

Поверхностный магнетизм Al-замещенных гексагональных ферритов типа Sr–M

© А.С. Камзин, Л.П. Ольховик*

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

* Харьковский государственный университет,
310077 Харьков, Украина

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

(Поступила в Редакцию 1 февраля 1999 г.)

Методом одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии исследована магнитная структура поверхностного слоя в прямом сравнении с магнитной структурой объема образца монокристаллов гексагональных ферритов типа Sr–M (химическая формула $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$). Обнаружено, что при небольшом разбавлении магнитной решетки гексагональных ферритов Sr–M диамагнитными ионами Al, а именно при $x = 1.8$ ($\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$) на поверхности кристаллов наблюдается макроскопический анизотропный слой толщиной ~ 300 nm, ориентация магнитных моментов ионов железа в котором отличается от направления моментов в объеме образца. Причиной возникновения неколлинеарной магнитной структуры в поверхностном слое кристаллов $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$ является дополнительное понижение энергии обменных взаимодействий за счет наличия такого "дефекта", как поверхность. Таким образом, в ферромагнитных кристаллах обнаружен анизотропный поверхностный слой, существование которого теоретически было предсказано Л. Неелем в 1954 г.

Исследования магнитных свойств поверхности или тонкого поверхностного слоя, изучение процессов на поверхности кристаллов при таких фундаментальных явлениях, как фазовые переходы, их отличий и взаимосвязей с наблюдаемыми в объеме кристалла имеют в настоящее время как научное, так и практическое значение.

Теоретическое описание поверхностного анизотропного слоя в ферромагнетиках было дано Л. Неелем в 1954 г. [1]. Однако впервые концепция влияния поверхности на свойства магнетиков была использована для объяснения экспериментальных данных значительно позже [2]. В дальнейшем для исследований свойств поверхности широко использовались тонкие порошки и пленки потому, что уменьшение объема кристаллита приводит к повышению удельного веса его поверхности. Другой причиной использования таких объектов было отсутствие экспериментальных методов, позволяющих различить сигналы от тонкого поверхностного слоя и объема образца при изучении макроскопических кристаллов.

В работе [3] впервые был обнаружен необычный экспериментальный факт: намагниченность насыщения тонкого порошка ниже намагниченности объемного кристалла, из которого изготовлен этот порошок. На основании данных мессбауэровских исследований в [4] предположили, что происходит это вследствие изменения магнитной структуры поверхности кристаллитов. Позже для объяснения магнитных свойств тонких порошков была предложена "оболочечная" модель [5,6], в которой предполагается, что магнитная структура внутренней части кристаллита аналогична или возможно полностью идентична структуре объемного кристалла, тогда

как в тонком поверхностном слое (т.е., по терминологии [6], в оболочке) магнитные моменты расположены неколлинеарно. Использование такой "оболочечной" модели позволяет объяснить экспериментальные данные, полученные на тонких порошках $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [5], $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [6,7], CrFe_2O_4 [8], CrO_2 [9], NiFe_2O_4 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Dy}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{12}$ [10], $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [11,12].

Однако для описания экспериментальных результатов применяется не только "оболочечная" модель. Например, в [13] предполагается наличие на поверхности частиц NiFe_2O_4 углового упорядочения спинов с множеством стабильных конфигураций, которое превращается при понижении температуры в состояние спинового стекла. На поверхности кристаллитов CoFe_2O_4 [14] и Fe_3O_4 [15] предполагается существование неупорядоченной оболочки. В [16] рассматривают неколлинеарное расположение спинов в частицах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ во всем объеме частицы, а не только на ее поверхности. В [17] полагают, 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, в [18] данные исследований текстурированных образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ объяснили неколлинеарностью упорядочения спинов и показали, что причиной неполного упорядочения магнитных моментов не может быть, как полагают в [17], большая объемная магнитная анизотропия.

Данные исследований с применением тонких порошков позволили сделать существенный шаг в понимании физики "поверхностного" магнетизма. Широкое использование мессбауэровской спектроскопии в исследованиях свойств поверхности на примере тонких пленок или

порошков объясняется возможностью в этом методе усиления (или ослабления) сигнала от поверхностного слоя обогащением этого слоя изотопом Fe-57 (или Fe-56). Однако неоднородность ансамбля частиц по размерам, суперпарамагнитные явления, сильная зависимость от технологии приготовления и т.д. значительно усложняют задачу изучения свойств поверхности на примере тонких порошков. Все перечисленные сложности устраняются при использовании макроскопических кристаллов.

