

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 1. С. 62–68.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609–3577–2015–1–62–68

УДК 621.318

Методом конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии исследованы магнитные и электрические сверхтонкие взаимодействия в приповерхностных слоях эпитаксиальной пленки железиттриевого граната ориентации (111), выращенной методом жидкофазной эпитаксии. Установлен факт нарушения стехиометрии анионной подрешетки приповерхностных слоев ($\approx 8 \cdot 10^{-8}$ м) эпитаксиальной пленки железиттриевого граната и, как следствие, формирование двух типов d -позиций, что связано со значительной концентрацией точечных дефектов в анионной подрешетке в приповерхностной зоне и ростом степени ковалентности химической связи в переходном слое «пленка—воздух». Это также обуславливает наличие зафиксированной дублетной компоненты, которая соответствует ионам железа в парамагнитном состоянии с промежуточной степенью валентности от +2 до +3. Показано, что применение метода диагонализации гамильтониана смешанных квадрупольных и магнитных взаимодействий для интерпретации спектра открыло возможность построения векторной диаграммы пространственной ориентации эффективных магнитных полей на ядрах Fe^{57} , вследствие чего восстановлен механизм формирования вектора результирующего магнитного момента эпитаксиальной пленки железиттриевого граната. Зафиксирована незначительная неколлинеарность магнитных моментов в a - и d -позициях железа, которая составляет $\approx 4^\circ$. Получены результаты, которые дополняют экспериментальную базу для формирования целостной картины магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий в эпитаксиальных феррит–гранатовых пленках, и их необходимо учитывать при практическом использовании магнитных свойств таких материалов.

Ключевые слова: железиттриевый гранат, жидкофазная эпитаксия, мессбауэровская спектроскопия, сверхтонкие взаимодействия, магнитная микроструктура, эффективное магнитное поле, магнитный момент.

ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ПЛЕНКЕ ЖЕЛЕЗОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА МЕТОДОМ КОНВЕРСИОННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2015 г. В. В. Мокляк

Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. акад. Вернадского, д. 36, 03680, Киев, Украина

Введение

Базовую основу всех феррогранатов составляет железиттриевый гранат (**ЖИГ**), так как наличие трех связанных антиферромагнитным взаимодействием катионных подрешеток разных размеров позволяет в широких границах изменять химический состав путем замещения. Это одновременно с вариацией условиями роста открывает возможность создания магнитной микро- и макроструктуры необходимого типа с заданными значениями намагниченности насыщения, константы одноосевой анизотропии и параметров затухания магнитостатических волн. При использовании эпитаксиальных пленок ферро-

гранатов определяющими являются свойства не всего объема, а тонкого приповерхностного слоя. Формирование кристаллической структуры эпитаксиальных пленок феррогранатов во время процесса жидкофазной эпитаксии (**ЖФЭ**) отличается определенными особенностями по сравнению с процессом роста монокристаллов. Надо учитывать существование переходных слоев пленка—воздух и пленка—подложка, толщина которых соизмерима с толщиной однородной части пленки и вносит существенный вклад в свойства эпитаксиальной гетероструктуры. Это вызывает необходимость детального изучения особенностей формирования кристаллической и, следовательно, магнитной микро-

Мокляк Владимир Владимирович — старший научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок (23), e-mail: mvvmcv@mail.ru.

структур подобных слоев на этапах эпитаксиального выращивания, а также поиска путей целенаправленного изменения их магнитных свойств. Последнее является чрезвычайно важной проблемой с точки зрения использования данных материалов на практике, поскольку применяются они в первую очередь как магнетики.

Цель работы — исследование особенностей формирования магнитной микроструктуры в эпитаксиальных пленках ЖИГ и изучение механизма формирования вектора результирующего магнитного момента эпитаксиальной гетероструктуры с помощью метода конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии (КЭМС).

Особенности магнитной микроструктуры приповерхностных слоев эпитаксиальной пленки железоиттриевых гранатов

Для исследования формирования магнитной микроструктуры антиферромагнетиков ЖИГ является удобным модельным объектом. Основную роль в этом случае играют ионы Fe^{3+} , которые находятся в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Магнитное упорядочение возникает вследствие косвенного обменного взаимодействия между ионами Fe^{3+} через промежуточный анион кислорода [1]. Векторы магнитных моментов ионов в a - и d -позициях \mathbf{M}_a и \mathbf{M}_d ориентируются антипараллельно [2], что и приводит к возникновению антиферромагнитной структуры и, как следствие, обуславливает наличие нескомпенсированного магнитного момента. Для эпитаксиальных монокристаллических пленок с плоскостью сечения (111) за счет эффекта размагничивания поверхности ферромагнитного образца [1] характерно возникновение дополнительной планарной составляющей намагниченности вследствие наличия смешанной кубической и одноосной анизотропии. Для такого типа анизотропии формируется ориентация намагниченности типа «легкая ось в плоскости» [3], т. е. вектор результирующего магнитного момента отклоняется от оси [111] в направлении плоскости пленки.

