

ОДНОВРЕМЕННАЯ ГАММА-, РЕНТГЕНОВСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ И ОБЪЕМА ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ ТИПА М

А. С. Камзин^{1,*}, Л. П. Ольховик², В. Л. Розенбаум¹

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия

²Харьковский государственный университет
310077, Харьков, Украина

Поступила в редакцию 21 мая 1996 г.

Проведены исследования магнитной структуры поверхностного слоя толщиной ~ 40 нм в прямом сравнении с магнитной структурой объема ферромагнитных монокристаллов гексагональных ферритов типа М ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$), имеющих структуру магнетоплюмбита. Измерения проведены методом одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии, позволяющим одновременно исследовать свойства поверхностного слоя и объема массивного кристалла. На основании экспериментальных данных, полученных с точностью анализа поверхностного слоя по толщине ~ 10 нм, установлено, что ориентация магнитных моментов ионов железа (вдоль кристаллографической оси c) по мере приближения из объема к поверхности кристалла не меняется. Таким образом, в монокристаллах гексагональных ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, имеющих ферромагнитную структуру, в пределах точности эксперимента, составляющей ~ 10 нм, не обнаружен «переходный» поверхностный слой, магнитная структура которого отличается от структуры объема кристалла, существующий в антиферромагнетиках со слабым ферромагнетизмом и имеющий толщину несколько сот нм.

1. ВВЕДЕНИЕ

С начала 70-х годов наблюдается все возрастающий интерес исследователей к магнитным свойствам поверхности кристаллов. С научной точки зрения изучение свойств поверхности является важным, потому что для дальнейшего развития нового направления физики твердого тела, получившего название «поверхностный магнетизм», необходимо понимание взаимосвязей свойств и явлений на поверхности со свойствами и явлениями, наблюдаемыми в объеме кристалла. С прикладной точки зрения исследования свойств поверхности приобретают важное значение в связи с тем, что создание перспективных устройств микроэлектроники возможно только на основе сверхтонких пленок и порошков. Тонкие порошки также широко используются как носители магнитной памяти, катализаторы и в магнитных жидкостях. Понимание причин изменения намагниченности и коэрцитивной силы тонких порошков позволит определить методы создания новых магнитных материалов — носителей информации с высокой и сверхвысокой плотностью записи. Многие исследователи указывают, что свойства поверхности

*E-Mail: KAMZIN@DIR.SHUV.IOFFE.RSSI.RU

являются определяющими при формировании свойств тонких пленок и порошков в связи с существенным увеличением ее удельного веса в таких материалах. Таким образом, изучение свойств поверхности, природы формирования кристаллической и магнитной структур поверхностного слоя кристаллов является актуальным.

Начало исследованиям свойств поверхности было положено работой Нееля в 1954 г. [1], в которой он предположил существование поверхностной анизотропии на том основании, что ионы, расположенные на поверхности, имеют меньшее количество обменных связей, чем ионы, занимающие положения в объеме кристалла. В последующих работах по изучению свойств поверхности [2, 3] теоретически была показана возможность существования намагниченности на поверхности магнетиков при температурах выше точек Кюри или Нееля. В дальнейшем аналогичный результат был получен при использовании различных теоретических подходов для изучения роли поверхности [4].

Впервые для интерпретации экспериментальных результатов авторами работ, исследующих γ - Fe_2O_3 [5] и γ - Fe_3O_4 [6], была привлечена концепция влияния поверхности для объяснения того факта, что намагниченность насыщения тонких порошков меньше, чем у макроскопических образцов. Вот уже четверть века этот экспериментальный факт привлекает пристальное внимание исследователей. Для объяснения его были использованы различные модели. Авторы [5] предположили, что на гранях кристаллитов существует немагнитный (магнитомертвый) поверхностный слой. Толщина такого слоя по оценкам авторов [5] составляет $\sim 6 \text{ \AA}$.

Широкое использование тонких порошков и пленок для изучения свойств поверхности было обусловлено отсутствием экспериментальных методов, позволяющих различить сигналы от тонкого поверхностного слоя и от объема кристалла. В случае тонких порошков, как известно, чем меньше объем кристаллита, тем больше становится удельный вес его поверхности. Кроме того, например, в мессбауэровской спектроскопии можно усилить или ослабить сигнал от поверхностного слоя обогащением его изотопом Fe-57 или Fe-56.

