

ПОНИЖЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ α -Fe₂O₃ и FeVO₃

А.С.Камзин*, Б.Штал⁺, Р.Геллерт*, М.Мюллер⁺, Э.Канкелайт*,
Д.Б.Вчерашний

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН

194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Отдел материаловедения Технический университет, 64287 Дармштадт, Германия

* Институт ядерной физики, Технический университет

64289 Дармштадт, Германия

Поступила в редакцию 28 декабря 1999 г.

Методом селективной по глубине электронной мессбауэровской спектроскопии исследованы магнитные свойства тонких поверхностных слоев монокристаллов α -Fe₂O₃ и FeVO₃. Анализ экспериментальных спектров показал, что магнитные свойства слоев, расположенных глубже ~ 100 нм от поверхности, аналогичны свойствам объема кристалла и их спектры имеют узкие линии. По мере приближения к поверхности кристалла ширины линий плавно увеличиваются. Спектры из поверхностного слоя толщиной ~ 10 нм, имеют широкие линии, указывающие на большее распределение эффективных магнитных полей $\delta = 2.1$ Тл при среднем значении 32.2(4) Тл. Из экспериментальных спектров получены величины эффективных магнитных полей (H_{ef}) в зависимости от положения ионов железа в пределах поверхностного слоя толщиной ~ 100 нм. Обнаружено, что эффективные поля при комнатной температуре (291 К) плавно понижаются по мере приближения к поверхности кристаллов в пределах поверхностного слоя толщиной ~ 100 нм. Величины H_{ef} в поверхностных слоях толщиной 2.4(9) нм кристаллов α -Fe₂O₃ и 4.9(9) нм FeVO₃ на 0.7(2)% и 1.2(3)%, соответственно, меньше полей на ядрах ионов, занимающих положения в объеме образцов.

PACS: 76.80.+y

Развитие теоретических методов описания магнетизма поверхности и создание новых экспериментальных методов, позволяющих исследовать свойства тонких поверхностных слоев, явилось причиной интенсивного роста работ, посвященных изучению магнитных свойств поверхности.

Одним из важных параметров в магнетизме поверхности является величина магнитного момента как в основном состоянии (при $T = 0$ К), так и при других значениях температуры, а также зависимость ее от температуры. Теоретические расчеты показали, что при нулевой температуре величина среднего магнитного момента увеличивается во внешнем слое Ni(001) на 20% и на 34% в Fe(001) по сравнению с объемом, расположенным на глубине 4-х монослоев от поверхности [1].

Мессбауэровская спектроскопия широко используется для изучения магнитных свойств как объема, так и поверхности, потому что позволяет проводить исследования на микроскопическом или локальном уровне, так как измеряемая этим методом величина H_{ef} прямо связана с локальным моментом, определяется без приложения внешнего магнитного поля и независимо от ориентации локального спинового момента. Так, в [2,3] с помощью мессбауэровской спектроскопии была измерена зависимость эффективного магнитного поля от глубины расположения слоя от поверхности. Для этого использовались пленки, напыленные из определенного числа слоев атомов

железа Fe^{56} и слоя Fe^{57} , причем слой Fe^{57} напылялся на расстоянии d от поверхности. Используя серию пленок, в которой величина d меняется в пределах $0 < d < d_n$, где n – количество слоев в образце в [3, 4] обнаружили, что при $T = 0$ К величина эффективного магнитного поля увеличивается по мере приближения к поверхности, а при комнатной температуре уменьшается. Исследования методом селективной по глубине конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии (СГКЭМС) тонкой пленки $\alpha-Fe_2O_3$, также показали, что при комнатной температуре величина H_{ef} в тонком поверхностном слое на 2% меньше, чем в объеме образца [3]. В работе [4] было экспериментально обнаружено, что величина эффективного поля на поверхности при $T = 4.2$ К меньше, чем в объеме. Если допустить пропорциональность между зависимостями $H_{ef}(T)$ и $M_s(T)$ как в объеме, так и на поверхности образца, то результаты работы [4] аналогичны выводам теории [5]. Однако экспериментальные данные, полученные для других материалов, согласуются с теорией гораздо хуже.

Измерения спиновой зависимости рассеянных поляризованных электронов от поверхности Fe (110) показали, что магнитный момент на поверхности образца на 30% больше, чем в его объеме [6]. Это несколько неожиданный результат, так как измерения в [4] проводились при комнатной температуре, при которой ожидается заметное понижение намагниченности поверхности вследствие поверхностных спиновых волн.