Образцы и методы исследования

Для исследования магнитной микроструктуры приповерхностных слоев эпитаксиальной пленки ЖИГ и восстановления информации о пространственной ориентации магнитных моментов ионов железа в структуре граната применяли метод КЭМС [4], который позволяет определить параметры электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий на меченом ядре (в нашем случае Fe^{57}) и получить данные о его ближнем окружении. Спектры получены в режиме постоянных ускорений с помощью промышленного мессбауэровского спектрометра ЯГРС-4М и многоканального анализатора импульсов УНО-4096-90, который работал в режиме «временного

анализа». Для регистрации электронов конверсии использовали пропорциональный газовый счетчик, работающий на смеси 96 % $\text{He} + 4\% \text{CH}_4$. Источником квантов служил Co^{57} активностью 100 мКю в хромовой матрице. Калибровку КЭМ-спектров проводили относительно металлического $\alpha\text{-Fe}$, нелинейность в системе движения спектрометра не превышала 0,5 %, а полуширина линии на нитропрусида натрия составляла 0,28 мм/с.

Для эксперимента использовали пленку ЖИГ, выращенную методом ЖФЭ на немагнитной подложке из гадолиний-галлиевого граната (ГГГ) с плоскостью сечения (111). Скорость роста пленки W составляла $8 \cdot 10^{-9}$ м/с, температура насыщения раствора-расплава T_S — 1270 К, температура роста пленки T_G — 1256 К, толщина пленки $h_{\text{пл}}$ — $2,85 \times 10^{-6}$ м. Значения молярных коэффициентов Бленка — Нильсена составили: $R_1 = 30,3$, $R_3 = 15,6$, $R_4 = 0,138$. Для увеличения вероятности резонансного рассеяния γ -квантов оксид железа в исходной шихте обогащали изотопом Fe^{57} до 14 % (ат.)

Применение метода диагонализации гамильтониана смешанных квадрупольных и магнитных взаимодействий для интерпретации КЭМ-спектра эпитаксиальной пленки ЖИГ

Ферримагнитное упорядочение в структуре феррогранатов устанавливается в результате воздействия на ядра Fe^{57} взаимодействующих электростатических полей ионов решетки с собственными электронными оболочками ядер. В случае ЖИГ одновременно существуют два вида взаимодействий примерно равных интенсивностей: электрическое квадрупольное и магнитное дипольное, т. е. выполняется следующее условие: $|e^2 Q V_{zz}| \approx |\mu H_{\text{эфф}}|$, где e — заряд электрона; Q — квадрупольный момент ядра; V_{zz} — аксиальная компонента градиента электрического поля (ГЭП) на ядре; μ — магнитный момент ядра; $H_{\text{эфф}}$ — эффективное магнитное поле на резонансном ядре. В этом случае упрощенные уравнения типа [5] для определения уровней сверхтонкой структуры ядра неприменимы. Поэтому моделирование мессбауэровского спектра осуществляли с помощью гамильтониана смешанного электрического квадрупольного и магнитного дипольного взаимодействий. Применяли методический подход, предложенный в работе [6]: диагонализировав гамильтониан сверхтонкого взаимодействия, устанавливали позиции γ -резонансных линий парциальных секстетов в форме комбинаций лоренциан. В процессе аппроксимации применяли следующие переменные: изомерный сдвиг I_S , $H_{\text{эфф}}$, V_{zz} , полярный угол β ориентации $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ относительно \mathbf{V}_{zz} и ширину ω абсорбционных линий. Единичные векторы \mathbf{e}_z введенных лабораторных систем координат направлены вдоль направлений ГЭП соответствующих кристаллографических позиций (рис. 1). Поскольку тетраэдрические позиции

обладают осью симметрии третьего порядка, а октаэдрические — четвертого, то, исходя из соображений кристаллической симметрии, считаем тензоры ГЭП на ядрах аксиально-симметричными, т. е. их компоненты должны удовлетворять условию $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} = 0$.

Исходя из кристаллографических предпосылок экспериментальный КЭМ-спектр, полученный для данной пленки ЖИГ, должен состоять из трех парциальных составляющих (зеemanовских секстетов):

– для ядер Fe^{57} в d -подрешетке с полярным углом между направлением ГЭП на ядре и направлением хода γ -лучей (ось $[111]$) $\theta_{1,2,3}^d = 54^\circ 44'$;

– для 1/4 части ядер Fe^{57} в a -подрешетке с углом $\theta_4^a = 0$ (направление ГЭП на ядре совпадает с направлением $[111]$);

– для 3/4 частей ядер Fe^{57} в a -подрешетке с соответствующим полярным углом $\theta_{5,6,7}^a = 70^\circ 32'$.

Следует отметить, что в подавляющем большинстве экспериментальных исследований этих материалов [5, 7–18] для интерпретации мессбауэровских спектров в основу заложена именно упомянутая выше модель. Хотя довольно часто это приводит к неполному согласованию экспериментального и модельного спектров, поскольку достичь должного соотношения 2 и 5 линий результирующего спектра в предположении только одной d -позиции невозможно. Для примера на рис. 2 приведено несколько классических способов интерпретации КЭМ-спектра эпитаксиальной пленки ЖИГ, которые были предложены в работе [12]. Выделенные на рис. 2 стрелками области указывают на основные различия и несовпадения предлагаемых теоретических моделей расшифровки и экспериментального КЭМ-спектра.