На основании данных мессбауэровских исследований тонкого порошка γ - Fe_2O_3 в [7] был сделан вывод, что причиной понижения намагниченности насыщения порошка является изменение магнитной структуры поверхности кристаллитов. Для объяснения экспериментальных данных, полученных при исследованиях тонких порошков γ - Fe_2O_3 [8, 9], CrFe_2O_4 [10], NiFe_2O_4 [11], CrO_2 [12], $\text{Y}_3\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Dy}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{19}$ [13], $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [14] была использована «оболочечная» модель, описывающая магнитные свойства частицы, а именно, ее внешней оболочки и внутренней части [15]. Магнитная структура внутренней части аналогична или, возможно, полностью идентична структуре объемного кристалла, тогда как магнитные моменты во внешней оболочке (т. е. на поверхности) расположены неколлинеарно [14, 15].

Однако ряд других исследователей не объясняют полученные экспериментальные данные с точки зрения «оболочечной» модели. Так, в [16] было предположено, что неколлинеарность спинов в частицах γ - Fe_2O_3 имеет место не только на поверхности. Авторы работы [17] полагают, что для преодоления объемной анизотропии и полного упорядочения магнитных моментов коллинеарно направлению внешнего магнитного поля необходимо прикладывать существенно большие внешние магнитные поля, чем были использованы для доказательства «оболочечной» модели. Исследования поведения магнитных моментов в текстурированных образцах γ - Fe_2O_3 в сильных магнитных полях [18] показали, что причиной неполного упорядочения магнитных моментов в частице не может быть большая объемная магнитная анизотропия, как это было предполо-

жено в [17]. Полученные для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ экспериментальные данные [18] были объяснены неколлинеарностью упорядочения спинов.

Экспериментальные данные, полученные для частиц CoFe_2O_4 с использованием рассеянных поляризованных нейтронов, были объяснены существованием в частице магнитоупорядоченного объема и магнитонеупорядоченной оболочки [19]. На поверхности частиц NiFe_2O_4 , как полагают в [20], также имеется поверхностный слой с угловым упорядочением спинов с множеством стабильных конфигураций, одна из которых выделяется охлаждением в поле, и при температурах ниже 50 К этот слой превращается в спин-стекольную фазу.

Таким образом, вопрос о существовании на поверхности ферромагнитных кристаллитов тонкого слоя, имеющего магнитные свойства, отличные от наблюдаемых в объеме, остается открытым. Кроме того, исследования свойств поверхности на примере таких объектов, как тонкие порошки, достаточно сложны, потому что ряд причин, таких как неоднородность ансамбля частиц по размерам, суперпарамагнитные явления, сильная зависимость от технологии приготовления и т. д., значительно усложняют интерпретацию экспериментальных данных. Для понимания природы явлений на поверхности и их взаимосвязей с объемными явлениями необходимо исследовать свойства поверхностных слоев макроскопических кристаллов.

Впервые экспериментальные исследования свойств поверхности макроскопических кристаллов были проведены Кринчиком с соавторами в 1972 г. (см. [21]), показавшими, что наблюдение поверхностной анизотропии, предсказанной в [1], возможно в случае антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом с магнитной анизотропией типа легкая плоскость. Связано это с тем, что в таких магнетиках (по сравнению с ферромагнетиками) энергия размагничивающего поля невелика из-за малости результирующего магнитного момента и практически отсутствует магнитная анизотропия в базисной плоскости. Последнее обстоятельство приводит к возрастанию роли поверхностной анизотропии в слабоферромагнитных кристаллах. Именно такая ситуация позволила наблюдать поверхностный магнетизм в гематите [21, 22]. На основании полученных данных в [22] было сделано предположение, что на поверхности гематита существует «переходный» (по терминологии авторов [22]) слой, в пределах которого происходит плавное изменение ориентации магнитных моментов от направления в объеме до направления на поверхности. С использованием построенной в [22] феноменологической теории была рассчитана толщина переходного слоя, которая в случае гематита составила несколько нм [22]. Следует отметить, что при месбауэровских исследованиях тонкого порошка гематита также был обнаружен тонкий поверхностный слой, ориентация магнитных моментов в котором отличается от направления магнитных моментов, расположенных в объеме кристаллитов [23].

Переходный слой был обнаружен на поверхности макроскопических кристаллов FeVO_3 [24, 25], ErFeO_3 [26] и TbFeO_3 [27], которые так же, как гематит, являются антиферромагнетиками со слабым ферромагнетизмом. В [24] на основании экспериментальных данных установили, что в FeVO_3 толщина поверхностного слоя, свойства которого отличаются от объемных, составляет ~ 500 нм, т. е. в десятки раз больше, чем расчетная величина для гематита [22]. Магнитооптические исследования поверхностного слоя в FeVO_3 [25] и анализ экспериментальных данных с применением теории поверхностного магнетизма, развитой в [22], показали, что толщина «переходного» слоя в случае FeVO_3 также составляет ~ 500 нм.

