол  $\theta$  возрос до  $17^\circ \pm 2^\circ$ , как показали результаты обработки спектра, изображенного на рис. 3б. Следует отметить, что проведенные эксперименты не позволяют

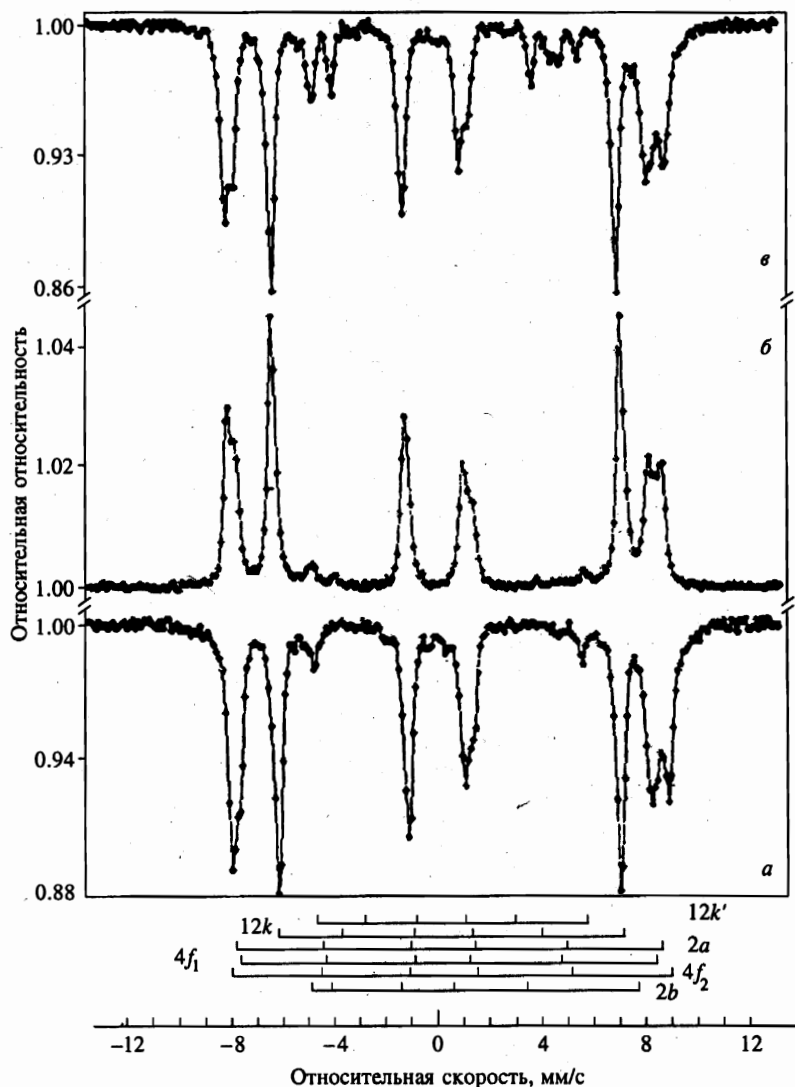


Рис. 2. Мессбауэровские спектры монокристалла гексаферрита  $\text{BaFe}_{11.6}\text{Sc}_{0.4}\text{O}_{19}$ , полученные при комнатной температуре: *а* и *в* с регистрацией гамма-квантов, несущих информацию из объема кристалла, *б* с регистрацией вторичных электронов из поверхностного слоя от 0 до 200 нм. Для *а* и *б* — волновой вектор гамма-квантов параллелен кристаллографической оси *C*, тогда как для *в* — волновой вектор гамма-квантов направлен под углом  $28^\circ$  относительно кристаллографической оси *C*

определить плоскость, в которой отклоняются магнитные моменты. Главным результатом этих исследований является экспериментальный факт, что магнитные моменты ионов железа, находящихся в поверхностном слое толщиной  $\sim 200$  нм, неколлинеарны кристаллографической оси *C*, вдоль которой ориентированы магнитные моменты ионов железа, занимающих положения внутри кристалла.