Таким образом, необходимы дальнейшие исследования влияния поверхности на магнитные свойства поверхности слоя. При этом следует использовать экспериментальные методы, позволяющие напрямую сравнивать данные о поверхности и объеме образца. Кроме того, практически все исследования свойств поверхности проводились на металлических пленках, поверхности которых могут легко окисляться и вносить ошибки в результаты эксперимента.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований зависимости эффективного магнитного поля от глубины расположения слоя от поверхности кристаллов $\alpha-Fe_2O_3$ и $FeVO_3$. Ниже температуры Нееля для $\alpha-Fe_2O_3$, равной ~ 961 К, и для $FeVO_3$, ~ 348 К, эти соединения являются антиферромагнетиками со слабым ферромагнитным моментом. Для послыонных исследований поверхностного слоя был использован метод СГКЭМС, впервые предложенный и разработанный в [7]. Метод СГКЭМС основан на регистрации мессбауэровских спектров детектированием электронов, вылетевших из кристалла, в узком энергетическом интервале их разброса. Для отбора электронов по энергиям был разработан и построен магнитостатический анализатор электронов высокого разрешения с параметрами: пропускающая способность 21% от 4π , энергетическое разрешение 0.2–2% в зависимости от размера образца [8,9]. Использование калибровочных образцов в виде пленок, напыленных из слоев $Fe^{56}-Fe^{57}-Fe^{56}$, показало, что разрешающая способность таких спектрометров составляет 5–10 Å от поверхности образца [3]. Толщину исследуемого слоя и глубину его расположения рассчитывали с помощью метода Монте-Карло [9,10].

Для исследований были выбраны антиферромагнетики, обладающие слабым ферромагнитным моментом, $\alpha-Fe_2O_3$ и $FeVO_3$, потому что ионы железа в них занимают одно кристаллографическое положение и при комнатной температуре мессбауэровские спектры состоят из одного хорошо разрешенного зеемановского секстиплета. Кроме того, объемные свойства этих кристаллов хорошо известны [11], что дает возможность сопоставить данные наших экспериментов по изучению объема с опубликованными.

Монокристаллы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и FeVO_3 были синтезированы из раствора в расплаве. Содержание изотопа Fe^{57} в соединениях было 100%. Из монокристаллов были выбраны пластинки диаметром ~ 5 мм. Рентгеновские измерения показали, что кристаллографическая ось C направлена перпендикулярно плоскости пластинок. При подготовке кристаллов особое внимание уделялось качеству исследуемой поверхности. Предыдущие эксперименты [12] показали, что высококачественная поверхность достигается при химической полировке в ортофосфорной кислоте при температуре 90°C в течение 1 мин.

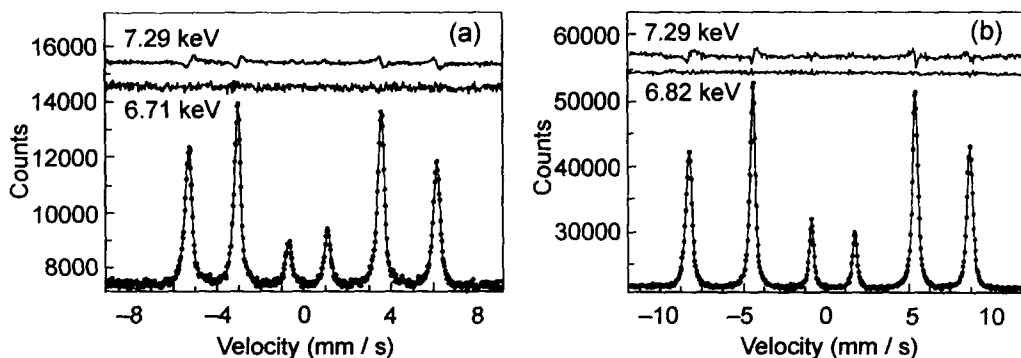


Рис.1. Мессбауэровские спектры монокристаллов FeVO_3 (a) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b), полученные при температуре 291 K с регистрацией электронов с энергией 6.71 и 6.82 кэВ, соответственно. Волновой вектор гамма-квантов направлен параллельно кристаллографической оси C . Экспериментальные спектры обозначены точками, теоретические в виде сплошной линии. Над спектрами показаны разностные кривые между спектрами, снятыми из объема кристаллов и при регистрации электронов с энергией 7.29 и 6.71 кэВ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также 7.29 и 6.82 кэВ в FeVO_3