Поэтому для получения приемлемых результатов аппроксимации было высказано предположение о наличии двух магнитонезэквивалентных d -позиций с различными значениями и ориентациями эффективных магнитных полей на ядрах и незначительного количества ионов железа, которые формируют парамагнитный дублет (табл. 1, рис. 3).

Результаты и их обсуждение

Таким образом, полученный КЭМ-спектр был представлен с помощью следующей модели:

- секстеты « a_1 » и « a_2 », которые соответствуют ядрам Fe^{57} в октаэдрическом окружении с полярными углами $\theta_{5,6,7}^a = 70^\circ 32'$ и $\theta_4^a = 0^\circ$ соответственно;
- секстеты « d_1 » и « d_2 » полученные от ядер Fe^{57} в тетрапозициях с полярным углом $\theta_{1,2,3}^d = 54^\circ 44'$;
- парамагнитный дублет « D » ($\approx 2\%$).

Наличие двух вариантов ближнего окружения ионов железа в d -позиции может быть обусловлено нарушением стехиометрии анионной подрешетки и неконтролируемым входением в гранатовую структуру примесных атомов из раствора-расплава на завершающих этапах эпитаксии. Известно [9, 18–20],

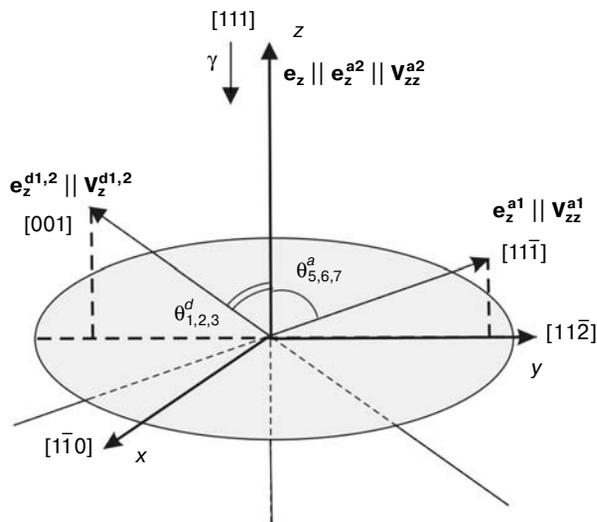


Рис. 1. Связь лабораторных полярных систем координат \mathbf{e}_z^i с кристаллографическими направлениями исследуемого образца (плоскость сечения (111))

Fig. 1. Relationship of the laboratory polar coordinate system \mathbf{e}_z^i with crystallographic directions of the test specimen (section plane (111))

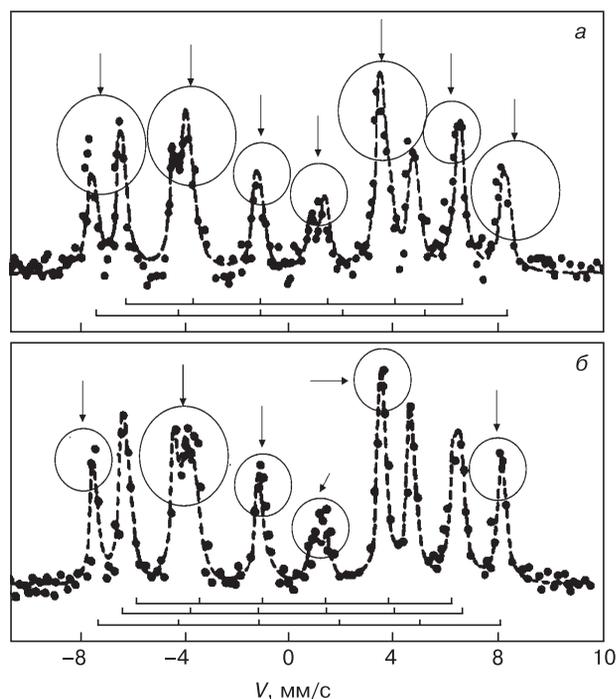


Рис. 2. Мессбауэровский спектр (точки) эпитаксиальной монокристаллической пленки ЖИГ и его представление (кривая), согласно работе [12]:

а — модель из двух парциальных секстетов; б — трех. Стрелками указано несоответствие модели и эксперимента

Fig. 2. Mössbauer spectrum of epitaxial single crystal YIG film and its representation according to [12]: the top model consists of two partial sextets and the bottom one, of three. The arrows indicate the discrepancy between the model and the experiment

что ионы свинца Pb^{2+} занимают додекаэдрические позиции, а ионы Pb^{4+} — октаэдрические позиции, вытесняя из них ионы Fe^{3+} [9, 18–20]. Второй неконтролируемой примесью являются ионы Pt^{4+} , которые занимают исключительно a -позиции, нарушая тем самым локальное окружение ионов Fe^{3+} в

Таблица 1

Основные параметры парциальных составляющих мессбауэровского спектра исследованной эпитаксиальной монокристаллической пленки железиттриевого граната
 [Table 1. The main parameters of partial components of the Mössbauer spectrum of epitaxial single crystal YIG film]

