

## Влияние поверхности на эффективные магнитные поля в монокристаллах $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeVO<sub>3</sub>

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

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

\* Отдел материаловедения, Технический университет,  
64287 Дармштадт, Германия

\*\* Институт ядерной физики, Технический университет,  
64289 Дармштадт, Германия

(Поступила в Редакцию 17 января 2000 г.)

В окончательной редакции 24 февраля 2000 г.)

Впервые проведены измерения эффективных магнитных полей в зависимости от глубины расположения ионов железа в поверхностном слое монокристаллов  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeVO<sub>3</sub>. Был использован метод селективной по глубине конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии. Из анализа экспериментальных спектров установлено, что магнитные свойства поверхности кристалла плавно меняются от объемных к поверхностным в пределах слоя толщиной  $\sim 100$  nm. Свойства слоев, расположенных глубже  $\sim 100$  nm от поверхности, аналогичны свойствам объема кристалла и спектры состоят из узких линий. При приближении к поверхности кристалла ширины спектральных линий плавно увеличиваются. Спектры из поверхностного слоя толщиной  $\sim 10$  nm состоят из широких линий, указывающих на широкое распределение эффективных магнитных полей. Расчеты показали, что при среднем значении  $H_{\text{eff}} = 32.2(4)$  Т ширина распределения полей в этом слое составляет  $\delta = 2.1(3)$  Т. Экспериментально установлено, что при комнатной температуре (291 К) эффективные магнитные поля плавно понижаются по мере приближения к поверхности кристаллов. Величины эффективных полей в поверхностном слое толщиной 2.4(9) nm кристаллов  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 0.7(2)% меньше полей на ядрах ионов, расположенных в объеме образцов. В случае FeVO<sub>3</sub> эффективные поля понижаются на 1.2(3)% в поверхностном слое толщиной 4.9(9) nm.

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

Создание новых экспериментальных методов, позволяющих исследовать свойства тонких поверхностных слоев и провести сравнение результатов исследований с выводами современных теоретических методов описания магнетизма поверхности, явилось причиной интенсивного роста числа работ, посвященных изучению магнитных свойств поверхности.

Важным параметром, характеризующим магнитные свойства поверхности, является величина магнитного момента как в основном состоянии (при  $T = 0$  К), так и при ненулевых значениях 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, расположенном на глубине четырех монослоев от поверхности [1].

Из результатов экспериментальных исследований следует отметить данные, полученные методом мессбауэровской спектроскопии (МС). Широкое использование МС для изучения магнитных свойств как объема, так и поверхности обусловлено тем, что она позволяет проводить исследования на микроскопическом или локальном уровне, так как эффективное магнитное поле на ядрах ионов железа ( $H_{\text{eff}}$ ), измеряемое методом МС прямо связано с локальным моментом и определяется без приложения внешнего магнитного поля и независимо от ориентации локального спинового момента. Так, в [2,3] с

помощью МС была получена зависимость эффективного магнитного поля от глубины расположения слоя атомов Fe<sup>57</sup> от поверхности. Для проведения таких исследований были использованы пленки, напыленные из определенного числа слоев атомов железа Fe<sup>56</sup> и слоя Fe<sup>57</sup>, причем слой Fe<sup>57</sup> напылялся на расстоянии  $d$  от поверхности. Используя серию таких пленок, в которой величина  $d$  меняется в пределах  $0 < d < d_n$ , где  $n$  — количество слоев в образце, в [2,3] обнаружили, что при  $T \approx 0$  К величина эффективного магнитного поля увеличивается по мере приближения к поверхности. При комнатной температуре полученный результат был обратный, т.е. величина  $H_{\text{eff}}$  при приближении к поверхности уменьшается. Исследования методом селективной по глубине конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии (СГКЭМС) тонкой пленки  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показали, что при комнатной температуре величина  $H_{\text{eff}}$  в тонком поверхностном слое на 2% меньше, чем в объеме образца [3]. В работе [4] было экспериментально обнаружено, что  $H_{\text{eff}}$  на поверхности при  $T = 4.2$  К меньше, чем в объеме. Если допустить пропорциональность между зависимостями  $H_{\text{eff}}(T)$  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 спинового момента рассеянных поверхностью  $\text{Fe}(100)$  поляризованных электронов показали, что при комнатной температуре магнитный момент на поверхности образца на 30% больше, чем в его объеме [6]. Эти данные существенно отличаются от выводов теоретических исследований, указывающих на то, что при комнатной температуре вследствие поверхностных спиновых волн при приближении к поверхности должно наблюдаться понижение намагниченности.