Первые экспериментальные исследования поверхностной анизотропии на макроскопических кристаллах были проведены Г.С. Кринчиком с соавторами [19], предположившими, что роль поверхностной анизотропии возрастает в антиферромагнетиках, в которых энергия размагничивающего поля невелика (по сравнению с ферромагнетиками) и отсутствует магнитная анизотропия в базисной плоскости. Использование такой ситуации позволило впервые наблюдать [19] макроскопический поверхностный анизотропный слой в гематите — антиферромагнетике со слабым ферромагнетизмом. На основании экспериментальных данных в [19] предположили, что, во-первых, такой поверхностный слой является "переходным" между кристаллом и внешней средой и, во-вторых, в пределах этого "переходного" слоя ориентация магнитных моментов плавно меняется от направления, вдоль которого ориентированы моменты в объеме, до направления на поверхности. Позже анизотропный поверхностный слой был также обнаружен в макроскопических кристаллах FeVO_3 [20,21], ErFeO_3 и TbFeO_3 [22], которые, аналогично гематиту, обладают слабым ферромагнетизмом. Толщина "переходного" поверхностного слоя, экспериментально установленная для FeVO_3 [20,21], составляла ~ 500 nm.

Новые перспективы при изучении свойств поверхности макроскопических кристаллов предоставил метод одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС), впервые предложенный и описанный авторами в [23].

Методом ОГРЭМС было получено первое прямое экспериментальное подтверждение существования "переходного" поверхностного слоя толщиной ~ 400 nm [24] у макроскопических кристаллов Fe_2VO_6 — антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом. Послойными исследованиями, проведенными методом ОГРЭМС, было установлено [24], что по мере приближения к поверхности кристалла в пределах "переходного" слоя угол отклонения магнитных моментов ионов железа от ориентации их в объеме плавно возрастает. Исследования методом ОГРЭМС поверхности кристаллов $\text{Fe}_{3-x}\text{Ga}_x\text{VO}_6$ показали, что замещение всего лишь 9% ионов железа диамагнитными ионами галлия на порядок увеличивает толщину "переходного" поверхностного слоя [25].

При исследовании гексагональных ферритов типа M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) 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 исследовавшихся гексаферритах существует "переходный" поверхностный слой, то его толщина не может превышать единиц nm. По порядку величин это совпадает с данными теоретических расчетов Л. Нееля [1] и существенно меньше точности эксперимента, составляющей ~ 10 nm. Однако при небольшом диамагнитном замещении ионов железа диамагнитными ионами Sc в гексагональных ферритах типа $\text{Ba}-M$ (химическая формула $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$), как было показано в [27], образуется макроскопический поверхностный слой толщиной ~ 200 nm, магнитные моменты ионов железа в котором неколлинеарны моментам ионов, расположенных в объеме кристалла и ориентированных параллельно кристаллографической оси C . Таким образом, наличие у антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом макроскопического поверхностного слоя, магнитная структура которого отличается от структуры объема (названного в [19] "переходным" слоем), экспериментально обнаружено на примере различных кристаллов. В случае ферритов необходимо развитие исследований магнитных свойств поверхности.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований магнитной структуры поверхностного слоя в прямом сравнении со структурой объема макроскопических кристаллов гексагональных ферритов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (типа $\text{Sr}-M$), в которых часть ионов железа замещена диамагнитными ионами Al. Возможность существования макроскопического "переходного" поверхностного слоя в таких ферритах предполагалась в связи со следующими обстоятельствами. Замещение в Fe_3VO_5 лишь 9% ионов железа диамагнитными ионами Ga, как было показано в [25], на порядок увеличивает толщину "переходного" слоя вследствие ослабления межподрешеточных обменных связей не только за счет введенных диамагнитных ионов, но также из-за присутствия поверхности. Известно также [28–31], что замещение в гексаферритах типа M большей доли ионов железа диамагнитными ионами In, Sc, Ga или Al приводит к образованию в объеме кристаллов неколлинеарной магнитной структуры. Таким образом, можно предположить, что при замещении в ферритах типа M ионов железа диамагнитными ионами в такой концентрации, когда в объеме образца сохраняется коллинеарная магнитная структура, на поверхности макрокристаллов гексагональных ферритов может образоваться макроскопический поверхностный слой, магнитные моменты в котором упорядочены неколлинеарно ориентации моментов в объеме. Исследования были проведены на гексаферрите $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$. Выбор диамагнитных ионов Al был определен тем, что при небольших количествах ионов алюминия в соединении они распределяются статистически по всем неэквивалентным положениям магнитной решетки гексагонального феррита. Это отличает ионы Al от ионов Sc, располагающихся при небольших концентрациях в основном по $2b$ -позициям в кристаллах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ [27,31].

