

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ Sr – M В ОБЛАСТИ ТОЧКИ КЮРИ

А.С.Камзин¹⁾, В.Л.Розенбаум

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

Поступила в редакцию 6 мая 1998 г.

Методом одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии проведены исследования температурных зависимостей параметров сверхтонкого взаимодействия в поверхностных слоях и в объеме макроскопических кристаллов гексагональных ферритов типа Sr – M ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$). Экспериментально показано, что переход в парамагнитное состояние поверхностного слоя толщиной ~ 200 нм макроскопических ферромагнетиков происходит при температуре, на 3° ниже точки Кюри (T_C) для объема кристалла. Установлено, что температура перехода $T_C(L)$ тонкого слоя, локализованного на глубине L от поверхности кристалла, увеличивается по мере удаления от поверхности и достигает значения T_C на нижней от поверхности границе поверхностного слоя, названного "критическим". Вблизи T_N наблюдается неоднородное состояние, когда в объеме кристалл магнитоупорядочен, а его поверхность разупорядочена.

PACS: 75.30.Pd

В настоящее время исследования магнитных свойств поверхности привлекает большое внимание экспериментаторов. Связано это как с важностью понимания свойств поверхности, так и с необходимостью экспериментального изучения влияния такого "дефекта", как поверхность, на магнитные свойства поверхностного и приповерхностного слоев кристалла, как это описано в многочисленных исследованиях (см., например, [1]). Особый интерес представляют процессы на поверхности, сопровождающие такие фундаментальные явления в объеме кристалла, как фазовые переходы. Исследования свойств поверхности важны в настоящее время с прикладной точки зрения потому, что понимание, например, природы поверхностной анизотропии позволит создать магнитные носители информации со сверхвысокой плотностью записи.

В первых теоретических исследованиях свойств поверхности для описания явлений на поверхности массивных кристаллов было введено понятие поверхностной магнитной энергии [2] и показано, что при отрицательных значениях этой энергии поверхность кристалла может иметь намагниченность при температурах даже выше точки Кюри для объема образца. Намагниченность поверхности должна экспоненциально уменьшаться в глубину образца. Теоретические исследования поверхности антиферромагнитных кристаллов [3] также показали возможность существования поверхностного магнетизма при температурах выше точки Нееля. В работах, следовавших после [2,3], для описания свойств поверхности привлекались практически все методы, развитые при изучении свойств объемных кристаллов. В результате теоретических исследований была построена фазовая диаграмма состояний поверхности и объема полуограниченного магнетика вблизи точки Кюри (см., например, [1]).

¹⁾ e-mail: kamzin@kas.ioffe.rssi.ru

К настоящему времени имеется большое число теоретических работ по изучению свойств поверхности, тогда как экспериментальных данных существенно меньше. Связано это с отсутствием экспериментальных методов, позволяющих исследовать и сравнивать свойства тонкого поверхностного слоя и объема массивного кристалла. Поэтому основная масса экспериментальных работ, посвященных изучению свойств поверхности, выполнена либо с использованием тонких порошков (в которых существенно увеличивается отношение числа ионов, расположенных на поверхности, к количеству ионов, занимающих положения в объеме кристаллитов), либо на примере сверхтонких пленок. Экспериментальные исследования таких объектов подтвердили выводы теоретических работ о существовании поверхностного магнетизма. Так, было показано существование намагниченности на поверхности Sr, Co, Ni, Tb и Gd при температурах выше точки магнитного упорядочения объема этих веществ (см. обзор [4] и ссылки в нем).

Однако для понимания поверхностных явлений, для установления связей эффектов на поверхности и в объеме кристалла необходимы методы, позволяющие исследовать поверхность макроскопических кристаллов и профилей изменения свойств (послойный анализ) поверхностного слоя в прямом сравнении со свойствами объема образца. Методом, удовлетворяющим перечисленным условиям, является метод одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС), предложенный в [5] и разработанный в [6]. Главное достоинство метода ОГРЭМС в том, что информация о свойствах объема кристалла и поверхностного слоя толщиной от 300 нм и меньше извлекается одновременно при одних и тех же условиях, в которых находится исследуемый объект.