Прямые экспериментальные данные о существовании на поверхности макроско-

пического кристалла переходного слоя были представлены в работе [28]. Эти результаты были получены с использованием нового метода одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС), впервые предложенного в [29] и описанного в [30]. Метод ОГРЭМС позволяет извлекать информацию из поверхностного слоя и объема кристалла одновременно.

Методом ОГРЭМС были исследованы свойства поверхности и объема массивного антиферромагнитного кристалла Fe_3VO_6 , обладающего слабым ферромагнетизмом и принадлежащего, как и FeVO_3 , к семейству боратов. В результате было экспериментально показано, что на поверхности Fe_3VO_6 существует переходный слой, в котором ориентация магнитных моментов ионов железа отличается от ориентации магнитных моментов ионов железа, занимающих положения в объеме образца [28]. Послойными исследованиями было установлено, что толщина «переходного» слоя составляет ~ 400 нм. По мере приближения к поверхности кристалла угол отклонения магнитных моментов ионов железа от ориентации их в объеме (нижняя граница «переходного» слоя) плавно возрастает до величины угла, соответствующего ориентации моментов ионов, расположенных на поверхности кристалла (верхняя граница «переходного» слоя) [28].

Таким образом, существование у антиферромагнитных кристаллов со слабым ферромагнетизмом поверхностного слоя, магнитная структура которого отличается от структуры объема (названного в [21, 22] «переходным» слоем), убедительно доказано. В настоящей работе нами была поставлена задача исследовать свойства поверхностного слоя ферромагнитных кристаллов на примере гексагональных ферритов типа М.

2. МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Широкому применению мессбауэровской спектроскопии для изучения магнитных свойств веществ способствует тот факт, что ион железа, используемый в подавляющем большинстве мессбауэровских исследований, содержится практически во всех магнитных веществах. Мессбауэровская спектроскопия является методом, обеспечивающим прямую информацию о магнитной структуре кристалла. Дело в том, что магнитный момент (M) иона железа всегда ориентирован антипараллельно эффективному магнитному полю на ядре (H_{eff}), направление которого, как это будет описано ниже, легко рассчитывается из соотношения интенсивностей линий мессбауэровского спектра.

Расположение подуровней сверхтонкой структуры определяется отношением энергий магнитного и электрического взаимодействий, симметрией градиента электрического поля и, в общем случае, направлением внутреннего магнитного поля относительно осей тензора этого градиента [31]. Для упрощения допустим, что энергия электрического взаимодействия в кристалле ничтожно мала и уровни расщепляются за счет энергии магнитного сверхтонкого взаимодействия. В мессбауэровском спектре тонкого поглотителя интенсивности компонент зеемановского секстиплета $A_1 : A_2 : A_3 : A_4 : A_5 : A_6$ зависят от угла (θ) между направлением распространения волнового вектора γ -квантов и ориентацией эффективного магнитного поля H_{eff} на ядре иона железа (или магнитным моментом иона железа) следующим образом:

$$3(1 + \cos^2 \theta) : 4 \sin^2 \theta : (1 + \cos^2 \theta) : (1 + \cos^2 \theta) : 4 \sin^2 \theta : 4(1 + \cos^2 \theta). \quad (1)$$

Таким образом, из мессбауэровского спектра монокристалла, используя формулу, связывающую интенсивность второй или пятой ($A_{2,5}$) линий зеемановского секстипле-

та, 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 найти угол θ , определяющий ориентацию магнитных моментов относительно пучка γ -квантов:

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

Если угол θ меняется по образцу, то по формулам (2) и (3) рассчитывается среднее значение $\langle \theta \rangle$. Таким образом, используя мессбауэровскую спектроскопию, 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 в [29] и описанный в [30]. Метод ОГРЭМС основан на том, что одновременно регистрируются мессбауэровские спектры на излучениях, имеющих различные длины пробега в веществе, а именно: γ -квантах, рентгеновском характеристическом излучении и конверсионных и оже-электронах, несущих информацию о свойствах объема, поверхностных слоев толщиной несколько мкм и толщиной ~ 300 нм массивного кристалла, соответственно. Энергия электрона, покинувшего образец, тем меньше, чем глубже находится атом, в котором этот электрон образовался. 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. Таким образом, в методе ОГРЭМС с помощью пропорционального детектора проводится послойный анализ свойств поверхностных слоев толщиной менее 300 нм [33].