Таким образом, далеко не все экспериментальные и теоретические данные согласуются друг с другом, и поэтому необходимы дальнейшие исследования влияния поверхности на магнитные свойства поверхностного слоя. Наиболее эффективными в этом направлении являются методы, позволяющие напрямую сравнивать экспериментальные данные о свойствах поверхности и объема образца, как например мессбауэровская спектроскопия. Кроме того, практически все исследования свойств поверхности проводились на металлических пленках, поверхности которых могут легко окисляться, и это вносит ошибки в экспериментальные данные. Поэтому необходимы измерения на образцах, поверхности которых не подвержены процессам окисления.

Исходя из указанных предпосылок, в данной работе была поставлена задача с использованием метода SGKЭМС провести экспериментальные исследования свойств поверхности монокристаллов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeVO}_3$ . Для послонных исследований поверхностного слоя был использован метод SGKЭМС, впервые предложенный и разработанный в [7]. Этот метод основан на измерениях мессбауэровских спектров с регистрацией электронов, вылетевших из исследуемого кристалла, в узком интервале разброса этих электронов по энергиям. Для повышения точности отбора электронов по энергиям и увеличения светосилы спектрометра с помощью компьютерных технологий был рассчитан магнитостатический анализатор электронов. В результате построенный спектрометр имел следующие параметры: пропускающая способность 21% от  $4\pi$ , энергетическое разрешение 0.2–2% в зависимости от размера образца [8,9]. В работе [3] с использованием калибровочных образцов в виде пленок, напыленных из слоев  $\text{Fe}^{56}\text{-Fe}^{57}\text{-Fe}^{56}$ , было показано, что с помощью таких спектрометров можно исследовать поверхностный слой толщиной 5–10 Å. Толщину исследуемого слоя и глубину его расположения рассчитывали с помощью метода Монте-Карло [9,10].

## 1. Методика эксперимента

На рис. 1 показан энергетический спектр электронов, полученный с пленки  $\text{Fe}^{57}$  толщиной 10 монослоев методом SGKЭМС. Для послонного анализа свойств поверхности в пределах слоя толщиной от 200 нм необходимо с помощью магнитостатического анализатора электронов вырезать узкий участок  $K$ -линии. Толщина исследуемого слоя определяется шириной вырезаемого участка  $K$ -линии. Чем лучше разрешающая способность

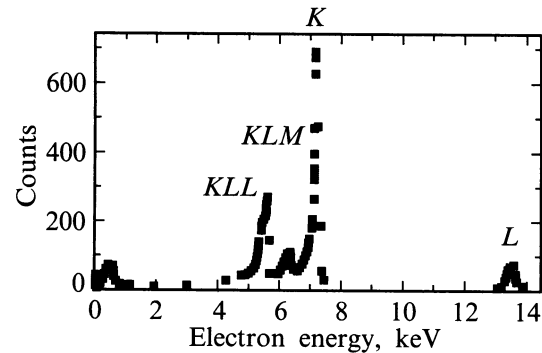


Рис. 1. Энергетический спектр электронов, покинувших поверхность пленки  $\text{Fe}^{57}$  толщиной 10 монослоев, полученный спектрометром для SGKЭМС.

анализатора, тем меньше толщина слоя, из которого извлекается информация. Глубина расположения исследуемого слоя от поверхности образца определяется положением окна дискриминатора на  $K$ -линии. При регистрации электронов в области энергий 6.7 keV извлекается информация из слоев, расположенных на глубине  $\sim 100$  нм от поверхности кристалла. Если энергия детектируемых электронов равна 7.29 keV, то изучаются свойства поверхностного слоя толщиной не более 2–4 нм. Дальнейшее повышение энергии регистрируемых электронов приводит к извлечению информации из слоев, расположенных от поверхности глубже 100 нм. Происходит это потому, что в этом случае детектируются и  $L$ -электроны, первоначально имеющие энергию  $\sim 14$  keV (рис. 1) и, следовательно, вылетевшие из больших глубин, поскольку длина пробега их в веществе больше, чем у  $K$ -электронов.

