

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2

МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ YFeO_3 ПО ДАННЫМ СИНХРОТРОННОЙ МЁССБАУЭРОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2023 г. В. В. Изюров^{а, *}, А. П. Носов^а, И. В. Грибов^а, М. А. Андреева^б

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бМГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119999 Россия

*e-mail: koleson01@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2023 г.

После доработки 23.05.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

Исследованы магнитные свойства ультратонких монокристаллических пленок ортоферрита $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$ методом мессбауэровской рефлектометрии. Измерения мессбауэровских спектров проведены на синхротроне ESRF в геометрии отражения. При изменении температуры от 3.6 до ~ 773 К расщепление зеемановского секстета в спектрах последовательно уменьшается и одновременно в них появляется квадрупольный дублет, свидетельствующий о развитии магнитного фазового перехода. По температурным зависимостям магнитного сверхтонкого поля B_{hf} для основной орторомбической фазы $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$ определены значения температуры Нееля $T_N \cong 593, 562$ и 567 К и критического параметра $\beta \cong (0.28-0.3) \pm 0.02$ в пленках толщиной 28, 6.5 и 4 нм соответственно. Анализ изменения соотношения интенсивностей линий в зеемановском секстете с температурой позволяет проследить за последовательным разворотом направления антиферромагнитных осей в $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$ к плоскости поверхности при увеличении температуры, а также уменьшении толщины пленки.

Ключевые слова: ортоферрит иттрия, мессбауэровская спектроскопия, антиферромагнетики, тонкие пленки

DOI: 10.31857/S0015323023600235, EDN: OZIIJI

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно ведутся исследования в области антиферромагнитной (АФМ) спинтроники — раздела физики спин-зависящих явлений, тесно связанных с особенностями магнитной структуры материалов с антиферромагнитным типом упорядочения [1, 2]. Отличительной особенностью материалов и явлений АФМ спинтроники является возможность изучения и последующего их потенциального использования в терагерцовом (ТГц) диапазоне частот. В наиболее простом приближении магнитную структуру АФМ-материалов можно описать в двухподрешеточной модели, то есть как систему двух подрешеток с суммарной ориентацией спинов, равной нулю (для компенсированных антиферромагнетиков). В ортоферритах состава ReFeO_3 , Re — где редкоземельный элемент, при доминирующем АФМ упорядочении за счет взаимодействия Дзюлошинского [3] возникает слабый ферромагнетизм (СФМ), обусловленный небольшим “скосом” подрешеток. Особенностью магнитной структуры АФМ-материалов является наличие

сильных обменных взаимодействий между подрешетками, за счет чего резонансные частоты сдвигаются в терагерцовый диапазон, в то время как для ферромагнитных материалов частотный диапазон ограничен верхним пределом порядка десятков гигагерц.

В настоящее время предложены варианты реализации наноструктур, обеспечивающих генерацию [4–6] и детектирование [7] терагерцового излучения в наноструктурах типа АФМ/тяжелый металл, основанные на использовании прямого и обратного спиновых эффектов Холла. Отличительной характеристикой таких наноструктур является использование в них слоев АФМ-материалов с типичными толщинами порядка единиц нанометров [5, 6]. При теоретическом моделировании таких структур, как правило, используют магнитные характеристики объемных АФМ-материалов, что, в общем случае, нуждается в независимом экспериментальном подтверждении.

Исторически орторомбический ортоферрит иттрия YFeO_3 был одним из первых АФМ-материалов, на объемных образцах которого были вы-

полнены достаточно подробные исследования механизмов формирования основного АФМ-состояния в условиях конкуренции различных типов магнитных взаимодействий и определены основные магнитные характеристики. Для объемных монокристаллов экспериментально были получены значения температуры Нееля $T_N = 643$ [8], 650 [9] и 655 K [10]. Для нанокристаллического состояния с размерами кристаллитов ~ 200 –800 нм величина T_N практически не изменяется ($T_N = 644$ K) [11]. Однако по данным работы [12] уменьшение размеров кристаллитов до ~ 90 –150 нм приводит к понижению температуры Нееля до 595 K.