Для проверки правильности проведенного анализа мессбауэровских спектров были

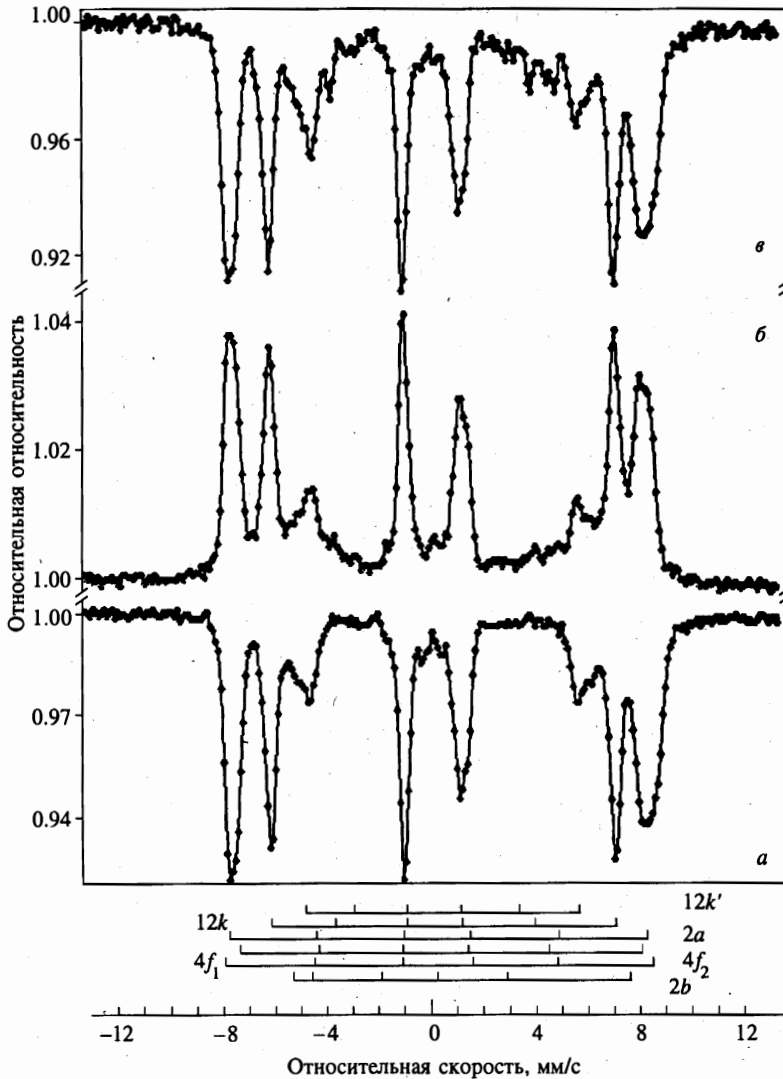


сняты спектры на монокристаллах, наклоненных таким образом, чтобы кристаллографическая ось  $C$  образовала некоторый угол  $\alpha$  с волновым вектором гамма-квантов. На рис. 2в и 3в показаны примеры гамма-резонансных спектров, полученных при  $\alpha$  равном  $28^\circ \pm 2^\circ$ . Как видно на этих рисунках, при отклонении магнитных моментов от направления распространения гамма-квантов на спектре появляются линии зеемановских секстиплетов, соответствующих переходам с  $\Delta m = 0$ . Рассчитанная из спектра гамма-квантов, приведенного как на рис. 2в, так и рис. 3в, по формуле (3) величина угла  $\langle \theta \rangle$  составила  $27^\circ \pm 2^\circ$ . Таким образом, в пределах ошибки установки угла наклона кристалла  $\alpha$  и расчетов величины  $\theta$  получено хорошее совпадение. Следует отметить, что сравнение экспериментальных спектров, изображенных на рис. 2б и 3б, показывает хорошее совпадение по положениям на скоростной шкале вторых и пятых линий гамма-резонансных спектров, снятых при наклоненном кристалле (рис. 2в и рис. 3в), со вторыми и пятыми линиями спектров, полученных при регистрации конверсионных и оже-электронов (рис. 2б и рис. 3б).