Позиция железа	ω , мм/с	I_S , мм/с	Q_S , мм/с	V_{zz} , 10^{21} В/м ²	$H_{эфф}$, кЕ	β , угл. град.	S , %
a_1	0,36	0,62	—	0,6	497	5	29
a_2	0,36	0,61	—	1,6	481	90	9
d_1	0,43	0,35	—	3,4	406	-46	26
d_2	0,47	0,43	—	-7,1	387	-54	34
D	0,36	0,62	2,04	—	—	—	2

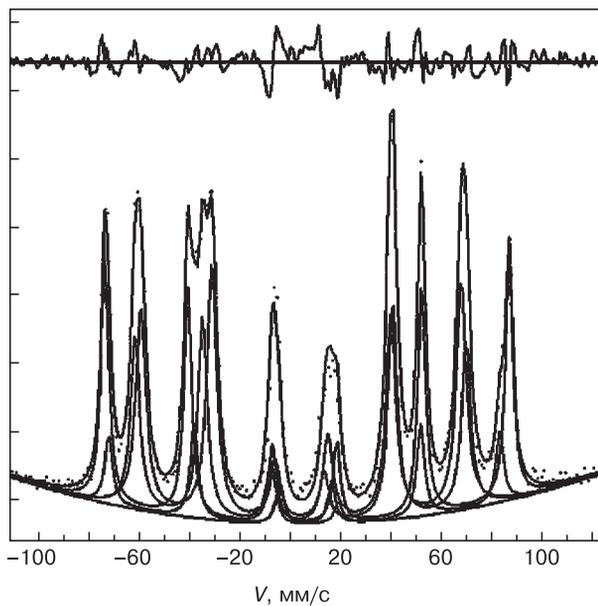


Рис. 3. Экспериментальный мессбауэровский спектр (точки) эпитаксиальной монокристаллической пленки ЖИГ, его модельное представление (кривая) и величина несоответствия (значение резонансного эффекта составляет 9,6 %)
 Fig. 3. Experimental Mössbauer spectrum of epitaxial single crystal YIG film, its model representation and the value of discrepancy (the resonance effect magnitude is 9.6%)

кислородных тетраэдрах [18—20]. Согласно работам [4, 7], с приповерхностного слоя пленки толщиной $6,5 \times 10^{-8}$ м вылетает больше $2/3$ конверсионных электронов. Низкоэнергетическая область амплитудного спектра (шумы, фотоэлектроны, конверсионные электроны с глубин $> 8,5—9,5 \cdot 10^{-8}$ м) обрезается аппаратно дискриминатором, и таким образом экспериментальный спектр формируется путем интегральной регистрации электронов конверсии с глубин $< 9 \cdot 10^{-8}$ м. Согласно работе [7], толщина переходного слоя, которая характеризуется катионной неоднородностью, составляет $< 8 \cdot 10^{-8}$ м. Катионное распределение переходного слоя во многом будет определяться технологическими условиями эпитаксии (см. выше), неравновесность которых обуславливает формирование приповерхностного слоя с концентрацией атомных дефектов $\leq 0,005$ на формульную единицу. Приведенные выше значения

дефектности подтверждаются отношением заселенности d - и a -позиций n_d/n_a , которое очень близко к отношению кристаллографических стехиометрических заселенностей: $n_d/n_a = (S_d/S_a)(f_d/f_a) \approx 1,51$ (при расчете отношение f_d/f_a принято равным $\approx 0,94$, согласно работе [9]).

Такие концентрации существенно не влияют на кристаллическое упорядочение, но даже незначительные искажения локального окружения вызывают значительные изменения сверхтонких взаимодействий на резонансном ядре. В табл. 2 приведены полученные, согласно результатам калибровок изомерных сдвигов [8], числовые значения доли $4s$ -электронов мессбауэровских атомов для выделенных позиций, которые вносят вклад в формирование результирующей плотности электронного заряда на меченом ядре.

Концентрации $4s$ -электронов для двух a -позиций и позиции d_2 практически совпадают с литературными данными [8]. Увеличение доли $4s$ -электронов для позиции d_1 очевидно следует связать с наличием анионных вакансий в исследуемом приповерхностном слое, о чем свидетельствуют данные работы [7]. Так, по данным вторичной ионной масс-спектрометрии, поверхностный слой толщиной $15 \cdot 10^{-8}$ м характеризуется дефицитом по кислороду

Таблица 2

Электронная конфигурация мессбауэровских атомов железа в структуре эпитаксиальной монокристаллической пленки железиттриевого граната

[Table 2. The electronic configuration of iron atoms in the structure of epitaxial single crystal YIG film]

Позиция железа	Доля $4s$ -электронов	Электронная конфигурация
a_1	0,01	$3d^5 4s^{0,01}$
a_2	0,01	$3d^5 4s^{0,01}$
d_1	0,08	$3d^5 4s^{0,08}$
d_2	0,05	$3d^5 4s^{0,05}$

