

# МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ОБЪЕМА ФЕРРИТОВ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ КЮРИ

А.С.Камзин<sup>1)</sup>, В.Л.Розенбаум

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

194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 16 октября 1998 г.

После переработки 2 декабря 1998 г.

В области фазового перехода при температуре Кюри ( $T_c$ ) проведены исследования магнитного состояния поверхностного слоя толщиной  $\sim 200$  нм и объема макроскопических кристаллов ферритов типа Ba-M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ). Для измерений был использован метод одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии, позволяющий напрямую сравнивать фазовые состояния поверхности и объема образца. Экспериментально обнаружено, что в  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  переход в парамагнитное состояние поверхностного слоя толщиной  $\sim 200$  нм происходит при температурах ниже  $T_c$ . Установлено, что температура перехода  $T_c(L)$  тонкого слоя, локализованного на глубине  $L$  от поверхности кристалла, повышается по мере удаления от поверхности и достигает значения  $T_c$  на нижней границе "критического" поверхностного слоя. Таким образом, вблизи  $T_c$  наблюдается неоднородное состояние, когда в объеме кристаллмагнитоупорядочен, а его поверхность разупорядочена. На основании совокупности экспериментальных результатов, полученных авторами в данной работе, а также опубликованных ранее, предложена фазовая диаграмма состояний поверхности и объема макроскопических магнетиков в области точки Кюри (или Нееля).

PACS: 75.30.Pd

Изучение влияния такого "дефекта", как поверхность, на магнитные свойства поверхностного и приповерхностного слоев кристалла привлекает все возрастающее внимание исследователей, начиная с 70-х годов. С прикладной точки зрения интерес к проблеме поверхности вызван тем, что на формирование свойств наноразмерных порошков и пленок существенное влияние оказывает поверхность и понимание природы формирования свойств таких материалов позволит, например, определить пути создания их с необходимыми параметрами.

Особый интерес представляют процессы на поверхности, сопровождающие такие фундаментальные явления в объеме кристалла, как фазовые переходы. В первых теоретических описаниях свойств поверхности кристаллов было введено понятие поверхностной магнитной энергии [1] и показано, что при отрицательных значениях этой энергии поверхность кристалла может иметь намагниченность при температурах выше точки Кюри для объема образца. При этом намагниченность поверхности экспоненциально уменьшается в глубину образца. Теоретические исследования поверхности антиферромагнитных кристаллов [2] предсказали возможность существования поверхностного магнетизма при температурах выше точки Нееля. В дальнейшем свойства поверхности описывались с привлечением практически всех методов, развитых при изучении свойств объемных кристаллов (см., например, обзоры [3-5]).

<sup>1)</sup> e-mail: kamzin@kas.ioffe.rssi.ru

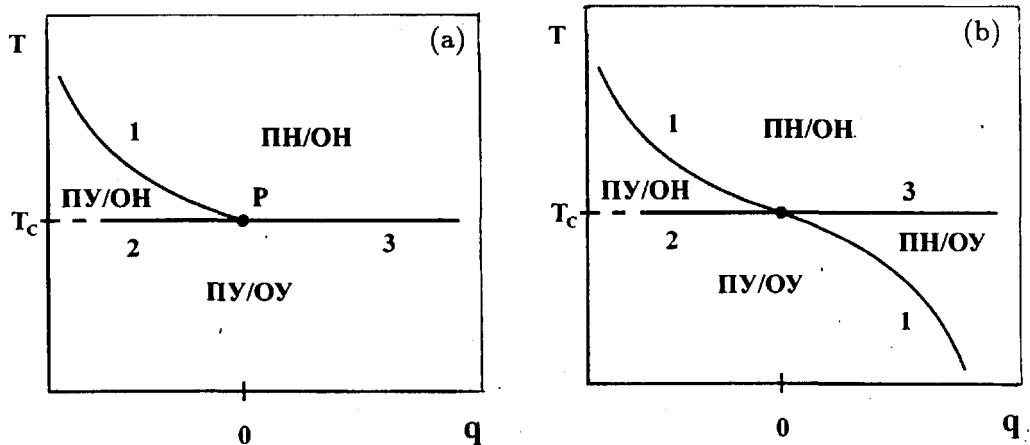


Рис.1. Фазовая диаграмма состояний поверхности и объема полубесконечного ферромагнетика в области температуры Кюри: а – полученная теоретически [5], б – предлагаемая авторами на основании совокупности экспериментальных данных. Линия поверхностного фазового перехода обозначена цифрой 1, ординарного – 2, экстраординарного – 3. Область  $OY$  – объем кристалла магнитоупорядочен, ПУ – поверхность кристалла магнитоупорядочена,  $OH$  – объем магнитонеупорядочен, ПН – поверхность магнитоупорядочена