Количество ионов Al в исследуемом кристалле ($x = 1.8$) было выбрано по следующей причине. Коллинеарность магнитных моментов в кристаллах $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ наблюдается до $x \sim 3$ [28–31]. При $x > 3$ в объеме образца образуется неколлинеарная магнитная структура. Таким образом, величина $x = 1.8$ была выбрана так, чтобы быть уверенным в том, что в кристалле сохранена коллинеарная магнитная структура. Монокристаллы гексагонального феррита $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$, использованные для исследований, были синтезированы методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве NaFeO_2 . Химическая формула и принадлежность синтезированных соединений к гексагональным ферритам типа M были подтверждены рентгеновскими исследованиями, химическим анализом, а также структурой мессбауэровских спектров. Степень замещения ионов железа определялась также из зависимостей температуры Кюри от концентрации Al. Значения точек Кюри находились как из температурных зависимостей эффективных магнитных полей, так и по методу температурного сканирования при постоянной скорости движения источника гамма-квантов.

Для мессбауэровских измерений из синтезированных монокристаллов были вырезаны пластинки толщиной $\sim 80 \mu\text{m}$ и диаметром $\sim 8 \text{mm}$. Кристаллографическая ось C была ориентирована перпендикулярно плоскости среза. Особое внимание уделялось качеству поверхности подготовленных пластинок. Для исследований свойств поверхности были отобраны монокристаллы $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$ как с естественной зеркальной гранью, так и пластинки, вырезанные из массивных кристаллов и подвергнутые химической полировке травлением в течение одной минуты в ортофосфорной кислоте при температуре 90°C . В качестве контрольных образцов одновременно по вышеописанной технологии обработки поверхности были подготовлены пластинки незамещенного феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Для исследований магнитной структуры поверхностного слоя и объема кристаллов использовался метод ОГРЭМС. Метод ОГРЭМС основан на том, что одновременно регистрируются мессбауэровские спектры на излучениях, имеющих различные длины пробега в веществе, а именно гамма-квантах (ГК), рентгеновском характеристическом излучении (РХИ) и вторичных (конверсионных и Оже-) электронах (ВЭ), несущих информацию о свойствах объема, поверхностных слоев толщиной несколько μm и толщиной 300nm массивного кристалла соответственно. Энергия электрона, покинувшего образец, тем меньше, чем глубже находится атом, в котором этот электрон образовался, поэтому в методе ОГРЭМС для изучения свойств поверхностных слоев толщиной менее 300nm проводится селекция ВЭ по энергиям [32].

Методом ОГРЭМС были получены экспериментальные спектры в области температур от 300 до 700K . На рис. 1 приведены примеры спектров $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$, снятые при комнатной температуре с регистрацией ГК и ВЭ

в случае ориентации волнового вектора гамма-квантов параллельно кристаллографической оси C . Мессбауэровские спектры, полученные при детектировании рентгеновского излучения, несущие информацию из слоя толщиной несколько μm , были аналогичны спектрам, снятым при регистрации гамма-квантов. Поэтому спектры, полученные при регистрации рентгеновских квантов, в данной работе не приводятся с целью упрощения восприятия рисунков. Как видно из рис. 1, резонансные линии хорошо разрешаются, что позволило с высокой точностью провести математическую обработку мессбауэровских спектров и рассчитать как параметры сверхтонких взаимодействий, так и определить ориентацию магнитных моментов в кристалле.

В мессбауэровской спектроскопии из соотношения интенсивностей первых и вторых (а также пятых и шестых) линий зеемановских секстиплетов, используя формулу (см. например, [31])

$$\begin{aligned} \Theta &= \arccos \left(\frac{4A_{1.6} - 3A_{2.5}}{4A_{1.6} + 3A_{2.5}} \right)^{1/2} \\ &= \arcsin \left(\frac{(3/2)A_{2.5}/A_{1.6}}{1 + (3/4)A_{2.5}/A_{1.6}} \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (1)$$

можно рассчитать угол Θ , определяющий ориентацию магнитных моментов в кристалле относительно волнового вектора γ -излучения.

Как видно из рис. 1, *a*, мессбауэровский спектр $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{19}$, полученный при регистрации ГК, аналогичен спектру незамещенного феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (см., например, рис. 2, *a*), следовательно, при введении ионов Al не наблюдается образования новой подрешетки, как это происходит в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ при замещении ионов железа ионами Sc [27,30,31]. Данные обработки гамма-резонансных спектров (рис. 1, *a*) 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 Θ равен нулю и, следовательно, магнитные моменты ионов железа, занимающих положения в объеме кристалла, коллинеарны волновому вектору гамма-квантов и параллельны кристаллографической оси C . Такая картина наблюдается во всем исследуемом интервале температур и хорошо согласуется с опубликованными данными исследований объемных свойств этих кристаллов (см., например, [31] и ссылки там).

