

УДК 548.73/.75+621.315.592  
PACS NUMBER: 71.18.+Y

ISSN 1729-4428

Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк

## Мессбауерівські дослідження магнітних та електричних надтонких взаємодій в епітаксійних плівках $Y_3Fe_5O_{12}$

Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна  
E-mail: [mvmcv@mail.ru](mailto:mvmcv@mail.ru), тел: +(03422) 59-60-75

Методом конверсійної електронної мессбауерівської спектроскопії проведено дослідження тонкої магнітної мікроструктури приповерхневого шару епітаксійної плівки залізо-ітрієвого гранату орієнтації (111). Встановлено наявність двох магнітонееквівалентних позицій іонів  $Fe^{3+}$  в тетраедричних вузлах структури граната та парамагнітну фазу, яка формується іонами  $Fe^{2+}$ . Застосовуючи метод діагоналізації матриці ядерного гамільтоніану змішаної магнітної дипольної та електричної квадрупольної взаємодій, отримано інформацію про просторову орієнтацію магнітних моментів окремих катіонних підгруп досліджуваної структури та значення компонент тензора градієнта електричного поля на ядрах  $Fe^{57}$  у різних кристалічно-нееквівалентних позиціях.

**Ключові слова:** залізо-ітрієвий гранат, конверсійна електронна мессбауерівська спектроскопія, ефективне магнітне поле, тензор градієнта електричного поля.

Стаття постуила до редакції 07.06.2004; прийнята до друку 30.08.2004.

### Вступ

Залізо-ітрієвий гранат  $Y_3Fe_5O_{12}$  поряд із традиційними аспектами практичного застосування у магнітооптиці та НВЧ-електроніці зручний як модельна структура для дослідження природи феромагнітного впорядкування.

Кристалічна структура гранату відноситься до просторової групи  $O_h^{10}$  і формується кисневими координаційними поліедрми. Вони утворюють порожнини трьох типів: 24 тетраедричних та 16 октаедричних, у яких знаходяться іони  $Fe^{3+}$  (d- та a-позиції відповідно) та 24 додекаедричних, які займають іони  $Y^{3+}$  (c-позиції).

Магнітне впорядкування у залізо-ітрієвому гранаті виникає як наслідок непрямой обмінної взаємодії між іонами  $Fe^{3+}$  через іони кисню. Вектори магнітних моментів іонів  $Fe^{3+}$  в a- та d-позиціях  $M_a$  і  $M_d$ , для нескінченного ідеального кристала згідно моделі Нееля, антипаралельні. Для ферит-гранатових плівок, у додекаедричних позиціях яких окрім  $Y^{3+}$  знаходяться іони рідкоземельних елементів ( $Sm^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ), характерною є поява значної ростової одновісної анізотропії, і вектор намагніченості спрямовується вздовж осі [111]. Для епітаксійних плівок  $Y_3Fe_5O_{12}$ , завдяки ефекту розмагнічування поверхні феромагнітного зразка, характерною є поява додаткової планарної складової намагніченості, в зв'язку з чим вектор на-

магніченості відхилятиметься від осі [111] в напрямку площини плівки.

Метою даної роботи є експериментальне встановлення просторової орієнтації магнітних моментів іонів заліза в структурі гранату та її взаємозв'язку з параметрами внутрікристалічних полів.

### I. Об'єкти та методи дослідження

Плівки залізо-ітрієвого гранату вирощувалися методом рідкофазної епітаксії з розчину-розплаву  $Y_2O_3-Fe_2O_3-PbO-B_2O_3$  на немагнітній підкладці галій-гадолінієвого гранату  $Gd_3Ga_5O_{12}$  з площиною зрізу (111). Кристалографічна розорієнтація не перевищувала  $1^\circ$ . Товщина плівок становила 2,85 мкм. Для збільшення ймовірності резонансного розсіювання  $\gamma$ -квантів оксид  $Fe_2O_3$  у вихідній шихті збагачувався ізотопом  $Fe^{57}$  до 14 ат. %.

Для реєстрації конверсійних електронів використовувався пропорційний газовий лічильник. Спектрметр типу ЯГРС-4М працював у режимі постійних прискорень. В якості джерела  $\gamma$ -квантів було використано ізотоп  $Co^{57}$  активністю 70мКи в хромовій матриці. Нестабільність нульового рівня швидкості та похибка реєстрації не перевищувала 0,5 каналу з 256, ширина резонансної лінії для металічного  $\alpha$ -Fe становила 0,30 мм/с, зовнішнє магнітне поле створювалося системою постійних магнітів.