и ссылки там). В результате была получена теоретическая фазовая диаграмма состояний поверхности и объема полуограниченного магнетика вблизи точки Кюри, приведенная из работы [5] на рис.1а, где  $q$  – феноменологический параметр порядка, определяющий величину поверхности энергии, был введен в [1]. Обозначения линий фазовых переходов: 1 – поверхностной, 2 – ординарный, 3 – экстраординарный названы в [6]. При отрицательном знаке параметра  $q$  (см. рис.1) на поверхности кристалла возникает магнитное упорядочение до появления намагниченности в объеме, то есть при температурах выше точки Кюри (или Нееля). При положительных значениях  $q$ , как это следует из теоретических описаний и фазовой диаграммы (рис.1а), поверхность кристалла, так же как и его объем переходят в парамагнитное состояние при температуре Кюри (или Нееля).

К настоящему времени экспериментально получены результаты, подтверждающие существование намагниченности на поверхности  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Tb}$  и  $\text{Gd}$  при температурах выше точек магнитного упорядочения объема этих веществ (см. [3–5, 7] и ссылки там). Таким образом, эти экспериментальные данные согласуются с областью теоретической фазовой диаграммы, соответствующей отрицательным величинам параметра  $q$ .

Сравнительно недавно было экспериментально установлено, что в антиферромагнетиках со слабым ферромагнитным моментом [8, 9], а также в гексагональных ферритах [10] переход поверхности в парамагнитное состояние происходит при температурах ниже точки Нееля (Кюри) для объема кристаллов. Также было показано [8–10], что понижение температуры перехода порядок – беспорядок происходит плавно, в пределах поверхностного слоя "критической" толщины. Эти экспериментальные данные не согласуются с теоретическими описаниями поверхностного магнетизма [1–5] и теоретической фазовой диаграммой (рис.1а), из которых следует, что поверхность магнетика при температурах ниже точки Кюри может находиться только в упорядоченном состоянии.

В данной работе представлены данные экспериментальных исследований в области фазового перехода в точке Кюри магнитного состояния поверхности и объема макроскопических кристаллов с нескомпенсированным магнитным моментом. Для исследований были выбраны монокристаллы ферритов типа Ba-M (химическая формула  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ). Ферриты типа Ba-M имеют гексагональную кристаллическую структуру магнитоплюмбита. При температурах ниже точки Кюри магнитная структура кристаллов Ba-M представляет собой коллинеарный феримагнетик с большим значением поля анизотропии, с осью легкого намагничивания вдоль кристаллографической оси  $c$  (см., например, [11] и ссылки там).

Для исследований был использован метод ОГРЭМС, предложенный в [12]. Метод ОГРЭМС основан на одновременной регистрации мессбауэровских спектров на излучениях, имеющих различные длины свободного пробега в веществе, а именно, гамма-квантах, рентгеновском характеристическом излучении, а также конверсионных и оже-электронах, несущих информацию о свойствах объема и поверхностных слоев массивного кристалла толщиной несколько мкм и толщиной 300 нм, соответственно. Для изучения свойств поверхностных слоев толщиной менее 300 нм в методе ОГРЭМС проводится селекция ВЭ по энергиям [13], поскольку энергия электрона, покинувшего образец, тем меньше, чем глубже находится атом, в котором этот электрон образовался. Метод ОГРЭМС был реализован в виде автоматизированной системы, описанной в [14].

Для мессбауэровских измерений из монокристаллов Ba-M, синтезированных из раствора в расплаве, были вырезаны пластинки толщиной  $\sim 100$  мкм. Кристаллографическая ось  $c$  была направлена перпендикулярно плоскости пластинок. Поверхности кристаллов полировались химическим способом (в ортофосфорной кислоте при температуре  $+90^\circ\text{C}$  в течение 1 мин). Такая обработка образцов, как было показано в [15,16], обеспечивает качественную подготовку поверхности. Методом ОГРЭМС были получены экспериментальные спектры в области температур от 300 до 750 К. Точность поддержания температуры была в пределах  $\pm 0.1^\circ$ .