примерно на 20 %. Обусловленное этим увеличение расстояния обменного взаимодействия в цепочке $\text{Fe}_a^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}_d^{3+}$ и искажение симметрии локального окружения обуславливают уменьшение перекрытия электронных оболочек Fe^{3+} и O^{2-} , что приводит к увеличению вклада $4s$ -электронов в плотность электронного заряда на меченом ядре. Большая чувствительность d -позиции по отношению к кислородной нестехиометрии в данном случае, очевидно, обусловлена малым количеством ионов кислорода, которые ее формируют, по сравнению с a -позицией. О перестройке локального окружения для части ионов железа в тетраподрешетке свидетельствуют также различные знаки величины компоненты тензора ГЭП на резонансном ядре. Наличие спектра магнитонезэквивалентных позиций железа в тетраподрешетке подтверждает и уширение линий секстетов « d_1 » и « d_2 » на $\approx 0,07+0,11$ мм/с по сравнению с значениями полуширины линий для a -позиций. В исследуемых образцах обнаружено также нали-

чие дублетной компоненты, которая соответствует атомам железа в парамагнитном состоянии. Фиксация этой составляющей выходит за пределы погрешности примененных методов расшифровки и составляет ≈ 2 %. Значение квадрупольного расщепления дублета «D», равное $2,05 \pm 0,04$ мм/с, свидетельствует о снижении валентности ионов железа в приповерхностном слое с +3 до +2. Данный факт, очевидно, является прямым следствием формирования двух типов d -позиции, вследствие значительной концентрации точечных дефектов в анионной подрешетке в приповерхностной зоне и ростом степени ковалентности химической связи в переходном слое пленка—воздух. Наличие двухвалентного железа в приповерхностном слое пленки подтверждается значениями изомерного сдвига для парамагнитной компоненты. В совокупности все упомянутые выше факторы и приводят к необходимости трактовки экспериментального КЭМ-спектра с помощью приведенной на рис. 3 модели, где учитывается наличие двух кристаллических и, следовательно, магнитонезэквивалентных d -позиций и присутствует парамагнитная компонента.

Таблица 3

Равновесные ориентационные состояния намагниченности в эпитаксиальной монокристаллической пленке железиттриевого граната
[Table 3. The equilibrium state of the magnetization orientation in epitaxial single crystal YIG film]

Фаза	Тип анизотропии	Полярный угол θ	Азимутальный угол φ	Количество ОЛН
В	Легкий конус	$0 < \theta < \pi/2$ $\pi/2 < \theta < \pi$	$-\pi/6+n2\pi/3$	3
С			$\pi/6+n2\pi/3$	
			$-\pi/6+n2\pi/3$	
			$\pi/6+n2\pi/3$	

Примечание. n — целое число; ОЛН — ось легкого намагничивания.

Диаграмма пространственной ориентации направлений эффективных магнитных полей на ядрах Fe^{57} и соответствующих компонент тензоров ГЭП отдельных подрешеток представлена на рис. 4, а. Приведено сечение лабораторной плоскостью YOZ (см. рис. 1). В общем случае, согласно работе [3], следует учитывать наличие ориентационных фаз намагниченности В или С (табл. 3).

Известно [8], что эффективное магнитное поле на ядре иона железа и его магнитный момент антипараллельны между собой. Магнитные моменты железа в подрешетках

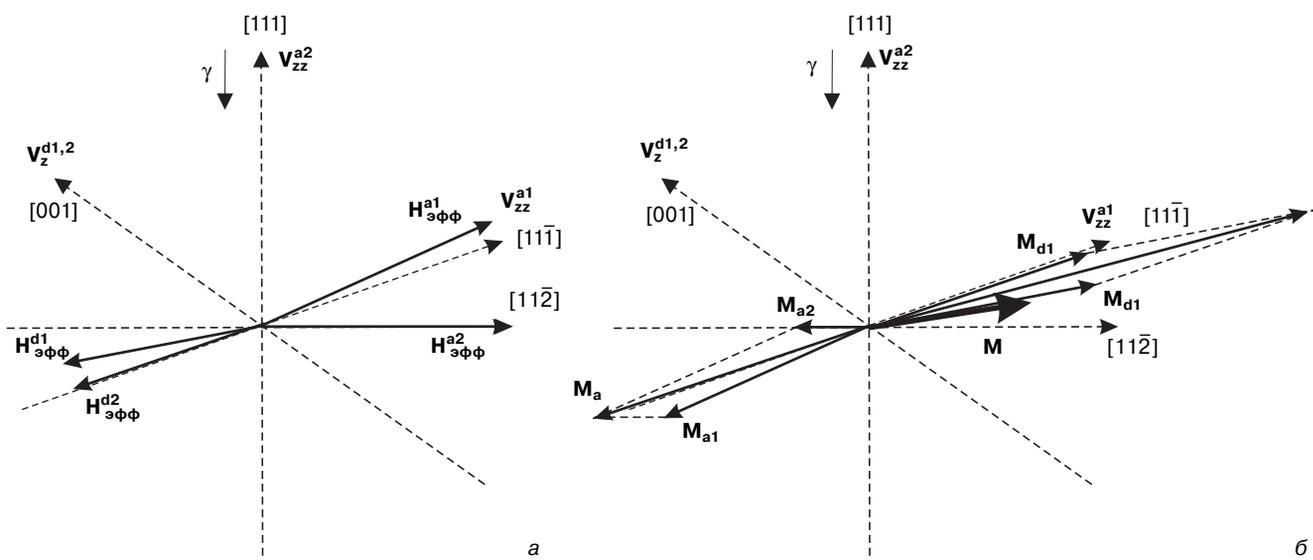


Рис. 4. Диаграмма ориентации направлений эффективных магнитных полей на ядрах Fe^{57} (а) и модельное представление процесса формирования результирующего вектора магнитного момента \mathbf{M} (б) в эпитаксиальной пленке ЖИГ (сечение плоскостью YOZ) (см. рис. 1)