## 2. Результаты экспериментов и их обсуждение

Для исследований были выбраны кристаллы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeVO}_3$ , которые ниже температур Нееля, равных  $\sim 961$  и  $\sim 348$  К соответственно, упорядочиваются антиферромагнитно и обладают слабым ферромагнитным моментом. Выбор этих соединений обусловлен следующими причинами. Ионы железа в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeVO}_3$  занимают одно кристаллографическое положение, и при комнатной температуре мессбауэровские спектры состоят из одного хорошо разрешенного зеемановского секстиплета с ширинami линий, близкими к естественным. Кроме того, объемные свойства этих кристаллов хорошо изучены (см. [11,12] и ссылки там), что позволяет сопоставить данные наших экспериментов по изучению объема с опубликованными. Наконец, поверхность этих кристаллов не подвержена коррозии или каким-либо другим изменениям ее свойств. Об этом свидетельствует неизменность мессбауэровских спектров, снятых из тонкого поверхностного слоя с интервалом в два года.

Монокристаллы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeVO}_3$  были синтезированы из раствора в расплаве. Содержание изотопа  $\text{Fe}^{57}$

в соединениях было 100%. Из монокристаллов были выбраны пластинки диаметром  $\sim 5$  mm. 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  $90^\circ\text{C}$  в течение одной минуты. Следует отметить, что для контроля качества подготовки поверхности кристаллов были сняты мессбауэровские спектры слоя толщиной  $\sim 3$  nm при температурах выше точки Нееля. Полученные спектры состояли только из линий квадрупольного расщепления и анализ показал, что они полностью идентичны спектрам, зарегистрированным из слоев, расположенных глубже 200 nm.

Методом СГКЭМС были получены экспериментальные спектры  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeVO}_3$  в области энергий от 6.6 до 7.8 keV при комнатной температуре. Направление пучка гамма-квантов было параллельно кристаллографической оси  $C$ . Экспериментальные спектры  $\text{FeVO}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , снятые при регистрации электронов с энергиями 6.71 и 6.82 keV, приведены на рис. 2 в виде точек. На том же рис. 2 показаны результаты математической обработки этих данных как в виде теоретического спектра (сплошная линия), так и разностных кривых. Ширины линий спектров, показанных на рис. 2, в пределах ошибки эксперимента совпадают с естественными ширинами спектральных линий для  $\text{Fe}^{57}$ . Это указывает на высокое качество используемого спектрометра и исследуемых кристаллов, а также позволяет рассчитать параметры сверхтонких взаимодействий с прецизионной точностью.

Математический анализ спектров, полученных при регистрации электронов с энергией 6.71 keV, показал, что они прекрасно описываются параметрами, полученными для объема образца. Это хорошо видно из разностной кривой, показанной на рис. 2, *a*. При использовании этих же параметров для математического описания спектра, полученного при регистрации электронов с энергией 7.29 keV, наблюдается существенная разница между теоретическим и экспериментальным спектром. Это различие хорошо видно из разностной кривой для энергии 7.29 keV для  $\text{FeVO}_3$ . Аналогичные результаты были получены для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , как это видно из разностных кривых на рис. 2, *b*. При повышении энергии регистрируемых электронов, т.е. при приближении к поверхности кристалла ширины спектральных линий плавно увеличиваются. В случае  $\text{FeVO}_3$  спектры, полученные из поверхностного слоя толщиной  $\sim 10$  nm, состоят из широких линий, указывающих на широкое распределение эффективных магнитных полей. Расчеты показали, что при среднем значении  $H_{\text{eff}} = 32.2(4)$  Т ширина распределения полей в этом слое составляет  $\delta = 2.1(3)$  Т.