На спектрах, снятых с регистрацией ВЭ (рис. 1, *b*), видно, что на участках спектров, соответствующих скоростям от -4 до -5 и от $+4$ до $+5 \text{mm/s}$, наблюдаются линии небольшой интенсивности, отсутствующие на спектрах, полученных при детектировании ГК (рис. 1, *a*). Обработка спектров на ЭВМ показала, что эти дополнительные линии являются вторыми и пятыми компонентами зеемановских секстиплетов и соответствуют переходам с $\Delta m = 0$. Это означает, что магнитные моменты ионов железа, занимающих положения в поверхностном

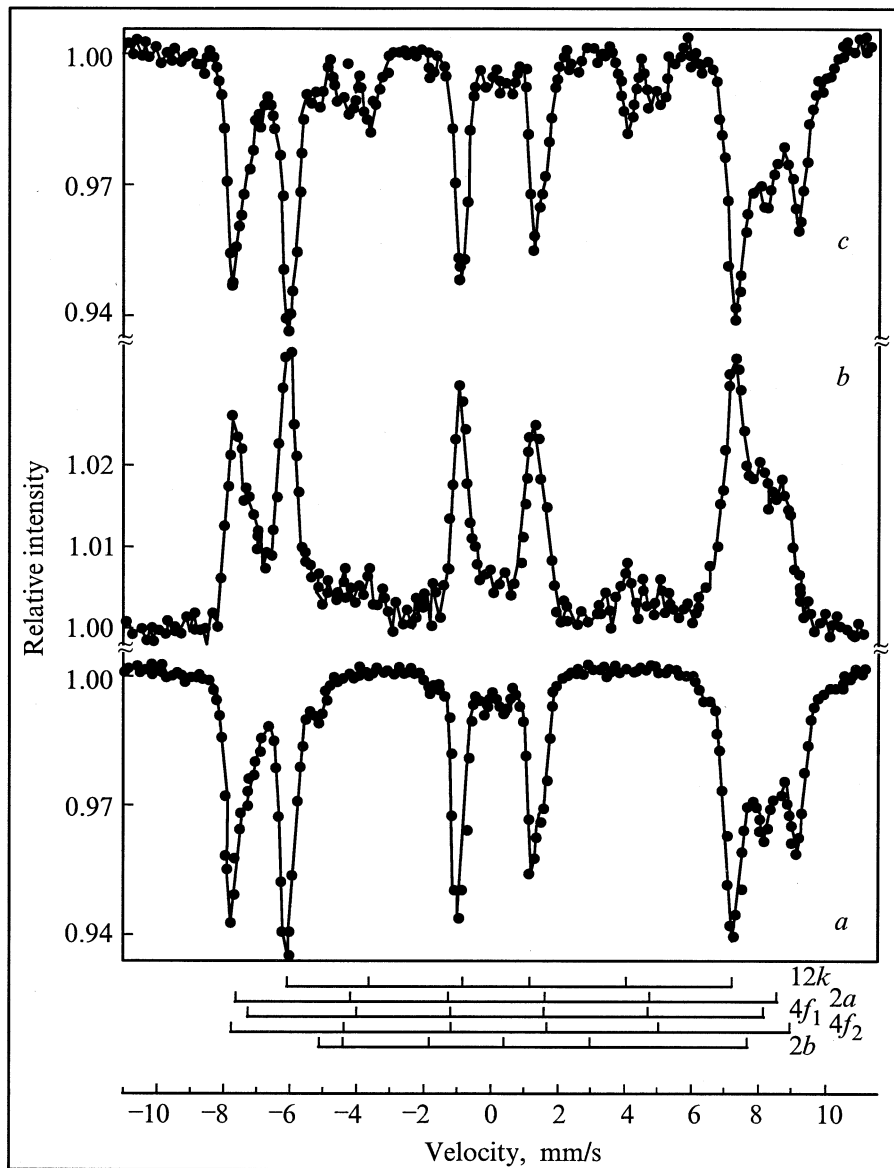


Рис. 1. Мессбауэровские спектры монокристаллов гексаферрита $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{18}$, снятые при комнатной температуре: *a* и *c* — с регистрацией гамма-квантов, несущих информацию из объема кристалла, *b* — с регистрацией вторичных электронов из поверхностного слоя от 0 до 200 нм. Для *a* и *b* — кристаллографическая ось *C* параллельна волновому вектору гамма-квантов, тогда как для *c* — кристаллографическая ось *C* ориентирована под углом 28° к волновому вектору гамма-квантов.

слое толщиной ~ 200 нм, отклонены от направления волнового вектора гамма-квантов и соответственно от кристаллографической оси *C* на некоторый угол Θ . Такая картина наблюдается до температуры ~ 550 К, выше которой анализ спектров затруднен из-за плохого разрешения линий. Угол отклонения магнитных моментов от направления волнового вектора гамма-квантов (Θ), рассчитанный по формуле (1), оказался равным $23 \pm 2^\circ$. Таким образом, магнитные моменты ионов железа, находящихся в поверхностном слое толщиной ~ 200 нм, неколлинеарны как кристаллографической оси *C*, вдоль которой направлен волновой вектор гамма-квантов, так и ориентации магнитных моментов в объеме кристалла.

