

УДК 539.2

## ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НА ПОВЕРХНОСТЫЙ МАГНЕТИЗМ ГЕМАТИТА

*Болотин Д.Д., Максимова Е.М., Наухацкий И.А., Стругацкий М.Б.*

*Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина  
E-mail: [strugatsky@crimea.edu](mailto:strugatsky@crimea.edu)*

Для монокристаллов гематита,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , исследовано влияние реконструкции поверхности и кристаллографической ориентации грани на величину и знак энергии поверхностной анизотропии. При этом рассмотрено два возможных типа окончания грани. Показано, что учет реконструкции поверхности позволяет описать эксперимент. Зависимость энергии поверхностной анизотропии от угла, определяющего ориентацию грани, носит осциллирующий характер.

**Ключевые слова:** поверхностный магнетизм, слабые ферромагнетики, гематит.

### ВВЕДЕНИЕ

Поверхность кристалла, являясь естественным дефектом структуры, изменяет магнитные свойства в тонком приповерхностном слое магнетика. Нарушение симметрии окружения приповерхностных магнитных ионов приводит к существованию особой поверхностной магнитной анизотропии, энергия которой представляет собой разность между энергиями магнитных ионов на поверхности и в глубине кристалла. Однако в обычных ферромагнетиках проявление поверхностной анизотропии подавляется размагничивающими полями и значительной кристаллографической анизотропией в объеме. Оба эти фактора не существенны в легкоплоскостных слабых ферромагнетиках типа бората железа,  $\text{FeBO}_3$ , и гематита,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Поверхностная анизотропия в таких кристаллах не будет подавляться ввиду малости размагничивающих полей, пропорциональных слабой намагниченности, и практического отсутствия кристаллографической анизотропии в базисной плоскости. Поэтому такие кристаллы представляют собой идеальный модельный объект для наблюдения поверхностной анизотропии [1-5]. В наших работах [1, 3] изучалось влияние реконструкции поверхности и кристаллографической ориентации грани на эффекты поверхностного магнетизма в борате железа. Настоящая работа посвящена подобным исследованиям в гематите, имеющем сходную с боратом железа кристалломагнитную структуру.

### 1. РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГЕМАТИТА

Грани естественного роста гематита  $(01\bar{1}2)$ , на которых наблюдался поверхностный магнетизм [1], параллельны оси второго порядка кристалла и ортогональны плоскости симметрии. Для таких граней энергия поверхностной

анизотропии, определяемая как разность энергий магнитных ионов на поверхности и в глубине кристалла, может быть сведена к виду

$$\sigma = a_s \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + b_s \cos^2 \theta + \sin \theta \cos \theta (c_s \cos \varphi + d_s \sin \varphi). \quad (1)$$

Здесь  $\theta$  и  $\varphi$  – полярный и азимутальный углы антиферромагнитного вектора, отсчитываемые от осей третьего и второго порядков кристалла, соответственно.

В соответствии со своим определением энергия (1) не содержит вклада, связанного с энергией легкоплоскостной анизотропии в объеме кристалла. Учет этой анизотропии должен привести к существованию приповерхностного переходного слоя типа доменной границы, в котором магнитные моменты разворачиваются от равновесной ориентации на поверхности к ориентации, параллельной базисной плоскости в объеме кристалла. При этом плавность разворота определяется величиной обменного взаимодействия. Таким образом, переходный слой обладает энергией, которая вместе с энергией поверхностной анизотропии определяет равновесные углы спинов на поверхности грани. В случае пренебрежения очень слабой базисной анизотропией в глубине кристалла переходный слой связан с изменением только угла  $\theta$ . Поверхностная плотность энергии переходного слоя определяется так [3]:

$$\gamma_\theta = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left\{ A \left( \frac{d\theta'}{dS} \right)^2 + a \cos^2 \theta' \right\} dS = \sqrt{aA} (1 - \sin \theta), \quad (2)$$

где  $A$  – параметр неоднородного обмена;  $a$  – константа одноосной кристаллографической анизотропии в объеме;  $\theta'$  и  $\theta$  – полярные углы антиферромагнитного вектора в объеме и на поверхности кристалла, соответственно.