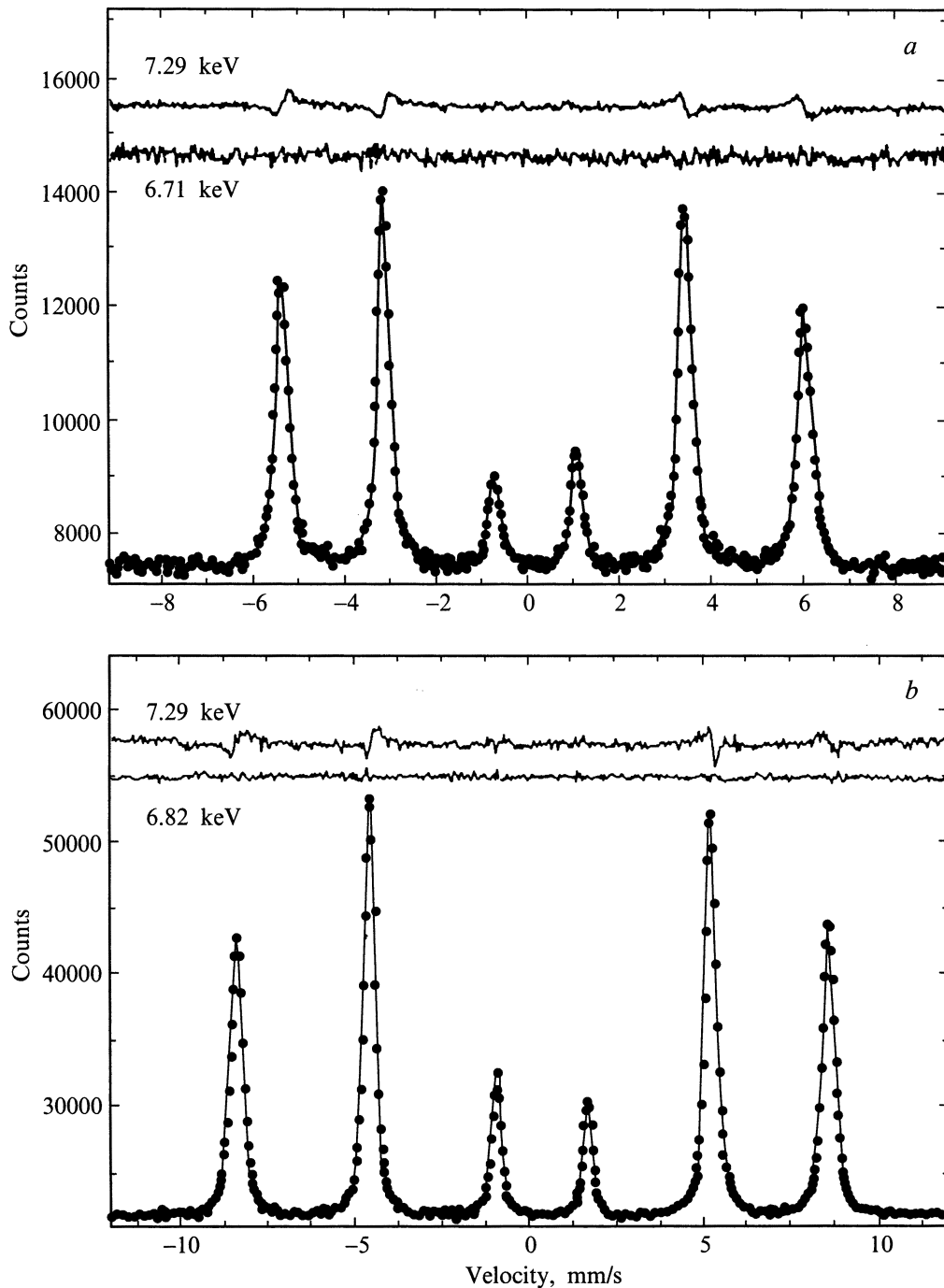
Необходимо отметить особенность экспериментальных спектров исследуемых кристаллов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeVO}_3$ ,

заключающуюся в том, что спектральные линии исследуемых кристаллов имеют не строго симметричный вид относительно нулевой скорости (рис. 2). Интенсивности внешней и внутренней пар линий, соответствующих переходам с  $\Delta m = 1$ , заметно асимметричны. Аналогичные спектры монокристаллов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeVO}_3$  были получены и другими авторами, однако природа возникновения такой асимметрии линий ими не обсуждалась. Проведенный нами анализ причин наблюдаемого эффекта привел к следующему выводу. В исследуемых кристаллах главная ось градиента электрического поля направлена вдоль кристаллографической оси  $C$ , тогда как эффективное магнитное поле ориентировано перпендикулярно оси  $C$ . Полагаем [13], что при взаимодействии этих сверхтонких полей интенсивности линий поглощения зависят от угла их взаимной ориентации. При их ортогональной ориентации, как это имеет место в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeVO}_3$ , возникает асимметрия резонансных линий, что и видно на спектрах рис. 2. При этом суммарное значение соотношения интенсивностей линий сохраняется.

Из экспериментальных спектров было рассчитано отношение интенсивностей линий зеемановского секстиплета, и оказалось, что оно соответствует 3:4:1. Это является дополнительным подтверждением данных рентгеноструктурных изменений о том, 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 keV, приведены на рис. 3 в зависимости от энергии детектируемых электронов.