В ферритах типа Ba-M ионы железа занимают пять неэквивалентных положений, поэтому мессбауэровские спектры этих соединений в магнитоупорядоченной области температур состоят из пяти зеемановских секстиплетов. Повышению точности математической обработки экспериментальных спектров способствовали следующие обстоятельства. Разное количество магнитных связей ионов железа, занимающих неэквивалентные положения, приводит к тому, что эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа каждой подрешетки отличаются друг от друга, а благодаря разным квадрупольным расщеплениям линий секстиплетов существенно сдвигаются друг от друга. В подготовленных для экспериментов пластинках кристаллографическая ось  $c$ , вдоль которой направлены магнитные моменты в кристалле, была ориентирована перпендикулярно плоскости поверхности. Если пучок гамма-излучения направить параллельно оси  $c$ , то в силу продольного эффекта Зеемана на мессбауэровском спектре будут отсутствовать вторые и пятые линии зеемановских секстиплетов.

Из экспериментальных спектров были рассчитаны величины эффективных магнитных полей, приведенные в зависимости от температуры на рис.2 для ионов железа, занимающих  $12k$  и  $4f_2$  положения в  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Величины полей на ионах железа в  $4f_1$ ,  $2a$  и  $2b$  подрешетках для упрощения восприятия рис.2 не показаны. Следует отметить, что параметры сверхтонких взаимодействий, рассчитанные из экспериментальных гамма-резонансных спектров  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , то есть для объема образца,

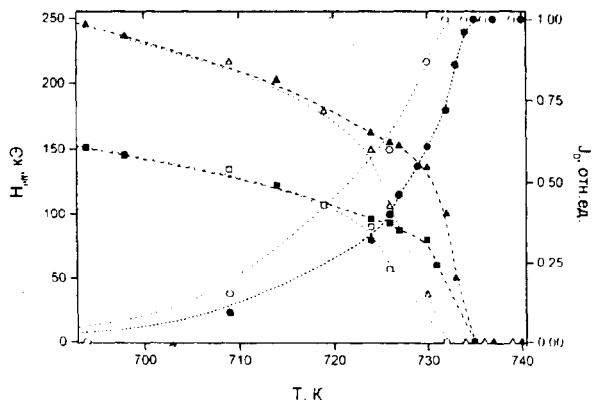


Рис.2. Температурные зависимости эффективных магнитных полей в  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  на ядрах ионов железа, занимающих неэквивалентные  $12\kappa$  и  $4f_2$  положения в объеме кристалла (■, ▲) и в поверхностном слое толщиной 200 нм (□, △), а также интенсивность парамагнитной линии ионов железа, расположенных в объеме (●) в поверхностном слое (○)

хорошо совпадают с опубликованными данными (см., например, [17–19] и ссылки там).

Температура перехода в парамагнитное состояние определялась всеми способами, используемыми в мессбаузерской спектроскопии, а именно: 1) из экспериментальных спектров, снятых в области фазового перехода, определяли температуру, при которой на спектре исчезали линии зеемановского расщепления и наблюдались только линии парамагнитной фазы. Значение температуры, при которой общая ширина линий спектра становилась равной ширине линий спектра парамагнитной фазы принимали за точку Кюри; 2) по методу температурного сканирования, когда точка перехода определяется из температурной зависимости количества квантов, зарегистрированных детектором при движении источника гамма-излучения с постоянной скоростью (или неподвижном). В этом случае, как видно из рис.2, при приближении к точке перехода со стороны низких температур количество зарегистрированных квантов увеличивается, затем в точке перехода кривая достигает насыщения и при дальнейшем повышении температуры число зарегистрированных квантов не изменяется. Результаты, полученные этими способами, совпадали.

Как видно из рис.2, эффективные магнитные поля, полученные из спектров поглощения гамма-квантов, то есть поля на ядрах ионов железа, находящихся в объеме кристалла, исчезают при температуре Кюри, равной 735 К. Отметим, что зависимости полей от температуры, полученные из гамма-резонансных спектров, совпадают с данными, приведенными другими авторами (см., например, [20]). Из рис.2 следует, что эффективные поля на ядрах ионов железа, находящихся в поверхностном слое толщиной  $\sim 200$  нм исследуемых кристаллов, уменьшаются с повышением температуры быстрее, чем поля на ядрах ионов железа, находящихся в объеме этого кристалла. Величины эффективных магнитных полей, определенные из спектров конверсионных и оже-электронов, то есть поля на ядрах ионов железа, расположенных в поверхностном слое толщиной  $\sim 200$  нм, становятся равными нулю при температуре 732 К, что на три градуса ниже точки Кюри.