## II. Результати експерименту

Феримагнітне впорядкування в структурі  $Y_3Fe_5O_{12}$  пов'язане з величиною електростатичних полів, наведеними на ядра іонів заліза іонами ґратки і власними електронними оболонками. При одночасному існуванні електричної квадрупольної та магнітної дипольної взаємодій приблизно рівних інтенсивностей,  $|e^2QU_{zz}| \approx |\mu H_{\text{эф}}|$  для випадку  $Y_3Fe_5O_{12}$ , важливим параметром при формуванні магнітонеєквівалентних позицій заліза є кут  $\theta$  між напрямком ефективного магнітного поля на ядрі  $Fe^{57}$  і напрямком градієнта електричного поля (ГЕП). Оскільки тетраедричні позиції володіють віссю симетрії 4-го порядку, а октаедричні – третього порядку, то виходячи з міркувань кристалічної симетрії вважаємо тензор ГЕП аксіальносиметричним, тобто компоненти даного тензора повинні задовольняти умові:

$$|U_{xx}| = |U_{yy}| \leq |U_{zz}|; \eta = (U_{xx} - U_{yy}) / U_{zz} = 0$$

(система координат вибрана таким чином, що тензор ГЕП діагональний)

Осі симетрії октаедричних позицій відповідають чотирьом можливим напрямкам осей  $\langle 111 \rangle$ , причому можна виділити чотири групи по чотири атоми для кожного напрямку з однаковим значенням величини ГЕП. Осі симетрії тетраедричних позицій відповідають осям  $\langle 100 \rangle$ . Таким чином, у загальному випадку, в структурі гранату наявні 7 кристалічно-, а значить магнітонеєквівалентних позицій для іонів  $Fe^{3+}$ , яким відповідають 7 парціальних компонент мессбауерівського спектра.

Для монокристалічних ферит-гранатових плівок (ФГП), вирощених на підкладці з площиною зрізу (111), реалізуються три можливих напрямки ГЕП для іонів  $Fe^{3+}$  в d-підґатці з полярними кутами

$\theta_{1,2,3}^a = 54^\circ 44'$ ; для 1/4 іонів  $Fe^{3+}$  в a-підґратці  $\theta_4^a = 0^\circ$  (напрям ГЕП на ядрі збігається з напрямком [111]), а для 3/4 іонів –  $\theta_{5,6,7}^d = 70^\circ 32'$ . Виміряне експериментально значення квадрупольного розщеплення  $\Delta_{\text{експ}}$  відрізняється від істинного квадрупольного розщеплення  $\Delta_{\text{ист}}$  ядерного рівня зі спіном  $I = 3/2$ :