Характерная энергия переходного слоя для гематита  $\sqrt{a \cdot A} \approx 1,1$  эрг/см<sup>2</sup> значительно превосходит константы поверхностной анизотропии  $a_s, b_s, c_s, d_s \sim 0,1$  эрг/см<sup>2</sup> [1] (для бората железа различие между энергией переходного слоя и константами поверхностной анизотропии еще больше, см. [5]). Поскольку выход магнитных моментов приповерхностных ионов Fe<sup>3+</sup> из базисной плоскости ведет к возрастанию «большой» энергии  $\gamma_\theta$  и уменьшению «малой»  $\sigma$ , неколлинеарность магнитных моментов в переходном слое является энергетически невыгодной: магнитные моменты оказываются практически в базисной плоскости:  $\theta'(S) \approx \theta \approx \pi/2$ . Поверхностная анизотропия и обменное взаимодействие закрепляют спины в приповерхностном слое вдоль некоторого направления в базисной плоскости, задаваемого ориентацией поверхностных спинов  $\varphi$ . В этом случае выражение для энергии поверхностной анизотропии (1) существенно упрощается. Константа  $a_s$  полностью определяет эту энергию [4, 5]:

$$\sigma = a_s \cos^2 \varphi \quad (3)$$

В Таблице 1 представлены результаты расчета в магнитодипольном приближении констант одноосной поверхностной анизотропии  $a_s(t)$  для небазисной грани (01 $\bar{1}$ 2) гематита при комнатной температуре [1]. Два значения величины  $a_s$  соответствуют двум возможным типам окончания грани [1] (см. Рис. 2). Здесь же

для сравнения приведены результаты для грани  $(10\bar{1}4)$  бората железа, полученные в [2] также при комнатной температуре (см. Табл. 1). Отметим, что константы  $a_s$  для гематита значительно превосходят константы для бората железа, что, по-видимому, связано с меньшим средним расстоянием между магнитными ионами в гематите [4].

Таблица 1

Константы поверхностной анизотропии для бората железа и гематита

эрг/см <sup>2</sup>	$a_s$ (t)	$a_s$ (e)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ( $01\bar{1}2$ )	-0,173	-
	0,093	0,185
$\text{FeBO}_3$ ( $10\bar{1}4$ )	0,014	0,031

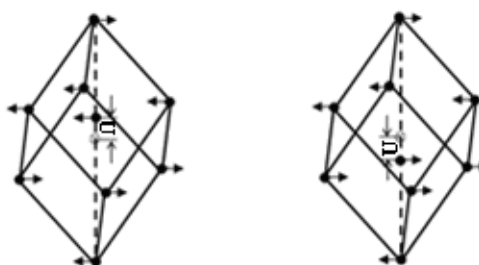


Рис. 2. Наименьший ромбоэдр с гранями  $(01\bar{1}2)$  для гематита.  $U$  – смещение иона  $\text{Fe}^{3+}$  из центра.

В Таблице 1 показаны также экспериментальные значения констант  $a_s(e)$ , полученные при  $T = 300$  К из измерений полей намагничивания поверхности (критических полей)  $H_c$  [1,2]:

$$a_s = \sqrt{AM \cdot H_c} / 2, \quad (4)$$

где  $M$  – спонтанная намагниченность.

Наблюдаемое расхождение между теорией и экспериментом может быть связано с реконструкцией поверхности [3], которая имеет место в реальных кристаллах. В приповерхностной области изменяются не только магнитные, но и упругие взаимодействия, что ведет к смещению поверхностных атомов из их кристаллографических позиций (Рис. 3). Константа поверхностной анизотропии  $a_s$  сильно зависит от параметра решетки, а в приповерхностной области:  $a_s \sim a^{-5}$ . Поэтому реконструкция поверхности должна существенно влиять на поверхностный магнетизм.



Рис. 3. Простейшие модели реконструкции поверхности (условно плоскость рисунка совпадает с базисной плоскостью кристалла).