Мёссбауэровская спектроскопия — один из наиболее информативных методов исследования магнитных параметров железосодержащих соединений, поскольку дает представление о локальных, а не средних по объему, магнитных свойствах. Мёссбауэровские исследования объемных образцов $Y^{57}FeO_3$ были выполнены достаточно давно [8, 9, 13, 14]. Мёссбауэровский спектр ортоферрита $Y^{57}FeO_3$ представлен одним секстетом, соответствующим октаэдрическому положению атомов Fe. Величина магнитного сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe B_{hf} при комнатной температуре составляет ~ 49 –51 Тл [11, 13, 14]. Следует отметить слабую зависимость B_{hf} от структурного состояния ортоферрита. Для нанокристаллитов с размерами 200–800 нм были получены сравнимые значения $B_{hf} = 49.9$ Тл [15].

Отдельным вопросом, в первую очередь представляющим интерес для фундаментальной теории фазовых переходов и критических явлений, является критическое поведение вблизи температуры Нееля. Для критического параметра β (см. формулу (1) в рамках различных теорий получаются значения от $\frac{1}{8}$ (двумерная модель Изинга) до $\frac{1}{2}$ (теория молекулярного поля, теория Ландау фазовых переходов второго рода, метод функций Грина) [13, 16–18]. В экспериментах, выполненных на объемных материалах, также были получены разные значения: от 0.36 ± 0.01 [19] до 0.55 ± 0.04 [17]. Вопрос об эволюции магнитных характеристик с уменьшением размерности АФМ-материалов во многих аспектах остается нерешенным. Сравнительно недавно [20] для наноразмерных частиц АФМ NiO было обнаружено аномальное сохранение магнитного упорядочения при температурах, превышающих температуру Нееля для объемного материала. Для объяснения этих закономерностей в работе [21] была предложена концепция экстраординарного фазового перехода.

Тонкие монокристаллические пленки ортоферрита иттрия были получены сравнительно недавно. Изучение зависимости их физических

свойств от толщины для нанометровых значений толщин — отдельная физическая задача, представляющая большой интерес для физики низкоразмерных материалов в конкуренции с различными типами магнитных взаимодействий. Лабораторная мёссбауэровская спектроскопия не имеет достаточной чувствительности для исследования таких объектов. Мёссбауэровская спектроскопия в скользящей геометрии, позволяющая исследовать ультратонкие пленки с толщиной вплоть до одного атомного слоя (см., напр., [22–25]), может быть реализована только с использованием остроуправленного синхротронного излучения (СИ). Но и в этих исследованиях для увеличения чувствительности необходимо обогащение образца изотопом ^{57}Fe .

В настоящей работе выполнены экспериментальные исследования температурных зависимостей мёссбауэровских спектров отражения синхротронного излучения от ультратонких монокристаллических пленок ортоферрита $Y^{57}FeO_3$. Были изучены пленки с толщинами от 4 до 40 нм с целью выявления особенностей изменения магнитных и структурных характеристик ортоферрита при переходе к ультратонким пленкам. Прослежена эволюция спектров с изменением температуры, и последовательность изменений магнитных состояний. Получены значения температуры Нееля и критического параметра.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Тонкие пленки $YFeO_3$ были выращены методом магнетронного распыления на переменном токе. Поликристаллическую мишень стехиометрического состава приготавливали по стандартной технологии твердофазного синтеза из смеси порошков Fe_2O_3 и Y_2O_3 . Окончательное спекание проводили при температуре 1723 K на воздухе в течение 5 ч. Фазовый состав мишени контролировали методом рентгеновской дифракции (XRD). Были подготовлены два типа мишеней. Первый содержал железо с 95%-ным обогащением по изотопу ^{57}Fe . Эта мишень использована для приготовления пленок для мёссбауэровских исследований. В качестве подложек использовали эпитопированные монокристаллические пластины $Al_2O_3(1\bar{1}0\ 2)$ с типичными размерами $15 \times 10 \times 0.4$ мм³. Пленки осаждали с использованием газовой смеси 90% Ar + 10% O₂ при общем давлении 0.9 Па и мощности разряда 100 Вт. В процессе осаждения температуру подложки поддерживали на уровне 473 K. Типичные скорости осаждения составляли около 1.5 нм/мин. После осаждения пленки подвергали дополнительной термообработке на воздухе при 1073 K в течение 3 ч. Толщину пленок определяли с помощью оптического профилометра ZYGO.