С помощью метода ОГРЭМС было экспериментально установлено [7–9], что в антиферромагнетиках со слабым ферромагнетизмом температура перехода поверхности макроскопического кристалла в парамагнитное состояние ниже точки Нееля, при которой в парамагнитное состояние переходит объем образца. Понижение температуры перехода порядок – беспорядок происходит плавно в пределах поверхностного слоя "критической" толщины [7–9].

Таким образом, результаты экспериментальных работ о существовании поверхностного магнетизма при температурах, выше точки Кюри, согласуются с выводами теоретических исследований [1–4]. В то же время, экспериментальный факт [7–9] наличия на поверхности макроскопических слабоферромагнитных кристаллов тонкого слоя в парамагнитном состоянии при температурах, ниже точки Нееля, не согласуется с выводами теоретических описаний поверхностного магнетизма. Возможно, причина расхождения заключается в том, что теоретически рассматривались ферромагнетики, тогда как эксперименты были проведены на антиферромагнетиках, обладающих слабым ферромагнетизмом.

В данной работе была поставлена задача экспериментального изучения процессов на поверхности макроскопических ферромагнитных кристаллов в области температуры Кюри.

Исследования были проведены на примере гексагональных ферритов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (типа Sr–M). Соединение $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ имеет гексагональную кристаллическую структуру магнетоплюмбита. При температурах ниже точки Кюри, $T_C = 730 \text{ K}$, магнитная структура кристалла $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ – коллинеарный ферримагнетик с большим значением поля анизотропии, осью легкого намагничивания которого является гексагональная ось или кристаллографическая ось C .

Для измерения использовались пластинки толщиной от 80 до 100 мкм, вырезанные из монокристаллов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, синтезированных из раствора в расплаве. Кристаллографическая ось C была направлена перпендикулярно плоскости пластинок. Для исследований поверхности кристаллы подвергались химической полировке кипячением в ортофосфорной кислоте при температуре $\sim 90^\circ\text{C}$. Предыдущие эксперименты [5–7] и эксперименты, проведенные в данной работе, показали, что применение способа подготовки поверхности обеспечивает повторяемость результатов.

Экспериментальные мессбауэровские спектры были получены методом ОГРЭМС в области температур от 300 до 750 К. Точность поддержания температуры была в пределах $\pm 0.1^\circ$. Источником гамма-излучения был Co^{57} в матрице Rh. Закон движения источника гамма-квантов имел треугольную форму. Линейность движения корректировалась по двум каналам: первый – обычная схема отрицательной обратной связи; второй – компьютерная коррекция [10].

Ионы железа в $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ занимают пять неэквивалентных положений, поэтому мессбауэровский спектр этого соединения в магнитоупорядоченной области состоит из пяти зеемановских секстиплетов. Такое большое количество спектральных линий значительно ухудшает их разрешение и, следовательно, точность определения параметров сверхтонких взаимодействий. Для улучшения разрешения линий было использовано следующее обстоятельство, а именно: был выбран такой срез кристалла, чтобы волновой вектор гамма-излучения мессбауэровского источника был ориентирован вдоль направления эффективных магнитных полей в кристалле, и количество линий на экспериментальном спектре было уменьшено, поскольку вторые и пятые линии зеемановских секстиплетов в этом случае отсутствуют.

Из экспериментальных спектров с помощью ЭВМ были рассчитаны параметры сверхтонких взаимодействий, интенсивности и ширины линий зеемановских секстиплетов. Повышение точности математической обработки спектров способствовали и были использованы (кроме отмеченного выше отсутствия на спектрах вторых и пятых линий зеемановских секстиплетов) следующие обстоятельства: 1) количества ионов железа в неэквивалентных положениях относятся как 12:4:4:2:2, и, следовательно, интенсивности линий разных секстиплетов относятся как 12:4:4:2:2; 2) разное количество магнитных связей ионов железа, занимающих неэквивалентные положения, приводит к тому, что эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа отличаются друг от друга, а благодаря квадрупольным расщеплениям линии секстиплетов существенно сдвигаются относительно друг друга.