На Рис. 4 представлены результаты расчетов зависимостей констант  $a_s$  от относительного смещения поверхностного слоя ионов  $Fe^{3+}$  для грани  $(01\bar{1}2)$  гематита. Построены две кривые в соответствии с двумя типами окончания грани (см. выше). На одной из кривых указана экспериментальная точка. При этом второй тип окончания грани, видимо, не реализуется. Видно, что экспериментальное значение константы  $a_s$  достигается при деформациях сжатия  $\approx 7\%$ .

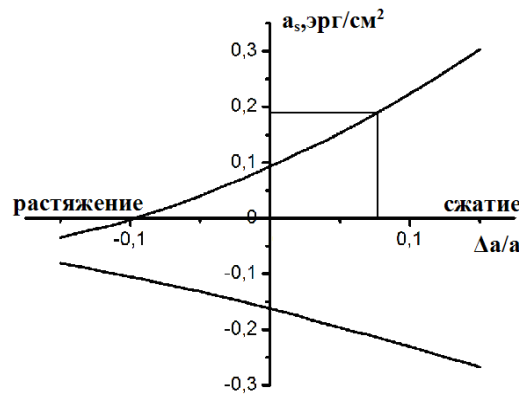


Рис. 4. Зависимости констант  $a_s$  от относительного смещения поверхностного слоя ионов  $Fe^{3+}$  для двух типов окончания грани  $(01\bar{1}2)$  гематита. На одной из кривых указана экспериментальная точка.

Отметим, что знак константы  $a_s$  определяет ориентацию легкой оси антиферромагнитного вектора в базисной плоскости кристалла. Случай  $a_s > 0$  соответствует ориентации легкой оси вдоль оси второго порядка, лежащей в плоскости грани  $(01\bar{1}2)$ ; если  $a_s < 0$ , легкая ось ориентируется в ортогональном направлении – в плоскости симметрии. Как видно из Рис. 4, ориентация легкой оси не изменяется в значительном диапазоне деформаций.

## 2. ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОЙ АНИЗОТРОПИИ ОТ ТИПА ГРАНИ

Симметрия и величина энергии одноосной поверхностной анизотропии кристалла определяются типом поверхности, так как эта энергия в соответствии со своим определением зависит от характера и симметрии расположения атомов в приповерхностной области (см. [2, 5]). В частности, из симметричных соображений, можно заключить, что в случае базисной грани (0001) ромбоэдрического магнетика поверхностная анизотропия с легкой осью в плоскости грани должна отсутствовать. Для кристалла гематита экспериментально и теоретически поверхностный магнетизм исследовался на естественных небазисных гранях  $(01\bar{1}2)$  [1]. Представляет интерес систематическое изучение зависимости поверхностной анизотропии от кристаллографической ориентации граней кристалла гематита, включая гипотетические, которые в процессе роста не формируются. Такие грани можно получать искусственно, путем соответствующих срезов. Рассмотрим семейство граней, параллельных оси второго порядка кристалла. Для таких граней с учетом невыхода магнитных векторов из базисной плоскости сохраняется соотношение (3). Мы рассчитали в магнитодипольном приближении константы  $a_s$  для семейства граней, параллельных оси второго порядка, различающихся углом  $\alpha$ , образуемым гранью с базисной плоскостью. Рис. 5 представляет зависимости  $a_s(\alpha)$  при повороте грани вокруг оси второго порядка от ориентации (0001) к  $(01\bar{1}2)$ .