Полученные результаты убедительно доказывают, что в кристаллах Ва-М при введении диамагнитных ионов Sc наблюдается макроскопический поверхностный слой толщиной  $\sim 200$  нм, в котором магнитные моменты ионов железа отклонены от направления как кристаллографической оси  $C$ , так и спиновых моментов ионов железа, занимающих положения внутри кристалла.

Можно предположить, что наблюдаемое отклонение магнитных моментов возникает вследствие «вытравливания» магнитных ионов из поверхностного слоя при химической полировке кристаллов, приводящего к дополнительному понижению энергии обменных взаимодействий в этом слое. Для проверки данного предположения на монокристаллах  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , подготовленных одновременно с кристаллами  $\text{BaFe}_{12-\delta}\text{Sc}_\delta\text{O}_{19}$  по той же технологии химической полировки, были сняты мессбауэровские спектры, приведенные на рис. 4. Как видно на рис. 4, при ориентации кристаллографической оси  $C$  параллельно волновому вектору гамма-квантов вторые и пятые линии зеемановских секстиплетов отсутствуют в спектрах, снятых как с регистрацией электронов (рис. 4б), так и гамма-квантов (рис. 4а). Для сравнения на рис. 4в также показан мессбауэровский спектр, полученный с регистрацией гамма-излучения на этой же монокристаллической пластинке  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , наклоненной так, чтобы кристаллографическая ось  $C$  была ориентирована под углом  $\alpha = 28^\circ \pm 2^\circ$  к волновому вектору гамма-квантов. Как видно на рис. 4в, отклонение магнитных моментов от направления распространения гамма-квантов привело к появлению в спектре линий зеемановских секстиплетов, соответствующих переходам с  $\Delta m = 0$ . Рассчитанный по формуле (3) угол  $\theta = 30^\circ \pm 2^\circ$ , что хорошо согласуется с заданной условиями эксперимента величиной угла  $\alpha$ . Следовательно, эти эксперименты убедительно показывают, что использованная нами технология подготовки поверхности образцов не приводит к каким-либо изменениям магнитной структуры поверхностного слоя. Этот эксперимент также является дополнительным подтверждением выводов работ [26], в которых было показано, что в пределах ошибки эксперимента, составляющей примерно 10 нм, в кристаллах  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  не обнаружен поверхностный слой с магнитной структурой, отличающейся от той, которая существует внутри кристалла.

Рассмотрим причины, приводящие к отклонению ориентации магнитных моментов в поверхностном слое от направления внутри кристалла. Основное ориентирующее влияние на направление магнитных моментов отдельных подрешеток оказывают (см., например, [37] и ссылки там) обменные взаимодействия в гексагональном блоке R меж-



**Рис. 3.** Мессбауэровские спектры монокристалла гексаферрита  $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$ , полученные при комнатной температуре: *a* и *v* — с регистрацией гамма-квантов, несущих информацию изнутри кристалла, *б* — с регистрацией вторичных электронов из поверхностного слоя от 0 до 200 нм. Для *a* и *v* — волновой вектор гамма-квантов параллелен кристаллографической оси *C*, тогда как для *б* — волновой вектор гамма-квантов направлен под углом  $28^\circ$  относительно кристаллографической оси *C*

ду  $\text{Fe}(2b)\text{-O-Fe}(4f_2)$  и  $\text{Fe}(4f_2)\text{-O-Fe}(12k)$ , углы связи между которыми достаточно велики (соответственно  $\sim 140^\circ$  и  $130^\circ$ ). Расстояние Fe-O равно, соответственно, примерно 1.8 и 1.95 Å. 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, спины ионов  $Fe(2b)$  и  $Fe(12k)$  ориентируются антипараллельно спине иона  $Fe(4f_2)$ , несмотря на сильное противодействующее взаимодействие между ионами  $Fe(2b)$  и  $Fe(12k)$ , для которых угол взаимодействия  $\sim 125^\circ$ , а расстояние Fe-O равно соответственно 2.3 и 1.87 Å. 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 внутрикристаллическим полем тригональной симметрии, причем ось симметрии этого поля совпадает с осью кристалла. Важность вклада в магнитную анизотропию ионов железа, занимающих положения  $12k$  в низкосимметричном октаэдре (см. табл. 1), отмечалась в [38].