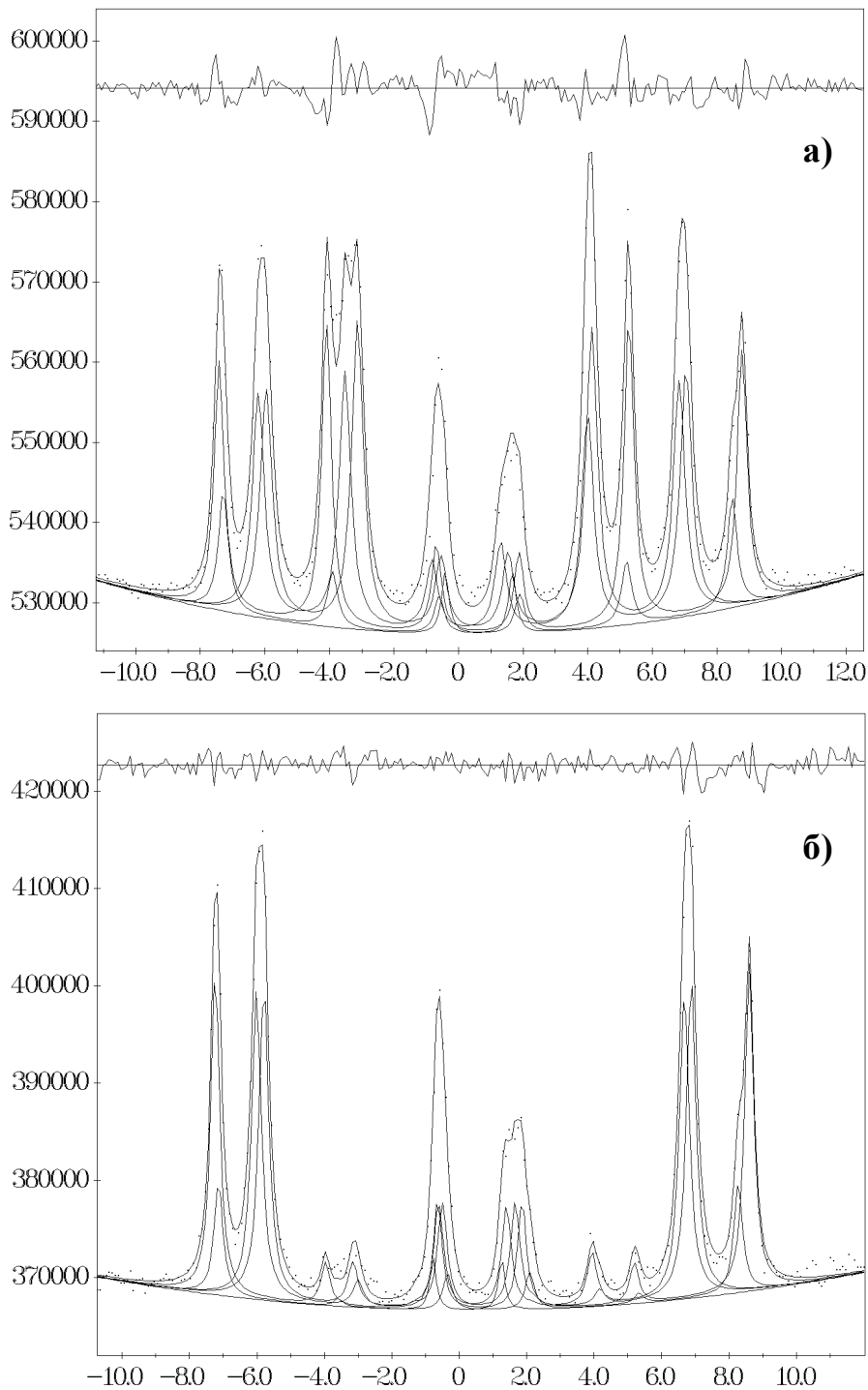
$$\Delta_{\text{експ}} = \Delta_{\text{ист}} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$$

Як вже задувалося, для досліджуваних зразків  $|e^2QU_{zz}| \approx |\mu H_{\text{эф}}|$ , тобто спрощені рівняння типу [1] для визначення рівнів надтонкої структури ядра незастосовні; в загальному випадку необхідно використовувати гамільтоніан змішаної надтонкої взаємодії [2]. У нашій роботі модель змішаної квадрупольної та магнітної взаємодій розв'язувалася шляхом діагоналізації матриці ядерного гамільтоніану. Системи координат вибрані таким чином, що осі  $z_i$  паралельні до  $U_{zz}^i$ , кути  $\beta^i$  – полярні і  $\alpha^i$  – азимутальні кути між напрямками ефективних магнітних полів і осями  $z_i$ . Застосовувався методичний підхід, запропонований в [3]. Діагоналізуючи гамільтоніан надтонкої взаємодії, встановлювалися позиції  $\gamma$ -резонансних ліній парціальних секстетів у формі комбінації лоренціан. Параметри, які змінювалися в процесі апроксимації: амплітуда, ізомерний зсув  $\delta$ , магнітне поле  $H_{\text{эф}}$ , значення аксіальної компоненти ГЕП  $U_{zz}$ , полярний  $\beta$  кут орієнтації  $H_{\text{эф}}$  відносно  $U_{zz}$  ГЕП (осі  $z$  лабораторної системи координат); полярний кут  $\gamma$  орієнтації пучка  $\gamma$ -квантів відносно  $U_{zz}$  ГЕП (діапазон зміни  $\pm 2^\circ$  відносно розрахованих з геометричних міркувань значень). Результати апроксимації КЕМ спектрів наведено в таблиці та на рис. 1.