Преимущества метода ОГРЭМС в том, что спектры, несущие информацию о свойствах поверхности и объема, во-первых, снимаются одновременно, при одних и тех же условиях, в которых находится образец, а во-вторых, спектральные данные, несущие информацию о поверхности и объеме можно сравнивать напрямую, потому что они выделяются с использованием одного и того же эффекта, а именно, эффекта Мессбауэра.

Метод ОГРЭМС был реализован в виде автоматизированной системы, блок-схема которой приведена на рис. 1. Перечисленные излучения, а именно, γ -кванты, рентгеновское излучение, а также конверсионные и оже-электроны регистрируются счетчиками соответственно Г, 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.

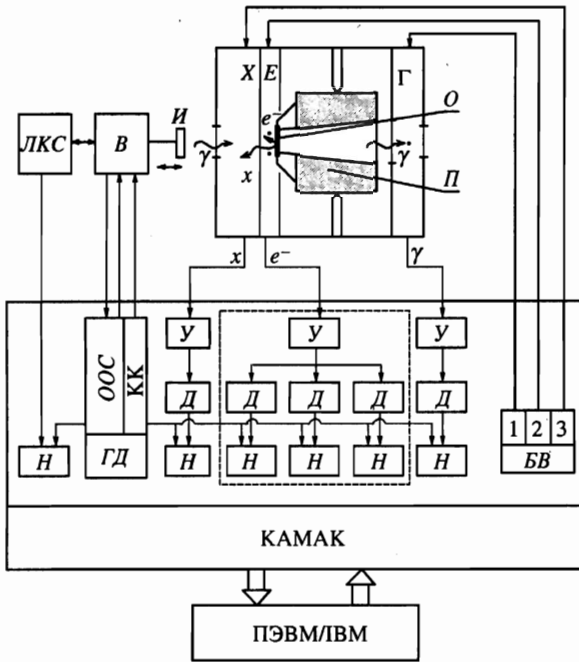


Рис. 1. Блок-схема автоматизированной системы для одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии. Г, X и E — детекторы γ -квантов, рентгеновского характеристического излучения и вторичных электронов, соответственно. И — источник γ -квантов, O — образец, П — нагреватель (печка), В — доплеровский модулятор (вибратор), 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

Исследования были проведены на монокристаллах ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. Эти соединения имеют несколько названий, а именно, гексагональные ферриты, ферриты типа *M* или ферриты со структурой магнетоплюмбита. Последнее название происходит от имени минерала $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, впервые описанного в [36]. Кристаллическую структуру этих соединений можно рассматривать как суперпозицию гексагональных и шпинельных блоков. Ионы железа распределяются по пяти неэквивалентным положениям и объемная намагниченность *M*-ферритов является векторной суммой намагниченностей пяти подрешеток. Гексагональная ось *c* является легкой осью намагничивания, следовательно, магнитокристаллическая анизотропия этих ферритов очень велика.

Для измерений были подготовлены образцы в виде пластинок толщиной ~ 110 мкм, в которых кристаллографическая ось *c* была направлена перпендикулярно плоскости пластинок. Такой срез был выбран потому, что при температурах ниже точки Кюри магнитные моменты ориентируются вдоль оси *c* и если направить пучок γ -квантов параллельно кристаллографической оси *c*, то на мессбауэровском спектре отсутствуют вторые и пятые линии зеемановского секстиплета, соответствующие переходам с $\Delta m = 0$ [37].

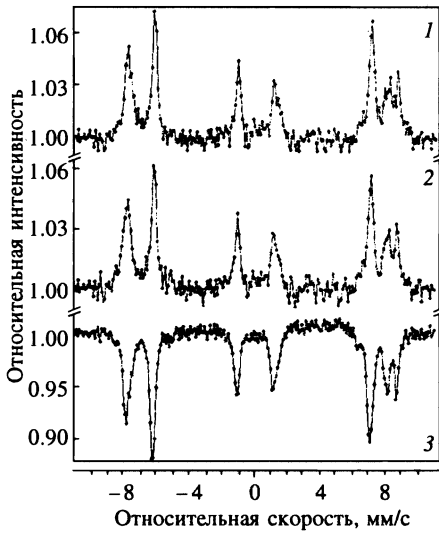


Рис. 2. Мессбауэровские спектры гексаферрита Sr-M, полученные при температуре 293 К с регистрацией γ -квантов (3), т. е. из объема кристалла, с регистрацией характеристического рентгеновского излучения из поверхностного слоя толщиной несколько мкм (2) и с регистрацией конверсионных и оже-электронов из поверхностного слоя от 0 до 200 нм (1). Кристаллографическая ось c направлена параллельно волновому вектору γ -квантов

Отклонение магнитных моментов от направления пучка γ -квантов приводит к появлению на спектре вторых и пятых линий секстиплета.