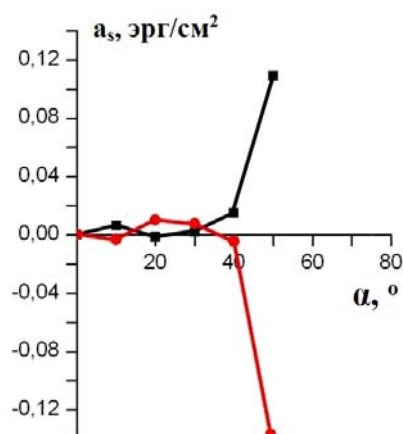


Рис. 5. Зависимость константы поверхностной анизотропии от кристаллографической ориентации грани для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Кривые  $a_s(\alpha)$  имеют ряд экстремумов. Существуют точки ориентационных фазовых переходов по углу  $\alpha$ , при прохождении через которые меняется знак энергии поверхностной анизотропии и ориентация легких осей. В рассматриваемом диапазоне изменения угла  $\alpha$  максимальное значение энергии поверхностной анизотропии достигается в случае естественной грани  $(01\bar{1}2)$ . Для базисной грани  $a_s = 0$ , что находится в соответствии с симметрией (см. выше).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для естественной грани  $(01\bar{1}2)$  гематита исследовано влияние на энергию поверхностной анизотропии реконструкции поверхности. Смещение поверхностного слоя магнитных ионов на несколько процентов позволяет описать эксперимент. При этом симметрия анизотропии не изменяется. Установлена ориентационная зависимость величины энергии поверхностной анизотропии в кристаллах гематита для семейства плоскостей, параллельных оси второго порядка. Эта зависимость носит осцилляционный характер. Для рассматриваемого семейства плоскостей максимальная поверхностная энергия соответствует грани  $(01\bar{1}2)$ .

## Список литературы

1. Кринчик Г. С. Поверхностный магнетизм гематита / Кринчик Г. С., Зубов В. Е. // ЖЭТФ. – 1975. – Т.69, № 2(8). – С. 707 - 721.
2. Zubov V. E. Near-Surface Magnetic Structures in Iron Borate / Zubov V. E., Krinchik G. S., Seleznyov V. N., Strugatsky M. B. // JMMM. – 1990. – Vol. 86. – P. 105 - 114.
3. Maksimova E. M. Surface magnetism of real iron borate monocrystal / Maksimova E. M., Nauhatsky I. A., Strugatsky M. B., Zubov V. E. // JMMM. – 2010. – Vol. 322. – P. 477-480.
4. Болотин Д. Д. Сравнительный анализ кристалломагнитной структуры бората железа и гематита / Болотин Д. Д., Максимова Е. М., Стругацкий М. Б. // Ученые записки Таврического национального университета имени В. И. Вернадского. Серия: Физико-математические науки. – 2010. – Т. 23(62), № 3. – С. 149 - 155.
5. Максимова Е. М. Зависимость энергии поверхностной анизотропии бората железа  $\text{FeBO}_3$  от кристаллографической ориентации грани / Максимова Е. М., Наухацкий И. А., Стругацкий М. Б., Ягупов С. В., Зубов В. Е. // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия: Физико-математические науки. – 2011. – Т. 24(63), № 2. – С. 163 - 168.

**Болотін Д. Д. Вплив кристалічної структури поверхні на поверхневий магнетизм гематиту / Болотін Д. Д., Максимова О. М., Наухацький І. А., Стругацький М. Б. // Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Фізико-математичні науки. – 2012. – Т. 25(64), № 1. – С. 206-211.**

Для монокристалів гематиту,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , досліджено вплив реконструкції поверхні і кристаллографічної орієнтації грані на величину і знак енергії поверхневої анізотропії. При цьому розглянуто два можливі типи закінчення грані. Показано, що врахування реконструкції поверхні дозволяє описати експеримент. Залежність енергії поверхневої анізотропії від кута, що визначає орієнтацію грані, має осциляційний характер.

**Ключові слова:** поверхневий магнетизм, слабкі ферромагнетики, гематит.

**Bolotin D. D. Effect of surface crystal structure on surfacemagnetism of hematite / Bolotin D. D., Maksimova E. M., Nauhatsky I. A., Strugatsky M. B. // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2012. – Vol. 25(64), No 1. – P. 206-211.**

For hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  monocrystals it was investigated the effect of surface reconstruction and the crystallographic orientation of the face on the magnitude and sign of surface anisotropy energy. Two possible types of face ends were considered. It was shown that accounting for the reconstruction of the surface allows us to describe the experiment. Dependence of surface anisotropy energy on the angle that determines the orientation of the face is of oscillatory form.

**Keywords:** surface magnetism, weak ferromagnets, hematite.

*Поступила в редакцию 26.04.2012 г.*