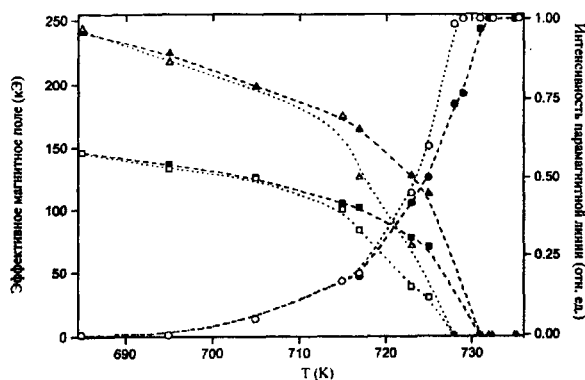


Рис.1. Температурные зависимости эффективных магнитных полей в $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ на ядрах ионов железа, занимающих неэквивалентные $12k$ и $4f$ положения, находящихся в объеме кристалла (\blacksquare , \blacktriangle) и в поверхностном слое толщиной 200 нм (\square , \triangle), а также интенсивность парамагнитной линии ионов железа, расположенных в объеме (\bullet) и в поверхностном слое (\circ)

Температурные зависимости эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа показаны на рис.1, где приведены зависимости от температуры полей на ядрах ионов железа, занимающих неэквивалентные $12k$ и $4f$ положения потому, что спектральные линии, соответствующие этим положениям, имеют лучшее разрешение. Величины эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа в $2a$ и ab неэквивалентных позициях не произведены для упрощения рисунка. Как видно из рис.1, эффективные поля на ядрах ионов железа, находящихся в поверхностном слое толщиной 200 нм $SrFe_{12}O_{19}$, уменьшаются с повышением температуры быстрее, чем поля на ядрах ионов железа, находящихся в объеме этого кристалла. Эффективные магнитные поля, полученные из спектров гамма-квантов, то есть поля на ядрах ионов железа, находящихся в объеме кристалла, исчезают при температуре Кюри, равной 731 К, тогда как эффективные магнитные поля, рассчитанные из спектров конверсионных и оже-электронов, то есть на ядрах ионов железа, расположенных в поверхностном слое толщиной ~ 200 нм, понижаются до нуля, как это видно из рис.1, при температуре 728 К, что на три градуса ниже точки Кюри. Спектры снимались в разных последовательностях по температурной шкале. Анализ данных показал повторяемость полученных результатов.

Прямым подтверждением того, что переход в парамагнитное состояние поверхностного слоя происходит при температуре ниже точки Кюри для объема кристалла, являются экспериментальные мессбауэровские спектры, полученные при температуре 723 К и приведенные на рис.2. Следует отметить, что спектр, снятый с детектированием гамма-квантов (рис.2 а), аналогичен гамма-резонансным спектрам, зарегистрированным в области точки Кюри другими авторами [11]. Сравнение спектров, полученных в области точки Кюри (рис.2а), показывает, что зеемановские линии на гамма-резонансном спектре имеют существенно большее расщепление, чем зеемановские линии на спектре, снятом с регистрацией конверсионных и оже-электронов (рис.2 б). Следовательно, величины эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа, занимающих положения в объеме образца, больше величин эффективных полей на ядрах ионов железа, расположенных в поверхностном слое.