Fig. 4. Diagram showing orientation directions of the effective magnetic fields at the Fe^{57} nuclei (a) and the model representation of the formation of the resultant magnetic moment vector \mathbf{M} in epitaxial YIG film (section plane YOZ as shown in Fig. 1)

граната составляют $m_{24d} = 4,2\mu_B$ и $m_{16a} = -4,0\mu_B$ [1]. Это открывает возможность для восстановления пространственной ориентации магнитных моментов отдельных подрешеток и наглядного представления процесса формирования результирующего вектора магнитного момента \mathbf{M} (рис. 4, б). Представленная модель основывается на предположении формирования магнитной микроструктуры в феррит–гранатовых пленках аналогично « jj »-связи в квантовой механике: сначала формируется магнитный момент цепочки $Fe_a^{3+}—O^{2-}—Fe_d^{3+}$, а затем происходит суммирование всех таких взаимодействий в структуре. Необходимо также отметить факт обнаружения незначительной неколлинеарности магнитных моментов a - и d -позиций железа, которая составляет $\approx 4^\circ$ и указывает на частичное нарушение антиферромагнитного упорядочения. Предложенная модель и полученные результаты хорошо коррелируют с данными работы [7], где было исследовано анизотропное поведение результирующего вектора магнитного момента \mathbf{M} в плоскости и установлена периодичность магнитных свойств при повороте на угол $\tau = n60^\circ$ (где n — целое число).

Заключение

Методом КЭМС установлен факт нарушения стехиометрии анионной подрешетки приповерхностных слоев ($\approx 8 \cdot 10^{-8}$ м) эпитаксиальной пленки ЖИГ, выращенной методом ЖФЭ, о чем свидетельствуют наличие в спектре дополнительного секстиплета от магнитонезэквивалентной d -позиции ионов железа и дублетная компонента, которая соответствует ионам железа в парамагнитном состоянии с промежуточной степенью валентности от +2 до +3. С применением метода диагонализации гамильтониана смешанных квадрупольных и магнитных взаимодействий для интерпретации КЭМ-спектра построена векторная диаграмма пространственной ориентации эффективных магнитных полей на ядрах Fe^{57} и восстановлен механизм формирования вектора результирующего магнитного момента эпитаксиальной пленки ЖИГ. Обнаружена незначительная неколлинеарность магнитных моментов в a - и d -позициях железа, которая составляет $\approx 4^\circ$.