Методом СГКЭМС были получены экспериментальные спектры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и FeVO_3 в области энергий от 6.6 до 7.8 кэВ при комнатной температуре. Направление пучка гамма-квантов было параллельно кристаллографической оси C . На рис.1 приведены экспериментальные спектры FeVO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (обозначены точками) снятые при регистрации электронов с энергиями 6.71 и 6.82 кэВ. На том же рис.1 показаны результаты математической обработки этих спектров как в виде теоретического спектра, так и разностных кривых. Спектр FeVO_3 , снятый при регистрации электронов с энергией 6.71 кэВ, как видно из разностной кривой, обозначенной в 6.71 кэВ на рис.1а, прекрасно описывается параметрами, полученными для объема образца. При использовании этих же параметров для математического описания спектра, полученного при регистрации электронов с энергией 7.29 кэВ, наблюдается существенная разница между теоретическим и экспериментальным спектрами. Эти хорошо видно по разностной кривой 7.29 кэВ для FeVO_3 , на рис.1а. Аналогичная картина наблюдается и для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, как это видно из разностных кривых на рис.1б.

Следует отметить новый экспериментальный факт. На спектрах (см. рис.1) наблюдается заметная асимметрия в интенсивностях внешней и внутренней пар линий, соответствующих переходам с $\Delta m = 1$. Анализ причин наблюдаемого эффекта привел к следующему выводу. В исследуемых кристаллах градиент электрического поля направлен вдоль кристаллографической оси C , тогда как эффективное магнитное поле ориентировано перпендикулярно оси C . Мы полагаем [13], что при взаимодействии этих сверхтонких полей интенсивности линий поглощения зависят от угла

их взаимной ориентации. При их ортогональной ориентации возникает асимметрия резонансных линий, хотя суммарное значение интенсивностей сохраняется.

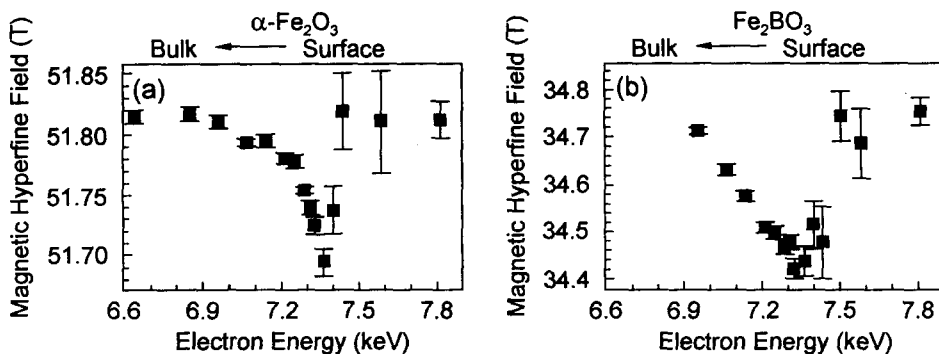


Рис.2. Эффективные магнитные поля в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a) и FeBO_3 (b), приведенные в зависимости от энергии регистрируемых электронов. Изменение энергии от 6.71 до 7.29 кэВ соответствует изменению положения анализируемого слоя от 100 до 2.4 (9) нм в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и от 100 до 4.9 (9) нм в FeBO_3

Из экспериментальных спектров были рассчитаны соотношения интенсивностей линий в зеемановском секстиплете и оказалось, что они соответствуют 3:4:1. Это является дополнительным подтверждением данных рентгеноструктурных исследований, что магнитные моменты атомов Fe ориентированы параллельно плоскости поверхности кристалла и перпендикулярно кристаллографической оси *C*. Величины эффективных магнитных полей, рассчитанные из экспериментальных спектров, снятых с регистрацией электронов в области энергий от 6.6 до 7.8 кэВ, приведены на рис.2 в зависимости от энергии детектируемых электронов.

Для объяснения зависимости эффективных полей, приведенных на рис.2, был проведен анализ функций выхода электронов. В результате было обнаружено, что электроны с энергиями менее 6.9 кэВ вылетают из глубины более 100 нм от поверхности кристалла, тогда как электроны, имеющие энергию 7.25 кэВ, несут информацию из поверхностного слоя толщиной 2–4 нм. Мессбауэровские спектры, снятые в области энергий от 6.9 до 7.25 кэВ, несут информацию из поверхностных слоев в пределах от 100 до ~ 2 нм. Анализ показал также, что электроны с энергиями от 7.3 кэВ и выше относятся к *L*-электронам, потерявшим большую часть своей энергии, поскольку они вылетают из поверхностных слоев толщиной более 100 нм. Этим объясняется и вид мессбауэровских спектров, снятых в этой области, а именно, ширины спектральных линий существенно больше, чем у спектров, полученных с регистрацией электронов в области от 6.9 до 7.21 кэВ. Вследствие этого уменьшилась точность определения эффективных магнитных полей при регистрации электронов с энергиями больше 7.3 кэВ (см. рис.2).