Прямыми подтверждением результата, что поверхностный слой кристаллов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  переходит в парамагнитное состояние при температуре ниже точки Кюри для объема образца, являются экспериментальные мессбаузерские спектры, снятые в области фазового перехода "порядок – беспорядок". Примеры таких спектров, зарегистрированных при  $T = 732$  К, приведены на рис.3. Сравнение спектральных дан-

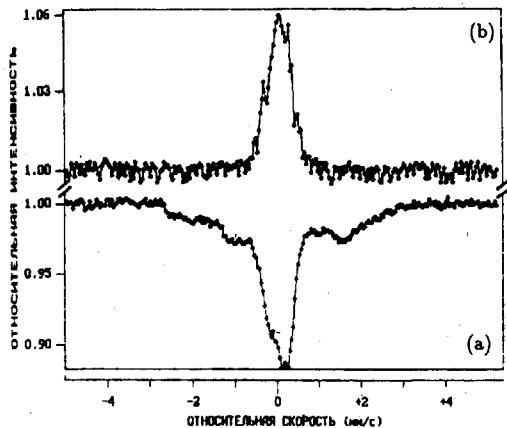


Рис.3. Мессбауэровские спектры  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученные при температуре 732 К с регистрацией гамма-квантов (а), то есть из объема кристалла, и с регистрацией конверсионных и оже-электронов (б) из поверхностного слоя толщиной  $\sim 200$  нм

ных, полученных в области температур чуть ниже точки Кюри (рис.3), показывает, что на гамма-резонансном спектре (рис.3а) наблюдается зеемановское расщепление линий, указывающее на существование магнитного упорядочения в объеме образца, тогда как на спектре, снятом с регистрацией конверсионных и оже-электронов (рис.3б), линии зеемановского расщепления отсутствуют, а наблюдаются только линии, соответствующие парамагнитному состоянию образца. Следует отметить, что гамма-резонансные спектры, полученные нами, аналогичны спектрам, снятым другими авторами в области точки Кюри с регистрацией гамма-квантов (см. [14] и ссылки там).

Анализ экспериментальных спектров показал, что процесс перехода в парамагнитное состояние объемного ферромагнитного образца происходит следующим образом. При нагревании кристалла парамагнитная фаза образуется на поверхности кристалла, причем возникает она при температурах ниже точки Кюри. Дальнейшее повышение температуры приводит к переходу в парамагнитную фазу всей поверхности кристалла и затем к ее распространению во все более и более глубокие слои. При температуре Кюри тепловая энергия разрушает магнитное упорядочение во всем оставшемся объеме кристалла. Температура перехода тонкого слоя, локализованного на глубине  $L$  от поверхности [ $T_c(L)$ ], плавно растет по мере удаления от поверхности образца, достигая значения  $T_c$  для объема кристалла.

Как было отмечено выше, в ряде работ (см. [3–5,7] и ссылки там) были представлены экспериментальные данные, указывающие на то, что на поверхности кристалла может существовать намагниченность при отсутствии магнитного упорядочения в объеме образца. Эти результаты соответствуют случаю отрицательных значений феноменологического параметра порядка  $q$  на диаграмме (рис.1а), полученной из теоретических исследований.

Результаты экспериментальных исследований, представленные в [8–10], а также экспериментальные данные, описанные в настоящей работе, указывают на то, что переход поверхности магнетиков в парамагнитное состояние может происходить также и при температурах ниже точки Нееля (или Кюри). Этот вывод не укладывается в рамки теоретической фазовой диаграммы (рис.1а). На основании совокупности экспериментальных результатов мы предлагаем уточненную фазовую диаграмму состояний поверхности и объема кристалла в области точки Кюри (Нееля), пока-