Таблица 1

Распределение ионов  $Fe^{3+}$  по элементарной ячейке, окружение и ориентация их спинов в гексагональном феррите типа М и величина эффекта Мессбауэра (площади под соответствующими линиями спектров) для гексаферритов  $BaFe_{12}O_{19}$ ,  $BaSc_{0.4}Fe_{11.6}O_{19}$ ,  $BaSc_{0.6}Fe_{11.4}O_{19}$  при комнатной температуре

Подрешетки	Распределение ионов $Fe^{3+}$ по элементарной ячейке, окружение и ориентация спинов			Эффект Мессбауэра		
				$BaFe_{12}O_{19}$	$BaSc_{0.4}Fe_{11.6}O_{19}$	$BaSc_{0.6}Fe_{11.4}O_{19}$
	Число ионов	Окружение	Направление спинов	Площадь, % (Нормировка на 24)	Площадь, % (Нормировка на 23.2)	Площадь, % (Нормировка на 22.8)
12k	12	окта	вверх	12.4±0.2	9.2±0.2	7.3±0.3
12k'				—	0.7±0.2	4.4±0.4
4f <sub>1</sub>	4	тетра	вниз	4.9±0.4	4.1±0.3	5.4±0.4
4f <sub>2</sub>	4	окта	вниз	3.9±0.2	5.8±0.4	3.6±0.4
2a	2	окта	вверх	1.4±0.6	2.2±0.4	1.1±0.5
2b	2	тригональная бипирамида	вверх	1.4±0.2	1.1±0.3	0.9±0.2

Нейтроннографические и мессбауэровские исследования гексагональных ферритов типа М [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].