Для экспериментов были отобраны монокристаллы с естественной зеркальной гранью. Использовались также пластинки, подвергнутые химической полировке разными методами, а именно: а) кристаллы кипятились в ортофосфорной кислоте; б) выдерживались в ортофосфорной кислоте при температуре 120°C в течение минуты; в) несколько минут выдерживались в смеси кислот $H_3PO_4 + H_2SO_4$ (взятых в пропорции 1:1), нагретой до 90°C. Мессбауэровские спектры обрабатывались на ЭВМ, определялись интенсивности, ширины линий зеемановских секстиплетов и параметры сверхтонких взаимодействий.

Методом ОГРЭМС были получены экспериментальные спектры в области температур от 300 до 700 К при ориентации волнового вектора γ -квантов параллельно кристаллографической оси c . В качестве примера на рис. 2 приведены спектры, снятые на $SrFe_{12}O_{19}$ при комнатной температуре с регистрацией γ -квантов, рентгеновского излучения, а также конверсионных и оже-электронов, причем детектировались электроны, вылетающие из поверхностного слоя не тоньше 200 нм.

Мессбауэровские спектры, снятые с регистрацией γ -квантов, а также конверсионных и оже-электронов на $VaFe_{12}O_{19}$ при температуре 450 К и $PbFe_{12}O_{19}$ при температуре 473 К, приведены на рис. 3 и рис. 4. Однако на этих рисунках, в отличие от рис. 2, показаны спектры, полученные при детектировании электронов, возникших из поверхностных слоев не толще 100 нм (рис. 3 (2) и 4 (2)) и 40 нм (рис. 3 (1) и 4 (1)). Следует отметить, что спектры $SrFe_{12}O_{19}$, $VaFe_{12}O_{19}$ и $PbFe_{12}O_{19}$, полученные при регистрации γ -квантов (рис. 2 (3), 3 (3) и 4 (3)), аналогичны мессбауэровским спектрам, снятым при таких же экспериментальных условиях соответственно авторами [38–40]. Как видно из рисунков, спектральные линии хорошо разрешаются, и это позволило, используя формулу (3) соотношения интенсивностей первых и вторых (пятых и шестых) линий секстиплетов, с высокой точностью рассчитать углы θ , определяющие направление магнитных моментов относительно волнового вектора γ -излучения.

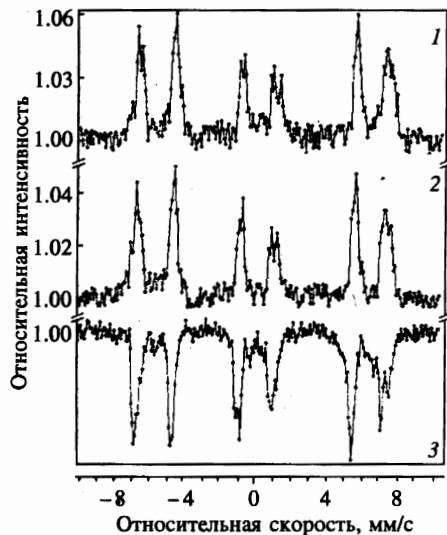
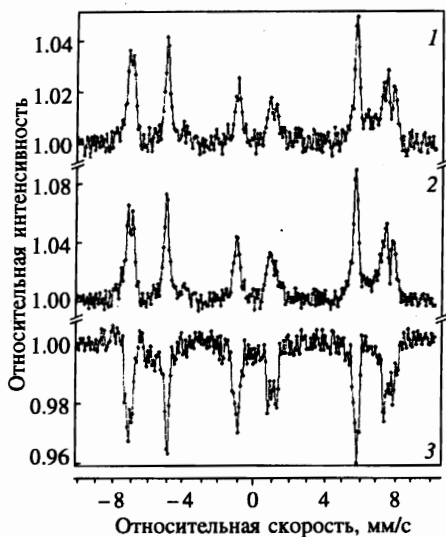


Рис. 3. Мессбауэровские спектры гексаферрита Ва-М, полученные при температуре 450 К с регистрацией γ -квантов (3), т.е. из объема кристалла, и с регистрацией конверсионных и оже-электронов из поверхностных слоев от 50 до 100 нм (2) и от 0 до 40 нм (1). Кристаллографическая ось c направлена параллельно волновому вектору γ -квантов