Таблиця 1

Параметри парціальних компонент експериментальних мессбауерівських спектрів

Кристаліграфічна позиція	$\beta^\circ$	$\gamma^\circ$	$U_{zz}$ , $\times 10^{21}$ В/м <sup>2</sup>	H, кЕ	$\delta_s$ , мм/с	$\omega$ , мм/с	S, %
Монокристалічна плівка $Y_3Fe_5O_{12}$ , площина орієнтації (111)							
a <sub>1</sub>	2,9 ± 0,7	70,9	0,60 ± 0,02	503,0 ± 0,1	0,64	0,34	26,7
a <sub>2</sub>	61,4 ± 1,6	0,0	0,59 ± 0,02	487,4 ± 0,4	0,63	0,34	8,9
d <sub>1</sub>	168,2 ± 0,8	54,7	1,32 ± 0,03	409,2 ± 0,2	0,32	0,43	28,5
d <sub>2</sub>	150,2 ± 1,6	54,7	-0,36 ± 0,04	394,4 ± 0,2	0,47	0,47	33,4
D	-	-	-	-	0,61	0,34	2,5
Монокристалічна плівка $Y_3Fe_5O_{12}$ , площина орієнтації (111), в магнітному полі величиною 2,8 кЕ							
a <sub>1</sub>	46,0 ± 0,8	70,9	0,51 ± 0,10	491,5 ± 0,1	0,67	0,31	28,5
a <sub>2</sub>	6,6 ± 5,8	0,0	0,50 ± 0,11	478,2 ± 0,4	0,53	0,31	9,5
d <sub>1</sub>	248,7 ± 1,4	54,7	2,09 ± 0,21	400,3 ± 0,2	0,48	0,32	24,7
d <sub>2</sub>	261,0 ± 0,8	54,7	-1,52 ± 0,08	387,3 ± 0,2	0,38	0,36	35,2
D	-	-	-	-	0,72	0,31	2,2



**Рис. 1.** КЕМ спектри монокристалічної плівки  $Y_3Fe_5O_{12}$ , площина зрізу (111):  
 а) без зовнішнього магнітного поля;  
 б) в зовнішньому магнітному полі величиною 2,8 кЕ.

Для спрощення задачі і знаходження абсолютних значень компонент  $U_{zz}$  для різних нееквівалентних позицій проведено зйомки у зовнішньому магнітному полі величиною  $H_{\text{зовн}} \approx 2,8$  кЕ прикладеному перпендикулярно до поверхні зразка. Створювалася ситуація, коли магнітні моменти окремих іонів заліза орієнтуються вздовж напрямку зовнішнього магнітного поля. Як видно з рис. 1, в парціальних секстетах інтенсивності 2 та 5 ліній становлять  $< 8\%$ . Ці значення не змінюються при збільшенні величини

$H_{\text{зовн}}$  і визначаються розбіжністю пучка  $\gamma$ -квантів та геометричними умовами зйомки. Хоча, як було показано вище виходячи з кристалографічних передумов, експериментальний спектр повинен являти собою суперпозицію трьох парціальних секстетів, характер отриманих спектрів дозволив отримати прийнятний результат апроксимації тільки припустивши наявність двох магнітонееквівалентних d-позицій з різними значеннями та орієнтаціями ефективних магнітних полів  $H_{\text{ef}}$  на ядрах заліза.

### III. Обговорення результатів

Наявність двох варіантів ближнього оточення атомів заліза в d-позиції визначається порушенням стехіометрії аніонної підґратки та неконтрольованим входженням в гранатову структуру домішкових атомів з розчину-розплаву на завершальних етапах епітаксії. Відомо [4], що іони свинцю  $Pb^{2+}$  та  $Pb^{4+}$  займають октаедричні позиції, витісняючи  $Fe^{3+}$  з ймовірністю 0,4 та 0,3 відповідно. Іншою неконтрольованою домішкою є іони  $Pt^{4+}$ , які займають виключно а-позиції. Відповідно до [5] з приповерхневого шару плівки товщиною 65 нм виходить більше 2/3 конверсійних електронів.

Низькоенергетична область амплітудного спектра (шуми, фотоелектрони, конверсійні електрони з глибин  $> 85 - 95$  нм) обрізаються апаратно дискримінатором, і таким чином експериментальний спектр формується шляхом інтегральної реєстрації електронів конверсії з глибин  $< 90$  нм. Згідно з [6], товщина перехідного шару, що характеризується катіонною неоднорідністю становить  $< 80$  нм. Катіонний розподіл перехідного шару багато в чому визначатиметься технологічними умовами епітаксії – температурою переохолодження розчину-розплаву, швидкістю обертання підкладки (затравки), нерівноважністю яких зумовлює формування приповерхневого шару з концентрацією атомних дефектів  $\leq 0,005$  на формульну одиницю. Такі концентрації суттєво не впливають на кристалічне впорядкування, але навіть незначні спотворення локального оточення спричиняють зміну напрямку ГЕП, зміну абсолютних значень його аксіальних компонент та порушення надобмінної взаємодії. Вищезгадані фактори призводять до появи двох кристалічно- та магнітнееквівалентних d-позицій, з неколінеарними магнітними моментами