Для проверки правильности расчетов, полученных из экспериментальных данных, показанных на рис. 1, *a* и *b*, были сняты мессбауэровские спектры на пластинках, наклоненных так, чтобы кристаллографическая ось *C* образовала некоторый угол α с волновым вектором гамма-излучения. На рис. 1, *c* показан пример такого спектра, полученного с регистрацией гамма-квантов при $\alpha = 28 \pm 2^\circ$. Как видно из рис. 1, *c*, отклонение магнитных моментов от направления распространения гамма-квантов приводит к появлению на участках скоростей от -4 до -5 мм/с и от $+4$ до $+5$ мм/с соответственно вторых и пятых линий зеемановских секстиплетов, принадлежащих переходам с $\Delta m = 0$.

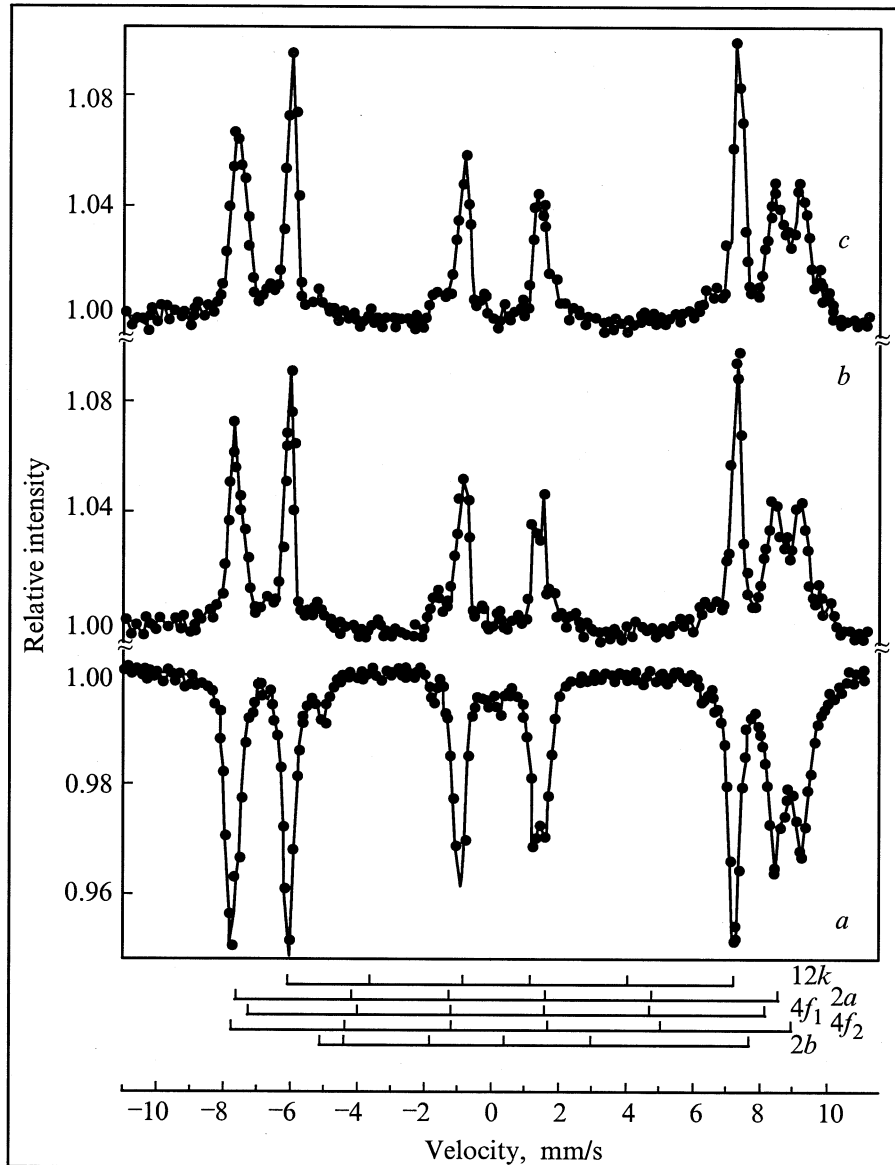


Рис. 2. Мессбауэровские спектры монокристалла $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученные при комнатной температуре: *a* — с регистрацией гамма-квантов, несущих информацию из объема кристалла, *b* и *c* — с регистрацией вторичных электронов из поверхностного слоя от 0 до ~ 200 нм и от 0 до ~ 50 нм соответственно. Кристаллографическая ось *C* параллельна волновому вектору гамма-квантов.