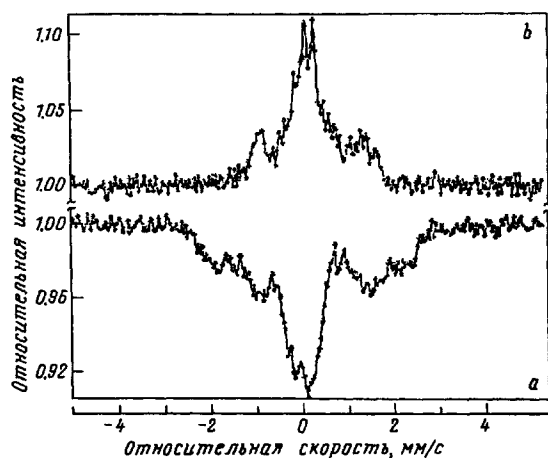


Рис.2. Мессбауэровские спектры $SrFe_{12}O_{19}$, полученные при температуре 723 К при регистрации гамма-квантов (а), то есть из объема кристалла, и при регистрации конверсионных и оже-электронов (б) из поверхностного слоя толщиной ~ 200 нм

Температура перехода в парамагнитное состояние определялась всеми способами, используемыми в мессбауэровской спектроскопии, а именно: 1) из эксперименталь-

ных спектров, снятых в области фазового перехода, определяли спектр, на котором отсутствует зеемановское расщепление и наблюдаются только квадрупольные линии парамагнитной фазы. Значение температуры, при которой исчезают зеемановские линии, принимали за точку Нееля; 2) по методу температурного сканирования, когда точка перехода определяется из температурной зависимости количества квантов, зарегистрированных детектором при неподвижном источнике гамма-излучения (рис.1). При приближении к точке перехода со стороны низких температур, как видно из рис.1, количество квантов, зарегистрированных детектором, увеличивается. В точке перехода кривая достигает насыщения, и при дальнейшем повышении температуры количество регистрируемых квантов не изменяется. Величины температур перехода в парамагнитное состояние, определенные описанными способами, совпадали.

Анализ экспериментальных спектров показал, что процесс перехода в парамагнитное состояние объемного ферромагнетика происходит следующим образом. При нагревании кристалла парамагнитная фаза возникает на поверхности кристалла, причем происходит это при температурах ниже точки Кюри. Температура перехода тонкого слоя, локализованного на глубине L от поверхности [$T_C(L)$], увеличивается по мере удаления от поверхности образца, достигая значения T_C для объема кристалла при $L > \sim 300$ нм. При дальнейшем повышении температуры в парамагнитную фазу переходят, по-видимому, все более и более глубокие слои. В точке Кюри тепловая энергия разрушает магнитное упорядочение во всем оставшемся объеме кристалла.

Таким образом, представлены прямые экспериментальные данные, указывающие на то, что тонкий поверхностный слой макроскопического ферромагнетика переходит в парамагнитное состояние при температуре ниже точки Кюри для объема кристалла. В области температур ниже точки Кюри на поверхности образца наблюдается неоднородное состояние: неупорядоченный (в магнитном отношении) поверхностный слой при упорядоченном объеме кристалла.

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

-
1. М.П.Каганов, А.В.Чубуков, В сб. *Магнитные свойства кристаллических и аморфных сред*, Новосибирск: Наука, 1989, с.148.
 2. М.И.Каганов, А.Н.Омельянчук, *ЖЭТФ* **61**, 1679 (1971).
 3. D.L.Mills, *Phys. Rev.* **В3**, 3887 (1971).
 4. T.Kaneyoshi, *J. Phys. Condens. Matter.* **3**, 4497 (1991).
 5. A.S.Kamzin, V.P.Rusakov, and L.A.Grigor'ev, *Physics of Transition Metals*, Intern. Conf. USSR, Kiev, Proc. 1988, pt.2, p.271.
 6. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, *Письма в ЖТФ* **16**, 38 (1990).
 7. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, *Письма в ЖЭТФ* **57**, 538 (1993); *ЖЭТФ* **105**, 377 (1994).
 8. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, *ФТТ* **36**, 1371 (1994).
 9. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, *ФТТ* **37**, 67 (1995).
 10. А.С.Камзин, С.М.Иржаев, Ю.Н.Мальцев, Л.А.Григорьев, *ПТЭ* **1**, 80 (1993); А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, *Письма в ЖЭТФ* **19**, 31 (1993).
 11. Ш.Ш.Вашкиров, А.В.Либерман, В.И.Синявский, *Магнитная микроструктура ферритов*, Из-во Казанского ГУ, 1978.