(рис. 1, 2). Вищенаведені значення дефектності підтверджуються відношенням заселеності d- та а-позицій  $n_d/n_a$ , яка дуже близька до відношення кристаліграфічних стехіометричних заселеностей. Суттєве звуження ліній в зовнішньому магнітному полі підтверджує вищезгадані міркування про наявність спектра магнітнееквівалентних позицій заліза в кожній з кристаліграфічннееквівалентних підґраток. Зменшення ефективних магнітних полів на ядрах  $Fe^{3+}$  при накладанні зовнішнього магнітного поля практично однакове для усіх виділених кристаліграфічних позицій. Зміни величини ізомерного зсуву в зовнішньому магнітному полі можуть зумовлюватися перерозподілом густини s-електронів в місцях розміщення мессбауерівських ядер, причому визначальний вплив чинитиме симетрія ближнього оточення. Значення аксіальних компонент тензора ГЕП для а-позицій однакові в межах похибки експерименту, що зумовлюється однаковістю симетрії ближнього оточення мессбауерівського ядра для  $a_1$ - та  $a_2$ -позицій.

У досліджуваних зразках виявлено також наявність дублетної компоненти, що відповідає іонам  $Fe^{3+}$  у парамагнітному стані. Фіксація цієї складової виходить за межі похибки застосованих методів розшифровки. Квадрупольне розщеплення дублету D практично не залежить від зовнішнього поля і становить  $2,05 \pm 0,05$  мм/с, що очевидно можна пояснити наявністю в поверхневому шарі іонів заліза валентність якого знижується з  $3+$  до  $2+$ . Це викликано значною концентрацією точкових дефектів в аніонній підґратці в приповерхневій зоні та ростом ковалентності хімічного зв'язку в перехідному шарі плівка – повітря. Результат про наявність двовалентного заліза в приповерхневому шарі плівки підтверджується значеннями ізомерного зсуву для парамагнітної компоненти.

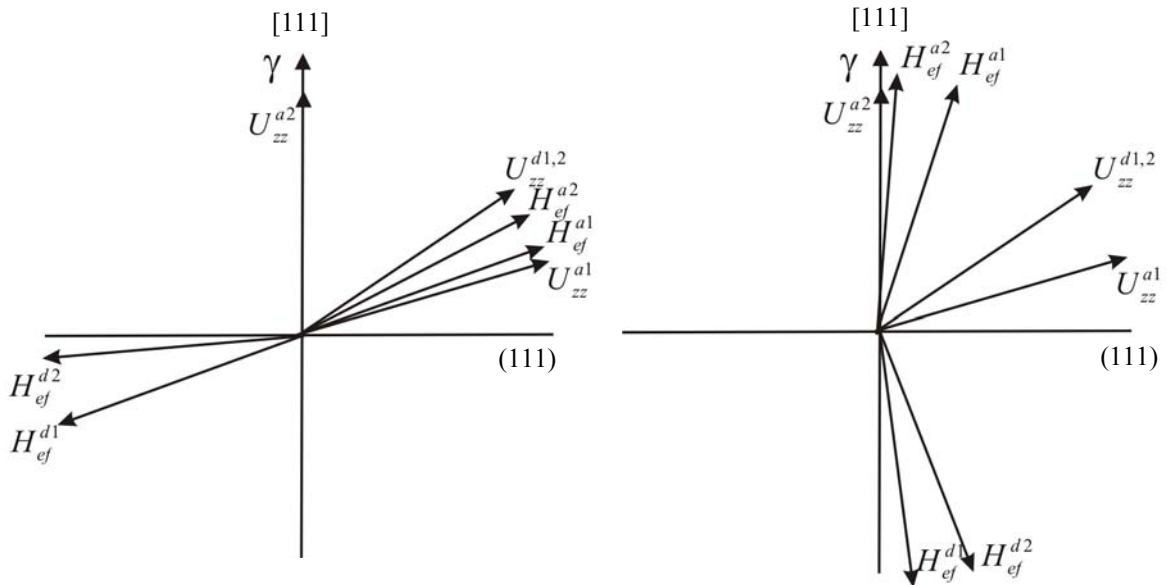


Рис. 2. Діаграми просторової орієнтації напрямків ефективних магнітних полів на ядрах  $Fe^{57}$  та градієнтів електричних полів окремих підґраток:

- а) без зовнішнього магнітного поля;
- б) в зовнішньому магнітному полі величиною 2,8 кЕ.