занную на рис.1б. Как видно из рис.1б, часть теоретической фазовой диаграммы (рис.1а), соответствующая значениям  $q > 0$ , изменена. В этом случае при повышении температуры парамагнитная фаза возникает сначала на поверхности кристалла, причем при температурах ниже точки Кюри (см. рис.1б), когда объем образца еще магнитоупорядочен. Кристалл в этой области температур находится в неоднородном состоянии, а именно: неупорядоченная в магнитном отношении поверхность при магнитоупорядоченном объеме (область ПН/ОУ на рис.1б). Однако экспериментальные данные, полученные в работе, не дают основания утверждать, что параметр порядка в области неупорядоченных состояний равен нулю. Дальнейшее повышение температуры приводит к переходу в парамагнитную фазу все более глубоких поверхностных слоев, а в точке Кюри тепловая энергия разрушает магнитное упорядочение и в объеме образца, и весь кристалл становится парамагнитным.

В рамки предложенной фазовой диаграммы, представленной на рис.1б, укладывается вся совокупность известных экспериментальных данных, полученных при исследованиях магнитных состояний поверхности и объема макроскопических магнетиков в области точки Кюри (Нееля).

Таким образом, в работе представлены прямые экспериментальные данные, указывающие, что тонкий поверхностный слой макроскопических ферромагнитных кристаллов переходит в парамагнитное состояние при температуре ниже точки Кюри для объема кристалла. На основании совокупности экспериментальных данных предложена фазовая диаграмма, описывающая состояние поверхности и объема кристалла в области температуры Кюри (или Нееля).

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

1. М.И.Каганов, А.М.Омельянчук, ЖЭТФ **61**, 1679 (1971).
2. D.L.Mills, Phys. Rev. **3**, 3887 (1971).
3. K.Binder, *Magnetic Surface Phenomena, Phase Transitions and Critical Phenomena*, N.Y.: Acad. Press. **3**, 325 (1983).
4. М.П.Каганов, А.В.Чубуков, в сб. *Магнитные свойства кристаллических и аморфных сред*, Новосибирск: Наука, 1989, с.148.
5. H.W.Diehl, J. Mod. Phys. **B11**, 3503 (1997).
6. T.C.Lubensky, H.Rubin Morton, Phys. Rev. **B12**, 3885 (1975).
7. T.Kaneyoshi, J. Phys. Condens. Matter. **3**, 4497 (1991).
8. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, Письма в ЖЭТФ **57**, 538 (1993); ЖЭТФ **105**, 377 (1994); ФТТ **36**, 1371 (1994); ФТТ **37**, 57 (1995).
9. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, С.А.Камзин, ФТТ **37**, 67 (1995).
10. А.С.Камзин, В.Л.Розенбаум, Письма в ЖЭТФ **67**, 940 (1995); ФТТ **41**, №3 (в печати, 1999).
11. Ш.Ш.Башкиров, А.Б.Либерман, В.И.Синявский, *Магнитная микроструктура ферритов*, Изд-во Казанского гос. университета, 1978.
12. A.S.Kamzin, V.P.Rusakov, and L.A.Grigor'ev, *Physics of Transition Metals*, International Conf., USSR, Kiev, 1998, proceed. pt.2, p.271. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, Письма в ЖТФ **16**, 38 (1990).
13. А.С.Камзин, Л.А.Григорьев, Письма в ЖТФ **19**, №8, 50 (1993); Письма в ЖТФ **19**, №21, 32 (1993).
14. А.С.Камзин, С.М.Иркаев, Ю.Н.Мальцев, Л.А.Григорьев, ПТЭ **1**, 80 (1993).
15. А.С.Камзин, Л.П.Ольховик, В.Л.Розенбаум, Письма в ЖЭТФ **61**, 916 (1995); JMMM **161**, 139 (1996); ЖЭТФ **111**, 1426 (1997); Письма в ЖЭТФ **67**, 798 (1998); Письма в ЖЭТФ **67**, 940 (1998).
16. B.Stahl, R.Gellert, A.S.Kamzin et al., J.Phys. IV France, 7, Coll C1, Suppl.III, C1-219 (1997).
17. R.H.Fogel and B.J.Evans, J. Appl. Phys. **49**, 1570 (1978).
18. B.J.Evans, F.Granjean, A.P.Lilot et al., JMMM **67**, 123 (1987).
19. G.Albanese, M.Garbuccio, and A.Deriu, Phys. Stat. Sol. **23a**, 351 (1974).
20. D.R.Taft, J.Appl. Phys. **35**, 776 (1964).