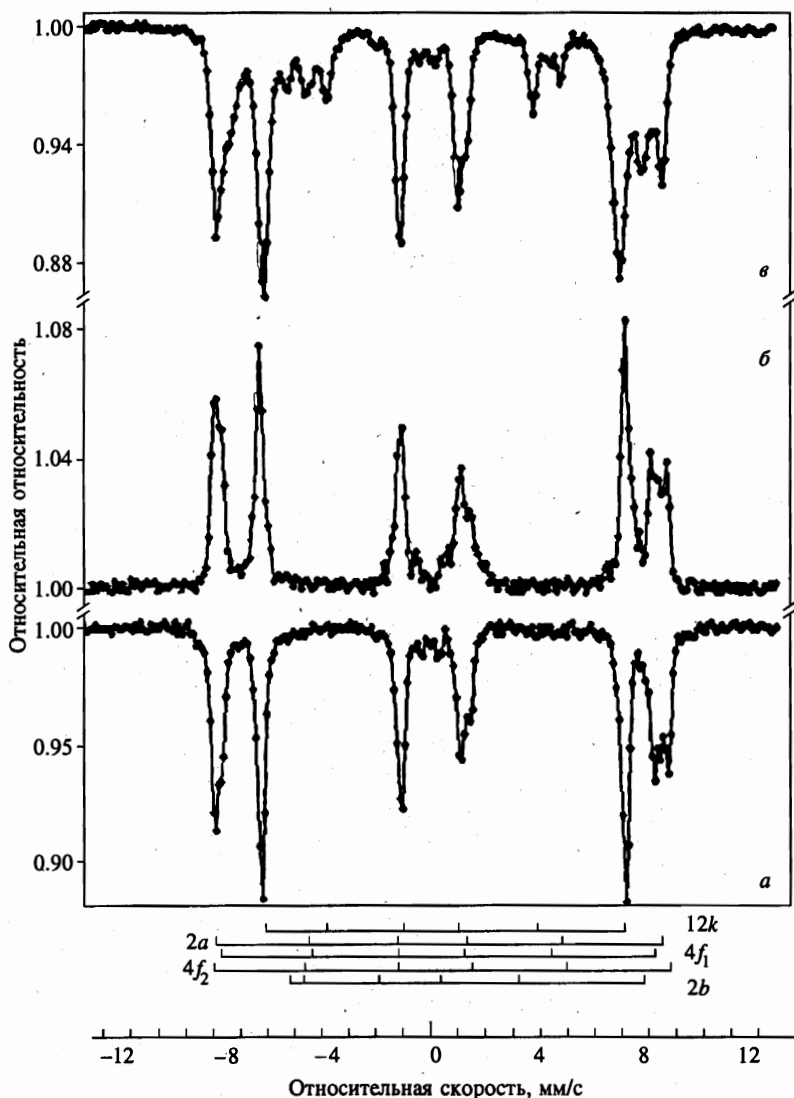


Рис. 4. Мессбауэровские спектры монокристалла  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученные при комнатной температуре: *а* и *в* — с регистрацией гамма-квантов, несущих информацию из объема кристалла, *б* — с регистрацией вторичных электронов из поверхностного слоя от 0 до 200 нм. Для *а* и *б* волновой вектор гамма-квантов параллелен кристаллографической оси *C*, тогда как для *в* волновой вектор гамма-квантов направлен под углом  $28^\circ$  относительно кристаллографической оси *C*

Из экспериментальных мессбауэровских спектров по площадям под линиями были рассчитаны вероятности резонансного поглощения (эффект Мессбауэра), приведенные в табл. 1. Из табл. 1 следует, что 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. Парамет-

ры сверхтонких взаимодействий, полученные из экспериментальных мессбауэровских спектров  $\text{BaFe}_{12-\delta}\text{Sc}_\delta\text{O}_{19}$  при  $x = 0, 0.4$  и  $0.6$ , представлены в табл. 2. Величины, приведенные в табл. 2, хорошо совпадают с данными, опубликованными в литературе (см. [37] и ссылки там, а также [39, 40]). Сравнение параметров сверхтонких взаимодействий для  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$  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 следует, 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  $4f_1$ -позициях, две с ионами Fe в  $4f_2$ -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 следует, что количество ионов железа в положениях  $12k$  и  $12k'$  для  $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$  соотносится приблизительно как 2:1. В то же время, если ионы Sc занимают только  $2b$ -положения, то для феррита такого состава с  $x = 0.6$  в подрешетке  $2b$  количество магнитных ионов должно относиться к количеству немагнитных, как обсуждалось выше, 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 следует 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 с ориентацией спиновых моментов вверх, так и ионы железа со спинами вниз, занимающие узлы  $4f$ .

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  $4f_2$ -положения. Увеличение интенсивности линий, соответствующих ионам железа в  $4f_1$ -положениях (см. табл. 1), следует отнести к большой ошибке в расчетах плохо разрешенных секстиплетов для ионов железа в  $4f_2$ - и  $2a$ -положениях. Локализация ионов Sc в  $2b$ -позициях приводит к ослаблению обменных связей между S-R-блоками, поэтому при изменении содержания Sc на  $\Delta x = 1$  температура Кюри понижается на  $160$ – $170^\circ$ , тогда как в случае введения ионов Al или Ga температура Кюри ( $T_C$ ) понижается на  $50$ – $60^\circ$  при увеличении замещения на  $\Delta x = 1$ . Из экспериментальных данных нами были найдены значения температур Кюри. Для феррита состава  $x = 0.6$  полученная нами величина  $T_C$  составила  $647$  К, что хорошо согласуется с данными других работ [40].