Библиографический список

1. **Вонсовский, С. В.** Магнетизм / С. В. Вонсовский. — М.: Наука, 1971. — 1032 с.
2. **Гуденаф, Д.** Магнетизм и химическая связь / Д. Гуденаф. — М.: Металлургия, 1963. — 325 с.
3. **Ubizskii, S. B.** Orientation states of magnetisation in epitaxial (111)-oriented iron garnet films / S. B. Ubizskii // J. Magn. and Magn. Mater. — 1999. — V. 195. — P. 575—582.
4. **Белозерский, Г. Н.** Мессбауэровская спектроскопия как метод исследования поверхности / Г. Н. Белозерский. — М.: Энергоиздат, 1990. — 352 с.
5. **Башкиров, Ш. Ш.** Локальные магнитные поля на ядрах железа в иттриевом феррите–гранате, индуцированные внешним магнитным полем / Ш. Ш. Башкиров, Н. Г. Ивойлов, А. А. Монахов, В. А. Чистяков // ФТТ. — 1973. — Т. 15, № 4. — С. 1058—1061.
6. **Серегин, П. П.** Физические основы мессбауэровской спектроскопии / П. П. Серегин. — СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2002. — 169 с.
7. **Остафийчук, Б. К.** Мессбауэровские исследования монокристаллических пленок железоиттриевого граната во внешнем магнитном поле / Б. К. Остафийчук, В. М. Ткачук, О. М. Ткачук, В. Д. Федорин // Металлофизика и новейшие технологии. — 2000. — Т. 22, № 11. — С. 11—16.
8. **Гольданский, В. И.** Химические применения мессбауэровской спектроскопии / В. И. Гольданский. — М.: Мир, 1970. — 502 с.
9. **Камзин, А. С.** Мессбауэровские исследования свойств поверхности и объема пленок замещенных ферритов–гранатов в области точки Кюри / А. С. Камзин, Ю. Н. Мальцев // ФТТ. — 1997. — Т. 39, № 8. — С. 1410—1414.
10. **Mahdi, S.** Mossbauer spectroscopy study of substituted yttrium iron garnets / S. Mahdi, D. Abed-Fatah // Solid State Comm. — 1996. — V. 97. — P. 471—476.
11. **Greneche, J. M.** Spin reorientation in substituted iron garnets investigated by Mossbauer spectrometry / J. M. Greneche, H. Pascard // J. Magn. and Magn. Mater. — 1995. — V. 147. — P. 115—121.
12. **Остафийчук, Б. К.** Кристаллическая и магнитная структура имплантированных слоев монокристаллических пленок железоиттриевого граната / Б. К. Остафийчук, В. А. Олейник, В. М. Пыльшив, Б. Т. Семен, Л. М. Смеркло, Б. И. Яворский, В. И. Кравец, И. В. Коваль. — Киев: Ин-т металлофизики, 1991. — 70 с. (препр. АН УССР).
13. **Alff, C.** Hyperfine structure of Fe^{57} in yttrium–iron garnet from the Mossbauer effect / C. Alff, G. K. Wertheim // Phys. Rev. B. — 1961. — V. 122, N 5. — P. 1414—1417.
14. **Housley, R. M.** Electrostatic forces, molecular–orbital theory and the electric field gradient in yttrium iron garnet / R. M. Housley, R. W. Grant // Phys. Rev. B. — 1972. — V. 29, N 4. — P. 203—206.
15. **Kostishyn, V. G.** Mössbauer conversive spectroscopy of radiation defects in gamma-irradiated magnetic garnets / V. G. Kostishyn, L. M. Letyuk, M. N. Shipko, V. D. Fedoriv // J. Magn. and Magn. Mater. — 1996. — V. 160. — P. 361—362.
16. **Башкиров, Ш. Ш.** Конверсионные мессбауэровские исследования эпитаксиальных пленок смешанных ферритов–гранатов / Ш. Ш. Башкиров, Н. Г. Ивойлов, Е. С. Романов, А. П. Кирменский // ФТТ. — 1982. — Т. 24, № 9. — С. 2641—2647.
17. **Камзин, А. С.** Исследования распределения катионов в поверхностном слое и объеме пленок замещенных ферритов–гранатов / А. С. Камзин, Ю. Н. Мальцев // ФТТ. — 1997. — Т. 39, № 7. — С. 1248—1252.
18. **Костишин, В. Г.** Влияние температуры роста на структуру и некоторые свойства эпитаксиальных пленок $Y_3Fe_5O_{12}$ / В. Г. Костишин, В. В. Медведь, Л. М. Летюк // Неорган. материалы. — 1999. — Т. 35, № 2. — С. 222—226.
19. **Костишин, В. Г.** Мессбауэровская спектроскопия и некоторые оптические свойства эпитаксиальных пленок $Y_3Fe_5O_{12}$ с различным содержанием ионов Pb / В. Г. Костишин, В. В. Медведь, Л. М. Летюк, М. Н. Шипко // Известия вузов. Материалы электрон. техники. — 2000. — № 1. — С. 42—47.
20. **Kostishyn, V. G.** Magnetic microstructure and properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ epitaxial films with the various contents of Pb ions / V. G. Kostishyn, V. V. Medved, L. M. Letyuk // J. Magn. and Magn. Mater. — 2000. — V. 215–216. — P. 519—521.

Статья поступила в редакцию 02 марта 2015 г.

Study of Magnetic and Electrical Hyperfine Interactions in Yttrium Iron Garnet Films by Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy

Vladimir Vladimirovich Moklyak — Senior Researcher, Laboratory of Physics of magnetic films (23) (mvvmcv@mail.ru)

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, NAS of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA–03680 Kyiv–142, Ukraine

Abstract. In this paper, we used the method of conversion electron Mössbauer spectroscopy to study the magnetic and electric hyperfine interactions in the surface layers of epitaxial films of yttrium iron garnet (111) grown by liquid phase epitaxy. We observed a violation of the stoichiometry in the surface layers of the anion sublattice ($\approx 8 \cdot 10^{-8}$ m) of the yttrium iron garnet epitaxial film and, as a consequence, the formation of two types of d -positions, due to the large concentration of point defects in the anion sublattice in the surface area and increasing degree of covalence of the chemical communication in the film/air transition layer. We also revealed the existence of fixed doublet components which correspond to the iron ions in the paramagnetic state with an intermediate valence of $+2 \dots +3$. Application of the Hamiltonian mixed quadrupole diagonalization method and magnetic interactions to interpret the spectrum opened up the possibility of constructing a vector diagram of the spatial orientation of the effective magnetic fields at the Fe^{57} nuclei, resulting in restoration of the resultant magnetic moment vector formation mechanism for the yttrium iron garnet epitaxial film. We recorded a slight noncollinearity of magnetic moments at the a - and d -positions of iron which is equal to $\approx 4^\circ$. The results complement the experimental data on the formation of coherent electric and magnetic hyperfine interactions in epitaxial ferrite–garnet films and must be taken into account in the practical use of the magnetic properties of these materials.

Key words: yttrium iron garnet, liquid phase epitaxy, Mössbauer spectroscopy, hyperfine interactions, magnetic microstructure, effective magnetic field, magnetic moment.