Рис. 4. Мессбауэровские спектры гексаферрита Рв-М, полученные при температуре 473 К с регистрацией γ -квантов (3), т.е. из объема кристалла, и с регистрацией конверсионных и оже-электронов из поверхностных слоев от 50 до 100 нм (2) и от 0 до 40 нм (1). Кристаллографическая ось c направлена параллельно волновому вектору γ -квантов

Данные обработки спектров, полученных при регистрации γ -квантов при ориентации кристаллографической оси c параллельно волновому вектору γ -излучения (рис. 2 (3), 3 (3) и 4 (3)), показали, что в зеemanовских секстиплетах каждого неэквивалентного положения интенсивности вторых и пятых линий, соответствующих переходам с $\Delta m = 0$, равны нулю. Это означает (см. формулу (3)), что угол θ равен нулю и, следовательно, магнитные моменты ионов железа, занимающих положения в объеме кристалла, коллинеарны волновому вектору γ -квантов и параллельны кристаллографической оси c .

Анализ спектров, снятых с регистрацией конверсионных и оже-электронов при ориентации кристаллографической оси c параллельно волновому вектору γ -излучения (рис. 2 (1), 3 (1, 2) и 4 (1, 2)), показал, что интенсивности вторых и пятых линий секстиплетов равны нулю. Это означает, что магнитные моменты ионов железа, занимающих положения в поверхностном слое толщиной ~ 200 нм (рис. 2), коллинеарны волновому вектору γ -квантов и кристаллографической оси c . Аналогичный результат получен и для ионов железа, расположенных в поверхностном слое толщиной 100 и 40 нм (рис. 3 и 4). Такая картина наблюдается до температуры 600 К, выше которой определение угла θ затруднено из-за плохого разрешения линий.

В качестве контрольных были поставлены следующие эксперименты. Исследуемая монокристаллическая пластинка устанавливалась так, чтобы кристаллографическая ось c была направлена под углом θ относительно волнового вектора γ -квантов. На рис. 5

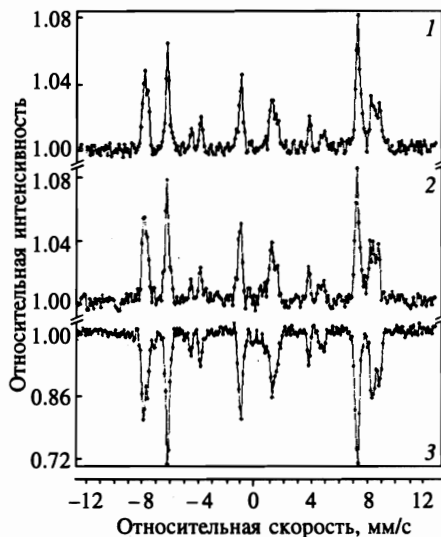


Рис. 5. Мессбауэровские спектры гексаферрита Ва-М, полученные при температуре 293 К с регистрацией γ -квантов (3), т.е. из объема кристалла, и с регистрацией конверсионных и оже-электронов из поверхностных слоев от 50 до 100 нм (2) и от 0 до 40 нм (1). Кристаллографическая ось c направлена под углом $\theta = 25^\circ$ относительно волнового вектора γ -квантов

показаны примеры мессбауэровских спектров, полученных при θ равном $25^\circ \pm 2^\circ$. Как видно из рис. 5, отклонение ориентации магнитных моментов от направления распространения γ -квантов приводит к тому, что на мессбауэровских спектрах, полученных как при регистрации γ -квантов, так и конверсионных и оже-электронов, появляются вторые и пятые линии зеемановских секстиплетов, соответствующие переходам с $\Delta m = 0$. Определенная по формуле (3) величина угла θ составляет 25° и совпадает с заданными условиями эксперимента.

С целью анализа экспериментальных данных было проведено моделирование мессбауэровских спектров в предположении, что на поверхности исследуемых гексаферритов существует поверхностный слой (который, по аналогии с антиферромагнетиками со слабым ферромагнетизмом [22], также назовем «переходным»), магнитная структура которого отличается от структуры объема. Допустим, что в пределах этого «переходного» слоя магнитные моменты плавно поворачиваются при приближении к поверхности кристалла на величину от 0 до 25° к нормали, определенную для антиферромагнитных кристаллов со слабым ферромагнетизмом [32]. Предположим, что толщина «переходного» слоя составляет 10 нм, а поворот магнитных моментов происходит от слоя к слою толщиной 2 нм, т.е. в пределах пяти слоев. Магнитная структура слоев, расположенных глубже «переходного», аналогична структуре объема кристалла. На рис. 6 показаны мессбауэровские спектры, построенные для слоя толщиной 40 нм в предположении существования описанного выше «переходного» слоя. На рис. 6 (1–5) показаны мессбауэровские спектры слоев толщиной 2 нм, в которых магнитные моменты отклонены от оси c на величины от 25° до 0° . Мессбауэровский спектр слоя, расположенного на глубине от 10 до 40 нм от поверхности модельного кристалла, показан на рис. 6 (6) и параллельность магнитных моментов кристаллографической оси c определяется отсутствием на спектре вторых и пятых линий зеемановского секстиплета. На рис. 6 (7) показан модельный мессбауэровский спектр поверхностного слоя толщиной 40 нм, полученный суммированием спектров (с соответствующими удельными коэффициентами), изображенных на рис. 6 (1–6). Как видно из рис. 6 (7), интенсивность второй и пятой линий,