Суммируя изложенное выше, можно утверждать, что в выбранных нами кристаллах  $\text{BaFe}_{12-\delta}\text{Sc}_\delta\text{O}_{19}$  при  $x = 0.4$  или  $0.6$  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 ( $x = 0.4$  или  $0.6$ ) далеко не достаточно для нарушения коллинеарности в объеме [27–29]. В поверхностном слое исследуемых кристаллов энергия обменных взаимодействий понижается не только за счет диамагнитных ионов, но имеет место также дополнительное понижение энергии обменных взаимодействий из-за наличия поверхности. Так, например, в [25] было по-

Таблица 2

Эффективные магнитные поля  $H_{eff}$ , изомерные сдвиги  $\delta$  и квадрупольные расщепления  $\Delta E$  для  $BaSc_xFe_{12-x}O_{19}$  при комнатной температуре (изомерный сдвиг  $\delta$  определен относительно  $\alpha$ -Fe)

Подрешетки	$H_{eff}$ , кЭ		$\delta$ , мм/с		$\Delta E$ , мм/с	
	$[\gamma]$	$[e]$	$[\gamma]$	$[e]$	$[\gamma]$	$[e]$
$x = 0$						
12k	416±1	422±1	0.34±0.01	0.35±0.01	0.42±0.01	0.42±0.02
4f <sub>1</sub>	493±1	495±1	0.27±0.01	0.29±0.02	0.19±0.02	0.09±0.04
4f <sub>2</sub>	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
$x = 0.4$						
12k	416±1	422±1	0.36±0.01	0.35±0.01	0.42±0.02	0.43±0.02
12k'	324±1	329±1	0.37±0.01	0.35±0.02	0.42±0.02	0.41±0.04
4f <sub>1</sub>	495±1	488±1	0.29±0.01	0.30±0.01	0.25±0.02	0.16±0.03
4f <sub>2</sub>	519±1	519±1	0.46±0.01	0.35±0.01	0.32±0.02	0.28±0.02
2a	513±3	514±1	0.31±0.02	0.30±0.03	0.10±0.04	0.18±0.06
2b	402±5	—	0.41±0.05	—	2.05±0.10	—
$x = 0.6$						
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 <sub>1</sub>	486±1	486±1	0.31±0.01	0.30±0.02	0.24±0.02	0.24±0.04
4f <sub>2</sub>	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	—

казано, что замещение всего лишь 9% ионов железа в  $Fe_3VO_6$  диамагнитными ионами Ga увеличивает толщину «переходного» поверхностного слоя почти в 10 раз.

Таким образом, впервые экспериментально обнаружено, что в гексагональных ферритах типа Ва-М при введении диамагнитных ионов в кристаллах образуется макроскопический поверхностный слой толщиной  $\sim 200$  нм, в котором магнитные моменты ионов железа неколлинеарны магнитным моментам ионов железа, занимающих положения внутри кристалла. Следовательно, впервые в ферритах экспериментально об-

наружен поверхностный слой, магнитная структура которого отличается от структуры внутри кристалла, и существование которого было теоретически предсказано Неелем в 1954 г. [1].

Автор благодарит В. Л. Розенбаума за помощь в проведении измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 96-02-10038, 98-02-18279).