На рис. 2. представлено діаграми просторової орієнтації напрямків ефективних магнітних полів на ядрах  $Fe^{57}$  та градієнтів електричних полів окремих підґраток. Відомо [2], що ефективне магнітне поле на ядрі іона заліза та його магнітний момент антипаралельні між собою. Таким чином, проведені дослідження дали можливість встановити просторову орієнтацію магнітних моментів окремих підґраток. Виявлено неколеніарність магнітних моментів магніто- та кристалічнонееквівалентних позицій заліза, яка становить  $\approx 5 \div 25^0$ , тобто спостерігається порушення антиферромагнітного впорядкування. Встановлено, що накладання зовнішнього магнітного поля  $\approx 2,8$  кЕ не усуває неколеніарності магнітних моментів.

## Висновки

Проведено дослідження магнітної мікроструктури епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату. Встановлено наявність в приповерхневому шарі плівки ЗІГ орієнтації (111), двох магнітонееквівалентних позицій  $Fe^{3+}$ , що займають тетраедричні вузли та

наявність приповерхневої магніторозв'язаної фази, яка формується іонами  $Fe^{2+}$ . Отримано інформацію про просторову орієнтацію магнітних моментів окремих підґраток, експериментальні значення величин параметрів надтонкої взаємодії та компонент тензора градієнта електричного поля на ядрі. Виявлено наявність двовалентного заліза в приповерхневому шарі ЗІГ, що зумовлюється нестехіометрією аніонної ґратки перехідного шару плівка – повітря.

**Остафійчук Б.К.** – доктор фіз.-мат. н., професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, ректор;

**Федорів В.Д.** – кандидат фіз.-мат. н., доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Коцюбинський В.О.** – кандидат фіз.-мат. н., науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Мокляк В.В.** – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] Ш.Ш. Башкиров, Н.Г. Ивойлов, А.А. Монахов, В.А. Чистяков. Локальные магнитные поля на ядрах железа в иттриевом феррите гранате, индуцированные внешним магнитным полем // *ФТТ* – **15**(4), с. 1058-1061 (1973).
- [2] Г.Н. Белозерский, В.Н. Гитцович, А.Н. Мурын, Ю.П. Химич, Ю.М. Яковлев. Эффект Мессбауэра в ориентированных срезах иттриевых железных гранатов // *ФТТ* – **12**(10), с. 2878-2881 (1970).
- [3] W. Kundig. // *Nuclear Instruments and Methods*, **48**, p. 219 (1967).
- [4] *Элементы и устройства на цилиндрических доменах. Справочник* под ред. Евтихеева Н.Н. Радио и связь. М. 488 с. (1987).
- [5] Б.К. Остафійчук, В.М. Ткачук, О.М. Ткачук, В.Д. Федорів. Мессбауерівські дослідження монокристалічних плівок ЗІГ у зовнішньому магнітному полі // *Металлофізика и новейшие технологии*, **22**(11), с.11–16 (2000).
- [6] В.М. Ткачук. Дослідження перехідних шарів монокристалічних плівок ЗІГ вирощених методом рідкофазної епітаксії. *Автореф. дисерт. на здоб. наук. ст. к.ф.-м.н.* Івано-Франківськ (2001).

B.K. Ostafychuk, V.D. Fedoriv, V.O. Kotsyubynsky, V.V. Moklyak

## Mossbauer study of mixed magnetic and electric interaction in epitaxial films $Y_3Fe_5O_{12}$

Precarpathion University named after V. Stefanyk, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine  
e-mail: [mvmcv@mail.ru](mailto:mvmcv@mail.ru), phone: +(03422) 59-60-75

Conversion electron Mossbauer spectroscopy is applied to study thin magnetic microstructure of epitaxial iron-yttrium ferrite-garnets films superficial layers. The presence of two magnetic nonequivalent tetracoordinated  $Fe^{3+}$  position and  $Fe^{2+}$  ions in paramagnetic state was experimental established. Space orientation of iron sublattice magnetic moment and electric fields matrix element on the  $Fe^{57}$  nuclei was investigated by diagonalization of the nuclear Hamiltonian mixed magnetic and electric interaction.