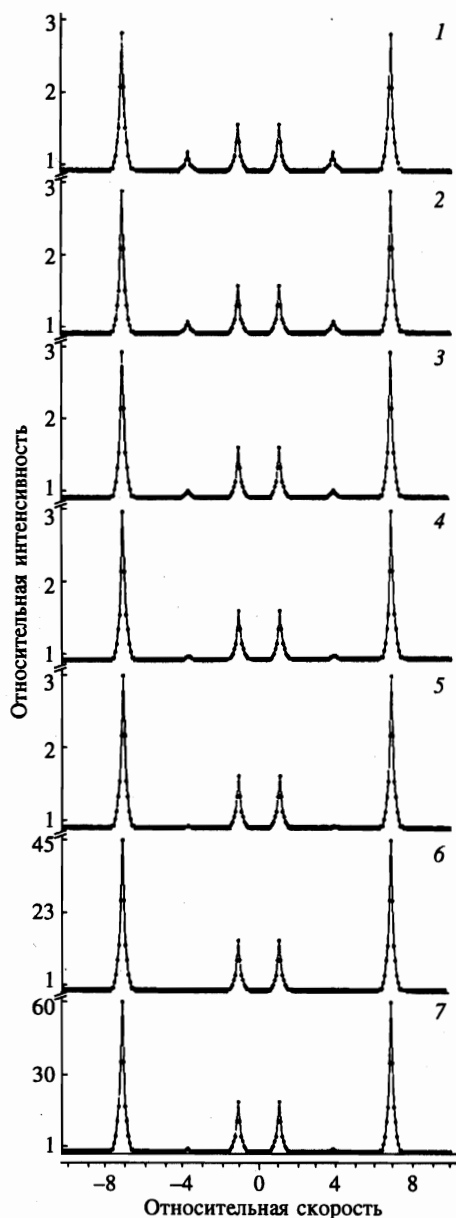


Рис. 6. Мессбауэровские модельные спектры для поверхностного слоя от 0 до 40 нм, с «переходным» слоем 10 нм: 1 — модельный спектр из слоя от 0 до 2 нм, угол отклонения магнитного момента от оси c $\theta = 25^\circ$; 2 — от 2 до 4 нм, $\theta = 20^\circ$; 3 — от 4 до 6 нм, $\theta = 15^\circ$; 4 — от 6 до 8 нм, $\theta = 10^\circ$; 5 — от 8 до 10 нм, $\theta = 5^\circ$; 6 — от 10 до 40 нм, $\theta = 0^\circ$; 7 — суммарный модельный спектр из всего слоя от 0 до 40 нм

соответствующих переходам с $\Delta m = 0$, практически равна нулю. Таким образом, анализ модельных спектров показал, что при использовании мессбауэровской спектроскопии для исследований поверхности на глубину ~ 40 нм точность метода недостаточна для обнаружения существования «переходного» слоя толщиной ~ 10 нм. Отсюда следует, что для определения наличия или отсутствия на поверхности гексаферритов Рb-М слоя, магнитная структура которого отличается от структуры объема, требуются методы, позволяющие проводить исследования поверхностного слоя не толще 20 нм.

Таким образом, экспериментально установлено, что в поверхностном слое толщиной ~ 40 нм макроскопических кристаллов гексагональных ферритов типа M , а именно, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, магнитные моменты ионов железа ориентированы так же, как в объеме кристалла, а именно, параллельно кристаллографической оси c . Следовательно, в пределах точности эксперимента, составляющей ~ 10 нм, в гексаферритах типа M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [41], $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) не обнаружен «переходный» поверхностный слой, существующий в антиферромагнитных кристаллах и имеющий толщину в несколько сотен нм [24, 25, 28].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-04069).