## Литература

1. L. Neel, *J. Phys. Radium*, **15**, 225 (1954).
2. L. Liebermann, D. R. Fridkin, and H. B. Shore, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 539 (1969). L. Liebermann, J. Clinton, D. M. Edwards, and J. Mathon, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 232 (1970).
3. A. E. Berkowitz, W. J. Schuele, and 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, and P. J. Schurer, *J. de Phys. Colloque C 6*, **37**, C6-301, (1976).
7. P. M. de Bakker, E. DeGrave, R. E. Vandenberghe, and L. H. Bowen, *Hyperfin Interactions*, **54**, 493 (1990).
8. A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, and C. E. van Buren, *IEEE Trans. Magn. MAG-16*, 184 (1980).
9. K. Haneda, H. Kojima, A. H. Morrish, P. J. Picone, and K. Wakai, *J. Appl. Phys.* **53**, 2686 (1982).
10. A. H. Morrish and K. Haneda, *IEEE Trans. Magn. MAG-25*, 2597 (1989); *J. Appl. Phys.* **52**, 2496 (1981).
11. K. Haneda and A. H. Morrish, *Nucl. Instr. & Methods in Phys. Res. B* **76**, 132 (1993).
12. K. Haneda, *Canad. J. Phys.* **65**, 1233 (1987).
13. R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff Jr., and S. Foner, *J. Appl. Phys.* **81**, 5552 (1997).
14. D. Lin, A. C. Nunes, C. F. Majkrzak, A. E. Berkowitz, and M. B. Maple, *J. Mag. Magn. Mat.* **45**, 343 (1995).
15. S. S. Parkin, R. Sigsbee, R. Felici, and G. P. Felsher, *J. Appl. Phys.* **57**, 1371 (1985).
16. F. T. Parker, M. W. Foster, D. Margulis, and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **47**, 7885 (1993).
17. Q. A. Pankhurst and P. J. Pollard, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 325 (1991).
18. P. V. Hendriksen, S. Linderoth, C. A. Oxborgow, and S. Morup, *J. Phys. Cond. 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, Ю. 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).  
В. Е. Зубов, Г. С. Кринчик, В. Н. Селезнев, and М. В. Strugatsky, *JMMM*, **86**, 105 (1990).
22. Е. А. Балыкина, Е. А. Ганьшина, Г. С. Кринчик, *ЖЭТФ* **93**, 1879 (1987); *ФТТ* **30**, 570 (1988).
23. A. S. Kamzin, V. P. Rusakov, and L. A. Grigoriev, *Physics of Transition Metals*, International Conf. USSR Proceed. part II (1988), p. 271. А. С. Камзин, Л. А. Григорьев, *Письма в ЖТФ* **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**, 1399 (1994); *ФТТ* **67** (1995).
26. А. С. Камзин, Л. П. Ольховик, В. Л. Розенбаум, *Письма в ЖЭТФ* **61**, 916 (1995); *JMMM* **161**, 139 (1996); *ЖЭТФ* **111**, 1426 (1997).
27. М. И. Намталишвили, О. П. Алешко-Ожевский, И. И. Ямзин, *ФТТ* **13**, 2543 (1971).

28. О. П. Алешко-Ожевский, Р. А. Сизов, И. И. Ямзин, В. А. Любимцев, ЖЭТФ **55**, 820 (1968).
29. О. П. Алешко-Ожевский, Я. Лицевич, А. Мурасик, И. И. Ямзин, Кристаллография **19**, 331 (1974).
30. А. С. Камзин, Л. П. Ольховик, В. Л. Розенбаум, Письма в ЖЭТФ **67**, 798 (1998).
31. *Химические применения мессбауэровской спектроскопии*, сб. статей под ред. В. И. Гольданского, Л. И. Крижанского, В. В. Храпова, Мир, Москва (1977).
32. A. P. Kuprin and A. A. Novakova, Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Res. B **62**, 493 (1992).
33. А. С. Камзин, Л. А. Григорьев, Письма в ЖТФ **19**, № 8, 38 (1993).
34. T. Kobayashi, T. Fukumura, and A. Nakanishi, Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Res. B **76**, 204 (1993).
35. G. Klingelhofer, U. Imkeller, E. Kankeleit, and B. Stahl, Hyperfine Interactions **69**, 819 (1991).
36. А. С. Камзин, Л. А. Григорьев, Письма в ЖТФ **19**, № 8, 50 (1993).
37. Ш. Ш. Башкиров, А. Б. Либерман, В. И. Синявский, *Магнитная микроструктура ферритов*, Издательство Казанского университета, Казань (1978).
38. Ю. А. Мамалуй, Л. П. Ольховик, Л. Ф. Чечерская, *Физика и техника высоких давлений*, № 12, 17 (1983).
39. B. J. Evans, F. Granjean, A. P. Lilot, R. H. Vogel, and A. Gerard, JMMM **67**, 123 (1987).
40. G. Albanese, A. Deriu, L. Lucchini, and G. Slokar, Appl. Phys. A **26**, 45 (1981); IEEE Trans. on Magnetism, MAG-17, № 6, 2639 (1981).