Для мёссбауэровских синхротронных исследований была изготовлена серия клиновидных пленок $Y^{57}FeO_3$ толщиной от 3 до 40 нм (далее — пленки с градиентной толщиной), чтобы охватить более широкий диапазон толщин. Для пленок в диапазоне толщин 3–11 нм максимальный градиент толщины пленки по ширине подложки не превышал 0.36 нм/мм, а для пленок в диапазоне толщин 12–40 нм он не превышал 1.2 нм/мм.

Рентгеноструктурное тестирование изготовленных ультратонких пленок $YFeO_3$ было проведено в ИК РАН [26]. Для этих исследований в режимах, идентичных использованным для получения обогащенных пленок, приготавливали пленки с фиксированными толщинами в диапазоне от 3 до 40 нм используя небогатенные мишени Fe_2O_3 . XRD исследования показали, что основной кристаллографической фазой пленок является орторомбическая с постоянными решетки $a = 0.527$ нм, $b = 0.558$ нм, $c = 0.759$ нм. Пленки характеризуются ярко выраженной текстурой [001]. В пленках толщиной 40 нм обнаружены низкоинтенсивные рефлексы, соответствующие фазе железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЖИГ). У пленок этой толщины орторомбическая ось c ориентирована по нормали к поверхности. В пленках толщиной 4 нм обнаружены рефлексы, соответствующие малому количеству гексагональной фазы $YFeO_3$. У пленок этой толщины орторомбическая ось c ориентирована в плоскости.

Мёссбауэровские спектры отражения в условиях скользящего падения пучка СИ измеряли на линии ID18 ESRF [27] в рамках заявки на проведение измерений HC4300 с использованием синхротронного мёссбауэровского источника (SMS — Synchrotron Mossbauer Source) [28] в двух сессиях: низкотемпературной (от 3.6 К до 273 К) и высокотемпературной (от 273 до 800 К). Измерения в области низких (3.6–273 К) температур выполняли в криомагнитной камере с использованием сверхпроводящего магнита. (Результаты измерений спектров пленок $Y^{57}FeO_3$ в магнитном поле представлены частично в работе [26], здесь этот материал не включен). Измерения в области высоких температур (273–800 К) выполняли с использованием высокотемпературной приставки. Перед проведением измерений образцы монтировали в держатель кассетного типа, позволявший одновременно загружать несколько образцов и позиционировать их под пучком. Ширина пучка СИ составляла 11 мкм, так что при поперечном к градиенту толщины образцов положении пучка СИ вариацией толщины можно было пренебречь.

Угловые зависимости рентгеновского отражения (рентгеновская рефлектометрия) измеряли на пленках с градиентной толщиной при выбранном положении пучка СИ на образце. Далее из-