Следует отметить, что мессбауэровские спектры, снятые с образцов, наклоненных к пучку гамма-квантов, аналогичны спектрам, приведенным в работах [33,34]. При сравнении рис. 1, *b* и *c* видно хорошее совпадение по положениям на скоростной шкале вторых и пятых линий гамма-резонансных спектров, снятых при наклонном кристалле (рис. 1, *c*), со вторыми и пятыми линиями спектров, полученных при регистрации ВЭ (рис. 1, *b*). Рассчитанная из спектра ГК (рис. 1, *c*) по формуле (1) величина угла Θ составила $29 \pm 2^\circ$. Таким образом, в пределах ошибки установки угла наклона кристалла α получено хорошее совпадение расчетной величины Θ с заданным по условиям эксперимента значением α .

Проведенные эксперименты показали, что в кристалле $\text{SrFe}_{10.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{10}$ ориентация магнитных моментов ионов железа, находящихся в поверхностном слое толщиной ~ 200 нм, отличается от направления как кристаллографической оси *C*, так и спинов ионов железа, занимающих положения в объеме образца.

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 были сняты мессбауэровские спектры монокристаллов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, подготовленных одновременно с

Таблица 1. Распределение ионов Fe^{3+} по узлам элементарной ячейки, ориентация их спинов и величина эффекта Мессбауэра (площади под соответствующими линиями спектров) для гексаферритов $SrFe_{12}O_{19}$ и $SrAl_{1.8}Fe_{10.2}O_{19}$

Подрешетки	Распределение ионов Fe^{3+} по узлам элементарной ячейки и ориентация их спинов			Эффект Мессбауэра	
	число ионов	окружение	направление спинов	$SrFe_{12}O_{19}$	$SrAl_{1.8}Fe_{10.2}O_{19}$
				площадь, % (нормировка на 24)	площадь, % (нормировка на 20.4)
12k	12	Окта	Вверх	9.5 ± 0.4	9.1 ± 0.2
4f ₁	4	Тетра	Вниз	2.9 ± 0.5	3.2 ± 0.3
4f ₂	4	Окта	»	7.7 ± 0.7	4.8 ± 0.2
2a	2	Окта	Вверх	1.9 ± 0.9	1.7 ± 0.4
2b	2	Тригональная бипирамида	»	1.9 ± 0.6	1.5 ± 0.2

Таблица 2. Эффективные магнитные поля H_{eff} , изомерные сдвиги δ и квадрупольные расщепления ΔE для $SrAl_xFe_{12-x}O_{19}$ при комнатной температуре. (Изомерный сдвиг δ определен относительно α -Fe)

Подрешетки	H_{eff} , Oe		δ , mm/s		ΔE , mm/s	
	$[\gamma]$	$[e]$	$[\gamma]$	$[e]$	$[\gamma]$	$[e]$
$x = 0$						
12k	413 ± 1	415 ± 1	0.36 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.40 ± 0.02	0.40 ± 0.02
4f ₁	498 ± 1	497 ± 3	0.32 ± 0.01	0.31 ± 0.02	0.18 ± 0.02	0.20 ± 0.04
4f ₂	519 ± 2	529 ± 3	0.44 ± 0.01	0.42 ± 0.03	0.44 ± 0.02	0.43 ± 0.06
2a	510 ± 2	516 ± 7	0.31 ± 0.01	0.30 ± 0.06	0.18 ± 0.02	0.18 ± 0.12
2b	405 ± 4	400 ± 20	0.37 ± 0.02	0.34 ± 0.07	2.37 ± 0.04	2.25 ± 0.14
$x = 1.8$						
12k	415 ± 1	415 ± 1	0.36 ± 0.01	0.36 ± 0.01	0.42 ± 0.02	0.40 ± 0.02
4f ₁	482 ± 2	482 ± 2	0.29 ± 0.02	0.26 ± 0.04	0.18 ± 0.04	0.10 ± 0.08
4f ₂	518 ± 2	513 ± 2	0.44 ± 0.02	0.38 ± 0.02	0.40 ± 0.04	0.20 ± 0.04
2a	510 ± 2	—	0.31 ± 0.02	—	0.10 ± 0.04	—
2b	405 ± 4	—	0.29 ± 0.02	—	2.22 ± 0.04	—

исследованными образцами $SrFe_{10.2}Al_{1.8}O_{19}$ по той же технологии химической полировки. Экспериментальные мессбауэровские спектры, полученные на таких кристаллах $SrFe_{12}O_{19}$ при ориентации пластинки так, чтобы кристаллографическая ось C была параллельна волновому вектору гамма-квантов, приведены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что, во-первых, спектры, снятые с регистраций электронов не только из поверхностного слоя толщиной ~ 200 nm (рис. 2, *b*), но даже полученные из поверхностного слоя толщиной ~ 50 nm (рис. 2, *c*), полностью идентичны спектру, зарегистрированному при детектировании гамма-квантов (рис. 2, *a*); во-вторых, на участках скоростей от -4 до -5 mm/s и от $+4$ до $+5$ mm/s спектров $SrFe_{12}O_{19}$, снятых на ВЭ (рис. 1, *b* и *c*), отсутствуют какие-либо линии, наблюдаемые на спектре ВЭ кристаллов $SrFe_{10.2}Al_{1.8}O_{19}$ (рис. 1, *b*) при этих же величинах скоростей.