Литература

1. L. Neel, J. Phys. Radium. **15**, 225 (1954).
2. М. И. Каганов, А. М. Омелянчук, ЖЭТФ **61**, 1679 (1971).
3. D. L. Mills, Phys. Rev. **3**, 3887 (1971).
4. K. Binder, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Acad. Press., New York (1983), Vol. 3, p. 325.
5. A. E. Berkowitz, W. J. Schuele, and P. J. Flanders, J. Appl. Phys. **39**, 1261 (1968).
6. 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).
7. J. M. D. Coey, Phys. Rev. Lett. **27**, 1140 (1971).
8. A. H. Morrish, K. Haneda, and P. J. Schurer, J. de Physique, Colloque C6, **37**, C6-301 (1976).
9. P. M. de Bakker, E. DeGrave, R. E. Vandenberghe, and L. H. Bowen, Hyperfine Interactions **54**, 493 (1990).
10. A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, and C. E. van Buren, IEEE Trans. Magn. **MAG-16**, 184 (1980).
11. A. H. Morrish and K. Haneda, J. Appl. Phys. **52**, 2496 (1981).
12. K. Haneda, H. Kojima, A. H. Morrish, P. J. Picone, and K. Wakai, J. Appl. Phys. **53**, 2686 (1982).
13. A. H. Morrish and K. Haneda, IEEE Trans. Magn. **MAG-25**, 2597 (1989).
14. K. Haneda and A. H. Morrish, Nuclear Instruments & Methods in Phys. Res. **B 76**, 132 (1993).
15. K. Haneda, Canad. J. Phys. **65**, 1233 (1987).
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. Oxborrow, and S. Morup, J. Phys. Cond Matter. **6**, 3091 (1994).
19. D. Lin, A. C. Nunes, C. F. Majkrzak, A. E. Berkowitz, and M. B. Maple, J. Mag. Magn. Mat. **45**, 343 (1995).
20. R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff Jr., and S. Foner, submitted to J. Mag. Magn. Mat. (1996).
21. Г. С. Кринчик, А. П. Хребтов, А. А. Аскоченский, В. Е. Зубов, Письма в ЖЭТФ **17**, 466 (1973).
22. Г. С. Кринчик, В. Е. Зубов, ЖЭТФ **69**, 707 (1975).
23. A. M. van der Kraan, Phys. Stat. Sol. (a) **18**, 215 (1973).
24. В. Г. Лабушкин, В. В. Руденко, Э. Р. Саркисов, В. А. Саркисян, В. Н. Селезнев, Письма в ЖЭТФ **34**, 568 (1981).
25. В. Е. Зубов, Г. С. Кринчик, В. Н. Селезнев, М. Б. Стругацкий, ЖЭТФ **94**(10), 290 (1988); В. Е. Зубов, Г. С. Кринчик, В. Н. Селезнев, and М. В. Strugatsky, JMMM **86**, 105 (1990).
26. Е. А. Балькина, Е. А. Ганьшина, Г. С. Кринчик, ЖЭТФ **93**, 1879 (1987).
27. Е. А. Балькина, Е. А. Ганьшина, Г. С. Кринчик, ФТТ **30**, 570 (1988).
28. А. С. Камзин, Л. А. Григорьев, Письма в ЖЭТФ **57**, 543 (1993); А. С. Камзин, Л. А. Григорьев, ЖЭТФ **104**, 3489 (1993).

29. A. S. Kamzin, V. P. Rusakov, and L. A. Grigoriev, in *Proceed Phys. of Trans. Metals Int. Conf. USSR*, pt. II, p. 271 (1988).
30. А. С. Камзин, Л. А. Григорьев, Письма в ЖТФ **16**(16), 38 (1990).
31. *Химическое применение мессбауэровской спектроскопии*, 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. Kankleit, and B. Stahl, *Hyperfine Interactions* **69**, 819 (1991).
36. G. Amonoff, *Geof. Foren. Stockholm Forhandl.* **47**, 283 (1925).
37. Ш. Ш. Башкиров, А. Б. Либерман, В. И. Синявский, *Магнитная микроструктура ферритов*, Изд-во Казанского университета (1978).
38. А. М. Балбашов, В. А. Макаров, Е. Ф. Макаров, В. А. Повицкий, А. Я. Червоненкис, *Изв. АН СССР, Сер. физ.* **34**, 943 (1979).
39. Ch. Houpert, M. Nguyen, F. Studer, D. Groult, and M. Toulemonde, *Nucl. Instr. & Methods in Phys. Res. B* **34**, 228 (1988).
40. Z. Naba and D. Broz, *JMMM* **124**, 27 (1993).
41. А. С. Камзин, Л. П. Ольховик, В. Л. Розенбаум, Письма в ЖЭТФ **61**, 916 (1995).