Для объяснения зависимости эффективных магнитных полей, показанных на рис. 3, был проведен анализ функций выхода электронов. В результате было обнаружено, что электроны с энергиями менее 6.9 keV вылетают из слоев, расположенных на расстоянии более 100 nm от поверхности кристалла, тогда как электроны, имеющие энергию 7.25 keV, несут информацию из поверхностного слоя толщиной 2–4 nm. Мессбауэровские спектры, снятые с регистрацией электронов в области энергий от 6.9 до 7.25 keV, несут информацию о свойствах слоев, расположенных в пределах от 100 до  $\sim 2$  nm от поверхности образца.

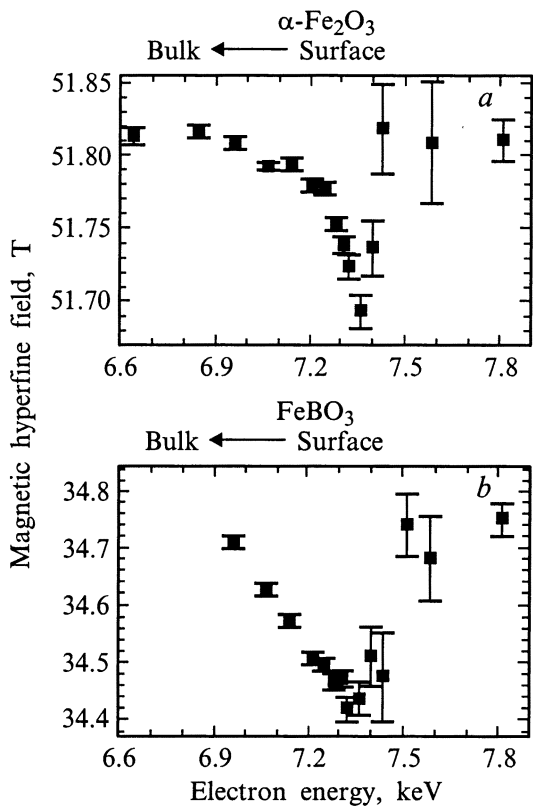
Анализ мессбауэровских спектров, полученных при регистрации электронов с энергиями выше 7.3 keV, показал существенное уширение спектральных линий по сравнению со спектрами, снятыми при детектировании электронов с энергиями меньше 7.21 keV. Полученные из математической обработки спектров эффективные магнитные поля приведены на рис. 3, из которого видно, что с ростом энергии электронов от 7.3 keV увеличиваются величины эффективных полей и уменьшается точность их определения. Как было описано выше, происходит это потому, что в этой области регистрируются и  $L$ -электроны, потерявшие большую часть своей энергии, поскольку вылетают из глубин, существенно превышающих 100 nm.



**Рис. 2.** Мессбауэровские спектры монокристаллов FeBO<sub>3</sub> (a) и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), полученные при температуре 291 К с регистрацией электронов энергий 6.71 и 6.82 keV соответственно. Волновой вектор гамма-квантов направлен параллельно кристаллографической оси *C*. Экспериментальные спектры обозначены точками, а 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 keV в  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также 7.29 и 6.82 keV в FeBO<sub>3</sub>.

Как видно из рис. 3, величины эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа, расположенных на глубине более 100 нм от поверхности кристалла (на рис. 3 это соответствует энергиям электронов 6.9 keV и меньше), равны 518.3 кОе для  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 347.2 кОе для FeBO<sub>3</sub>. Эти значения совпадают с величинами, полученными

при изучении объемных свойств (11,12). Как видно из рис. 3, при повышении энергии регистрируемых электронов (при приближении к поверхности кристалла) величины эффективных магнитных полей понижаются. При энергии регистрируемых электронов 7.29 keV эффективные поля принимают значения 516.9 кОе для  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Рис. 3.** Эффективные магнитные поля в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (a) и  $\text{FeBO}_3$  (b), приведенные в зависимости от энергии регистрируемых электронов. Изменение энергии от 6.71 до 7.29 keV соответствует изменению положения анализируемого слоя от 100 до 2.4(9) nm в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и от 100 до 4.9(9) nm в  $\text{FeBO}_3$ .