Таким образом, эти эксперименты убедительно доказывают, что, во-первых, использованная нами технология подготовки поверхности образцов не приводит к каким-либо изменениям магнитной структуры поверхностного слоя; во-вторых, на поверхности кристаллов $SrFe_{10.2}Al_{1.8}O_{19}$ существует поверхностный слой, ори-

ентация магнитных моментов в котором отличается от направления моментов в объеме образца. Рассмотрим причины, приводящие к образованию такого поверхностного слоя. Основное ориентирующее влияние на направление магнитных моментов отдельных подрешеток оказывают (см., например, [31] и ссылки там) обменные взаимодействия в гексагональном блоке R между $Fe(2b)$ -O- $Fe(4f_2)$ и $Fe(4f_2)$ -O- $Fe(12k)$. Углы связи между ними достаточно велики ~ 140 и 130° , а расстояние Fe-O составляет ~ 1.8 и 1.95 Å соответственно. Этим взаимодействиям отвечают наибольшие значения обменных интегралов. Поскольку взаимодействие $Fe(2b)$ -O- $Fe(4f_2)$ -O- $Fe(12k)$ несколько сильнее и цепочка состоит из двух обменных связей, то спины ионов $Fe(2b)$ и $Fe(12k)$ ориентируются антипараллельно спину 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 2.3 и 1.87 Å соответственно. В шпинельном блоке взаимодействие осуществляется обычным образом, так что реализуется взаимная ориентация магнитных моментов, указанная в табл. 1.

Исследования гексагональных ферритов типа M [28–31] показали, что при замещении ионов железа в таких ферритах диамагнитными ионами Al происходят изменения обменного взаимодействия даже при относительно небольшом количестве ионов Al . При содержании ионов Al $x > 3$ появляется неколлинеарная магнитная структура [28–31].

В табл. 1 приведены вероятности резонансного поглощения (или вероятность эффекта Мессбауэра), рассчитанные из экспериментальных мессбауэровских спектров по площадям под спектральными линиями. Параметры сверхтонких взаимодействий, определенные из спектров $SrFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{10.2}Al_{1.8}O_{19}$, представлены в табл. 2. Величины, показанные в таблицах, хорошо совпадают с данными для аналогичных ферритов, опубликованными в литературе [28–31, 33–37]. Сравнение параметров сверхтонких взаимодействий для $SrFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{10.2}Al_{1.8}O_{19}$ показывает несущественность изменения их при таком ($x = 1.8$) замещении ионов железа ионами Al . Также нельзя утверждать, что ионы Al занимают предпочтительно определенные подрешетки в структуре феррита потому, что изменения интенсивностей линий находятся в пределах точности их определения (см. табл. 1) при расчетах плохо разрешенных секстиплетов. Локализация ионов Al во всех позициях приводит к понижению температуры Кюри (T_C) на 50 – 60° на один замещающий диамагнитный ион Al (т.е. при $\delta x = 1$), тогда как, например, в случае введения ионов Sc , занимающих предпочтительно $2b$ -позиции, значение T_C понижается на 160 – 170° для $\delta x = 1$. Из экспериментальных данных были найдены значения температур Кюри. Для феррита $SrFe_{10.2}Al_{1.8}O_{19}$ полученная нами величина T_C равна 647 К, что хорошо согласуется с данными других авторов [37].

Суммируя вышеизложенное, можно утверждать, что в выбранных нами кристаллах $SrFe_{10.2}Al_{1.8}O_{19}$ диамагнитные ионы Al замещают ионы железа и, обрывая магнитные связи, способствуют образованию неколлинеарной магнитной структуры. Однако содержание ионов Al при $x = 1.8$ далеко недостаточно для нарушения коллинеарности в объеме. В поверхностном слое исследуемых кристаллов энергия обменных взаимодействий понижается не только за счет диамагнитных ионов, но также имеет место дополнительное понижение энергии обменных взаимодействий $SrFe_{10.2}Al_{1.8}O_{19}$ из-за присутствия поверхности. Так, например, в [26] было показано, что замещение всего лишь 9% ионов железа в Fe_3VO_6 диамагнитными ионами Ga на порядок увеличивает толщину "переходного" поверхностного слоя. Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что причиной возникновения неколлинеарной магнитной структуры в поверхностном слое кристаллов $SrFe_{10.2}Al_{1.8}O_{19}$ является дополнительное понижение энергии обменных взаимодействий за счет присутствия такого "дефекта", как поверхность.