References

1. Vonsovskij S. V. *Magnetizm* [Magnetism]. Moscow: Nauka, 1971. 1032 p. (In Russ.)
2. Gudenaf D. *Magnetizm i khimicheskaya svyaz* [Magnetism and the chemical bond]. Moscow: Metallurgiya, 1963. 325 p. (In Russ.)
3. Ubizskii S. B. Orientation states of magnetisation in epitaxial (111)-oriented iron garnet films. *J. Magn. and Magn. Mater.* 1999, vol. 195, pp. 575–582.
4. Belozerskij G. N. *Messbauerovskaya spektroskopiya kak metod issledovaniya poverkhnosti* [Mössbauer spectroscopy as a method for studying the surface]. Moscow: Energoizdat, 1990. 352 p. (In Russ.)
5. Bashkirov Sh. Sh., Ivojlav N. G., Monahov A. A., Chistjakov V. A. Local magnetic field at the iron nuclei in yttrium iron garnet, induced by an external magnetic field. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*. 1973, vol. 15, no. 4, pp. 1058–1061. (In Russ.)
6. Seregin P. P. *Fizicheskie osnovy messbauerovskoj spektroskopii* [Physical basis of Mössbauer spectroscopy]. Sankt–Peterburg: Izd–vo. SPbGPTU, 2002. 169 p. (In Russ.)
7. Ostafijchuk B. K., Tkachuk V. M., Tkachuk O. M., Fedoriv V. D. Mössbauer studies of single-crystal films of yttrium iron garnet in an external magnetic field. *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. 2000, vol. 22, no. 11, pp. 11–16. (In Russ.)
8. Gol'danskij V. I. *Himicheskie primeneniya messbauerovskoj spektroskopii* [Chemical applications of mössbauer spectroscopy]. Moscow: Mir, 1970. 502 p. (In Russ.)
9. Kamzin A. S., Mal'cev Ju. N. Mössbauer studies of the surface properties of the films and the amount of substituted iron garnets near the Curie point. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*. 1997, vol. 39, no. 8, pp. 1410–1414. (In Russ.)
10. Mahdi S., Abed–Fatah D. Mossbauer spectroscopy study of substituted yttrium iron garnets. *Solid State Comm.* 1996, vol. 97, pp. 471–476.
11. Greneche J. M., Pascard H. Spin reorientation in substituted iron garnets investigated by Mossbauer spectrometry. *J. Magn. and Magn. Mater.* 1995, vol. 147, pp. 115–121.
12. Ostafijchuk B. K., Olejnik V. A., Pylypiv V. M., Semen B. T., Smerklo L. M., Javorskij B. I., Kravec V. I., Koval' I. V. *Kristallicheskaja i magnitnaja struktura implantirovannyh sloev monokristallicheskikh plenok zhelezo–itrievogo granata* [The crystal and magnetic structure of the implanted layers of single-crystal films of yttrium iron garnet]. Kiev: In–t metallofiziki, 1991. 70 p. (prepr. AN USSR). (In Russ.)
13. Alff C., Wertheim G. K. Hyperfine structure of Fe^{57} in yttrium–iron garnet from the Mossbauer effect. *Phys. Rev. B*. 1961, vol. 122, no. 5, pp. 1414–1417.
14. Housley R. M., Grant R. W. Electrostatic forces, molecular–orbital theory and the electric field gradient in yttrium iron garnet. *Phys. Rev. B*. 1972, vol. 29, no. 4, pp. 203–206.
15. Kostishyn V. G., Letyuk L. M., Shipko M. N., Fedoriv V. D. Mössbauer conversive spectroscopy of radiation defects in gamma-irradiated magnetic garnets. *J. Magn. and Magn. Mater.* 1996, vol. 160, pp. 361–362. DOI: 10.1016/0304–8853(96)00231–4
16. Bashkirov Sh. Sh., Ivoilov N. G., Romanov E. S., Kirmenskij A. P. Conversion mössbauer study of epitaxial films of mixed iron garnets. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*. 1982, vol. 24, no. 9, pp. 2641–2647. (In Russ.)
17. Kamzin A. S., Mal'cev Ju. N. Studies of the distribution of cations in the surface layer and the volume of films substituted iron garnets. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*. 1997, vol. 39, no. 7, pp. 1248–1252. (In Russ.)
18. Kostishyn V. G., Medved' V. V., Letyuk L. M. Effect of growth temperature on the structure and properties of some of epitaxial films $Y_3Fe_5O_{12}$. *Neorganicheskie materialy = Inorganic materials*. 1999, vol. 35, no. 2, pp. 222–226. (In Russ.)
19. Kostishyn V. G., Medved' V. V., Letyuk L. M., Shipko M. N. Mössbauer spectroscopy and some optical properties of epitaxial films $Y_3Fe_5O_{12}$ with different contents of Pb ions. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2000, no. 1, pp. 42–47. (In Russ.)
20. Kostishyn V. G., Medved' V. V., Letyuk L. M. Magnetic microstructure and properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ epitaxial films with the various contents of Pb ions. *J. Magn. and Magn. Mater.* 2000, vol. 215–216, pp. 519–521.

Received March 2, 2015