Как видно из рис.2, величины эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа, расположенных на глубине более 100 нм от поверхности кристалла (рис.2 это соответствует энергиям электронов 6.9 кэВ и меньше), равны 51.83 Тл для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и 34.72 Тл для FeBO_3 . Эти значения совпадают с величинами, полученными при изучении объемных свойств [11,12]. Как видно из рис.2, при повышении энергии регистрируемых электронов (при приближении к поверхности кристалла) величины эффективных магнитных полей понижаются. В случае, когда энергии регистрируемых электронов равны 7.21 кэВ, эффективные поля принимают значения 51.69 Тл

для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и 34.42 Тл для FeVO_3 . Таким образом, эффективные поля на ядрах ионов, занимающих положения в поверхностном слое толщиной 2.4 (9) нм, понижаются по сравнению с полями в объеме образца на 0.14 Тл в случае $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Для кристаллов FeVO_3 понижение эффективных полей на 0.3 Тл происходит при достижении поверхностного слоя толщиной 4.9 нм. В процентном отношении уменьшение эффективных полей в поверхностных слоях $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уменьшается на 0.7 (2)%, а в FeVO_3 на 1.2 (3)%. Разницу в величинах понижения эффективных полей в этих кристаллах можно объяснить тем, что измерения проводились при $T = 291$ К. Это соответствует приведенным температурам (T/T_N), равным 0.30 для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и 0.84 для FeVO_3 . По-видимому, при экспериментах с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вследствие большей удаленности измерений по температурной шкале от точки Нееля эффективные магнитные поля на поверхности кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ испытывают меньшее влияние тепловых возмущений.

Дополнительным подтверждением наблюдаемого факта были мессбауэровские спектры исследуемых кристаллов, снятые с использованием метода конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии (КЭМС). В этом случае регистрируются как конверсионные, так и Оже-электроны, вылетевшие из образца, и, таким образом, извлекается информация о состоянии поверхностного слоя толщиной около 300 нм. Экспериментальные спектры, полученные методом КЭМС с поверхностей кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и FeVO_3 , можно было математически наиболее удовлетворительно описать с использованием набора спектров с эффективными полями, представленными на графиках рис.2.

Таким образом, в работе экспериментально показано, что на поверхности кристалла существует слой толщиной ~ 100 нм, в пределах которого эффективные магнитные поля (или намагниченность) плавно понижаются по мере приближения к поверхности образцов.

Российские авторы выражают благодарность фирме ПРОМТ (<http://www.promt.ru>) за предоставленное программное обеспечение. Работа выполнена при поддержке Научного фонда Германии (German Science Foundation) и Российского фонда фундаментальных исследований, грант 98-02-18279.

-
1. A.J.Freeman, JMMM **35**, 31 (1983); S.Ohnishi, A.J.Freeman, and M.Wienert, JMMM **31-34**, 889 (1983).
 2. A.H.Ovens, C.L.Chien, and J.C.Walker, J. de Phys. **40**, C2-74 (1978); G.Bayreuter, J. Vac. Sci. Tech. **A1**, 19 (1983).
 3. T.Yang, A.Krishnan, N.Banczer-Koller, and G.Bayreuther, Phys. Rev. Lett. **48**, 1292 (1982); T.Yang, J.Trooster, T.Kachnovski, and R.Benczer-Koller, J., Hyperfine Interactions **10**, 795 (1981).
 4. A.J.Tyson, H.Ovens, and J.C.Walker, JMMM **35**, 126 (1983); A.J.Tyson, H.Ovens, J.C.Walker, and G.Bayreuter, J. Appl. Phys. **52**, 2487 (1981).
 5. D.L.Mills and A.A.Maradudin, J. Phys. Chem. Solids **28**, 1855 (1967).
 6. U.Gradmann, J.Walker, R.Feder, and E.Tamura, JMMM **31-34**, 1 (1983).
 7. E.Moll and E.Kankeleit, Nukleonik **7**, 180 (1965).
 8. B.Stahl and E.Kankeleit, Nucl. Instrum. & Meth. **B122**, 149 (1997).
 9. B.Stahl, R.Gellert, O.Geiss et al., GSI Scientific Report **180**, (1994); R.Gellert, O.Geiss, G.Klingelhofer et al., Nucl. Inst. & Meth. **B76**, 381 (1993).
 10. D.Liljequist, T.Ekdahl, and L.Baverstam, Nucl. Instr. & Meth. **155**, 5292 (1978).
 11. M.Eibschutz and M.E.Lines, Phys. Rev. **B7**, 4907 (1973).
 12. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, ФТТ **36**, 1271 (1994); ЖЭТФ **104**, 3489 (1983).
 13. E.Kankeleit (to be published).