Таким образом, экспериментально обнаружено, что в гексагональных ферритах типа $Sr-M$ при небольшом диа-

магнитном замещении на поверхности возникает тонкий слой, направление магнитных моментов ионов железа в котором неколлинеарно кристаллографической оси C , тогда как магнитные моменты ионов, расположенных в объеме кристалла, ориентированы параллельно оси C . Толщина этого слоя составляет ~ 200 nm. Следовательно, впервые в ферритах $Sr-M$ обнаружен анизотропный поверхностный слой, существование которого было теоретически предсказано Л. Неелем в 1954 г. [1].

Авторы выражают благодарность В.Л. Розенбауму за помощь в проведении измерений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-02-10038 и 98-02-18279).

Список литературы

- [1] L. Neel. *J. Phys. Radium*. **15**, 225 (1954).
- [2] L. Liebermann, D.R. Fridkin, H.B. Shore. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 539 (1969); L. Liebermann, J. Clinton, D.M. Edwards, J. Mathon. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 232 (1970).
- [3] A.E. Berkowitz, W.J. Schuele, 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, P.J. Schurer. *J. de Physique* **C6**, 37, 301 (1976).
- [7] P.M. de Bakker, E. DeGrave, R.E. Vandenberghe, L.H. Bowen. *Hyperfine Interactions* **54**, 493 (1990).
- [8] A.E. Berkowitz, J.A. Lahut, C.E. van Buren. *IEEE Trans. Magn.* **16**, 184 (1980).
- [9] K. Haneda, H. Kojima, A.H. Morrish, P.J. Picone, K. Wakai. *J. Appl. Phys.* **53**, 2686 (1982).
- [10] A.H. Morrish, K. Haneda. *IEEE Trans. Magn.* **25**, 297 (1989); *J. Appl. Phys.* **52**, 2496 (1981).
- [11] K. Haneda, A.H. Morrish. *Nuclear Instruments & Methods in Phys. Res.* **B76**, 132 (1993).
- [12] K. Haneda. *Canad. J. Phys.* **65**, 1233 (1987).
- [13] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff, jr., S. Foner. *J. Appl. Phys.* **81**, 5552 (1997).
- [14] D. Lin, A.C. Nunes, C.F. Majkrzak, A.E. Berkowitz, M.B. Maple. *J. Mag. Magn. Mat.* **45**, 343 (1995).
- [15] S.S. Parkin, R. Sigsbee, R. Felici, G.P. Felsher. *J. Appl. Phys.* **57**, 1371 (1985).
- [16] F.T. Parker, M.W. Foster, D. Margulis, A.E. Berkowitz. *Phys. Rev.* **B47**, 7885 (1993).
- [17] Q.A. Pankhurst, P.J. Pollard. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 325 (1991).
- [18] P.V. Hendriksen, S. Linderoth, C.A. Oxborrow, 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, Э.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); V.E. Zubov, G.S. Krinchik, V.N. Seleznev, M.B. 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, L.A. Grigoriev. Physics of Transition Metals. International Conf. USSR. Proceed. pt. II, p. 271 (1988); А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖТФ **16**, 6, 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 **37**, 67 (1995).
- [26] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. Письма в ЖЭТФ **61**, 11, 916 (1995); ЖМММ **161**, 139 (1996); ЖЭТФ **111**, 1426 (1997).
- [27] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. ФТТ **41**, 3, 483 (1999).
- [28] G. Albanese, J. de Physique (Paris) C1, 38, 85 (1977); ЖМММ **147**, 421 (1995).
- [29] G. Albanese, G. Asti, P. Batti. Nuovo Cimento. Ser. X **58**, 480 (1968); **58**, 467 (1968).
- [30] V. Florescu, D. Barb, M. Morariu, D. Tarina. Rev. Roum. Phys. **19**, 249 (1974).
- [31] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.И. Синявский. Магнитная микроструктура ферритов. Изд-во Казан. ун-та (1978). 181 с.
- [32] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖТФ **19**, 8, 50 (1993).
- [33] G. Albanese, A. Deriu, D. Cabrini. Hyperfine Interactions **70**, 1087 (1992).
- [34] J. Fontcuberta, X. Obrados. J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 2335 (1988).
- [35] R.H. Fogel, V.J. Evans. J. Appl. Phys. **49**, 1570 (1978).
- [36] V.J. Evans, F. Granjean, A.P. Lilot, R.H. Vogel, A. Gerard. ЖМММ **67**, 123 (1987).
- [37] D.R. Taft. J. Appl. Phys. 35, pt 2, 776 (1964); G. Albanese, M. Carbnicchio, A. Deriu. Phys. Stat. Sol. (a) **23**, 351 (1974); Nuovo Cimento **15B**, 147 (1973).