и 344.2 kOe для  $\text{FeBO}_3$ . Таким образом, эффективные поля на ядрах ионов железа, занимающих положения в поверхностном слое толщиной 2.4(9) nm, понижаются по сравнению с полями в объеме образца на 1.4 kOe в случае  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Для  $\text{FeBO}_3$ , как показали расчеты функций выхода электронов из кристалла, понижение эффективных полей на 3.0 kOe происходит при достижении поверхностного слоя толщиной 4.9(9) nm. В процентном отношении уменьшение эффективных полей в поверхностных слоях  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  составляет 0.7%, а в  $\text{FeBO}_3$  — 1.2%. Различие в величинах понижения эффективных полей в этих кристаллах можно объяснить тем, что измерения проводились при  $T = 291$  K. Это соответствует приведенным температурам ( $T/T_N$ ), равным 0.30 для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и 0.84 для  $\text{FeBO}_3$ . По-видимому, вследствие большей удаленности по температурной шкале от точки Нееля в случае измерений на  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  эффективные магнитные поля на поверхности этих кристаллов испытывают меньшее влияние тепловых возмущений.

Для сравнения приведем экспериментальные данные исследований свойств поверхностного слоя эпитаксиальной пленки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [3] и пленки, полученной напылением ионов железа [4]. В случае  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  эффективные магнитные поля понижаются при комнатной температуре от  $51.761 \pm 0.008$  до  $50.6 \pm 0.8$  T в пределах

поверхностного слоя толщиной  $18 \pm 3$  Å [3]. Измерения на пленке, состоящей из 30 монослоев ионов Fe, показали, что эффективные поля изменяются от  $33.2 \pm 1$  до  $32.8 \pm 1$  T при приближении к поверхности пленки из ее внутренней части [4].

Поверхности кристаллов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeBO}_3$  исследованы также методом конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии. В этом случае регистрируются как конверсионные, так и Оже-электроны, вылетевшие из образца, и из спектров извлекается информация о состоянии поверхностного слоя толщиной  $\approx 200$  nm. Расчеты показали, что теоретическое описание с максимальным приближением к экспериментальным данным для кристаллов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeBO}_3$  возможно только с использованием модели в виде набора спектров с эффективными полями, взятыми из графиков на рис. 3.

Таким образом, впервые проведены экспериментальные исследования влияния поверхности на свойства приповерхностного слоя макроскопических кристаллов. Обнаружено, что эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа, занимающих положения в поверхностном слое толщиной  $\sim 100$  nm (или намагниченности), плавно понижаются по мере приближения к поверхности образцов.

Российские авторы выражают благодарность фирме ПРОМТ (<http://www.promt.ru>) за предоставленное программное обеспечение.

## Список литературы

- [1] A.J. Freeman. J. Magn. Magn. Mater. **35**, 31 (1983); S. Ohnishi, A.J. Freeman, M. Wienert. J. Magn. Magn. Mater. **31–34**, 889 (1983).
- [2] A.H. Ovens, C.L. Chien, 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. Benczer-Koller, G. Bayreuther. Phys. Rev. Lett. **48**, 1292 (1982); T. Yang, J. Trooster, T. Kachnovski, R. Benczer-Koller. J. Hyperfine Interactions **10**, 795 (1981).
- [4] A.J. Tyson, H. Ovens, J.C. Walker. J. Magn. Magn. Mater. **35**, 126 (1983); A.J. Tyson, H. Ovens, J.C. Walker, G. Bayreuter. J. Appl. Phys. **52**, 2487 (1981).
- [5] D.L. Mills, A.A. Maradudin. J. Phys. Chem. Solids **28**, 1855 (1967).
- [6] U. Gradmann, J. Walker, R. Feder, E. Tamura. J. Magn. Magn. Mater. **31–34**, 1 (1983).
- [7] E. Moll, E. Kankeleit. Nukleonik **7**, 180 (1965).
- [8] B. Stahl, E. Kankeleit. Nucl. Inst. & Meth. **B122**, 149 (1997).
- [9] B. Stahl, R. Gellert, O. Geiss, R. Teucher, M. Muller, G. Walter, R. Heitzmann, G. Klingelhofer, E. Kankeleit. GSI Scientific Report. Darmstadt, Germany (1994). P. 180; R. Gellert, O. Geiss, G. Klingelhofer, H. Ladstatter, B. Stahl, G. Walter, E. Kankeleit. Nucl. Inst. & Meth. **B76**, 381 (1993).
- [10] D. Liljequist, T. Ekdahl, L. Baverstam. Nucl. Inst. & Meth. **155**, 5292 (1978).
- [11] M. Eibschutz, M.E. Lines. Phys. Rev. **B7**, 4907 (1973).
- [12] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. ФТТ **36**, 1271 (1994); ЖЭТФ **104**, 3489 (1983).