меряли мёссбауэровские спектры отражения на угле в области критического угла при том же позиционировании пучка СИ. Измерения кривых рентгеновской рефлектометрии необходимы как для определения нулевого угла скольжения и критического угла полного внешнего отражения, так и для оценки толщины пленки $Y^{57}FeO_3$ при выбранном положении пучка СИ. Для измерения кривых рентгеновской рефлектометрии ядерный монохроматор SMS слегка разворачивали из точного положения для чисто ядерного рефлекса в положение Umweg рефлекса, что увеличивало спектральную ширину селективируемого излучения от $\sim 10^{-8}$ эВ (в чисто ядерном брэгговском отражении) до $\sim 10^{-2}$ эВ. Это не сказывалось на параметрах рентгеновского рассеяния на длине волны $\lambda = 0.086$ нм с энергией фотонов 14.4 кэВ, однако позволяло существенно увеличить интенсивность сигнала. Представленные на рис. 1 кривые рентгеновской рефлектометрии для трех исследованных толщин только в одном случае характеризуются наличием осцилляций Кизиха, которые позволяют определить усредненную по облучаемой области толщину пленки достаточно точно. Для двух других кривых определение толщины имеет оценочный характер. Различие профилей электронной плотности для толщин ~ 28 и ~ 4 –6 нм можно объяснить тем, что рост пленок в этих диапазонах толщин происходит по разным механизмам: до 15 нм — по механизму послойного-плюс-островкового роста Странского–Крастанова, а более 15 нм — по механизму послойного роста Франка–Ван дер Мерве [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные мёссбауэровские спектры отражения при угле скольжения 2.09 мрад (в области полного внешнего отражения) представлены на рис. 2. Величина магнитного сверхтонкого расщепления спектров при температуре 3.6 К соответствует литературным данным по магнитному сверхтонкому полю $B_{hf} \cong 55$ Тл на ядрах ^{57}Fe в орторомбической фазе $Y^{57}FeO_3$ [13, 14].

При температуре 3.6 К для всех пленок заметно наличие небольшого вклада от секстета с меньшим расщеплением, однако при повышении температуры происходит асимметричное уширение всех линий и этот вклад становится трудно-различимым.

Дополнительное исследование с приложенным внешним магнитным полем, а также рентгеновское дифракционное исследование, позволили установить, что в образцах присутствует некоторое количество ферромагнитного железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЖИГ) [26]. Атомы железа в ЖИГ располагаются в окта- и тетраэдрических окружениях в соотношении 2 : 3. При этом магнитные

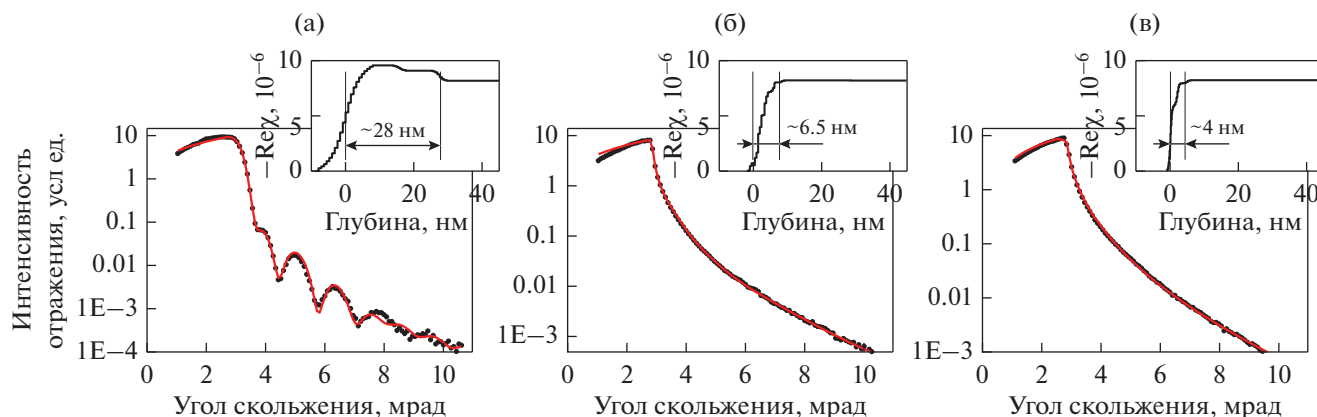


Рис. 1. Кривые рентгеновской рефлектометрии, измеренные на длине волны $\lambda = 0.086$ нм (для энергии фотонов 14.4 кэВ, соответствующей ядерному переходу) для трех областей градиентных пленок, на которых измерялись мессбауэровские спектры отражения, представленные на рис. 2. На вставках: полученные при обработке кривых рефлектометрии зависимости от глубины действительных частей рентгеновской восприимчивости $-\text{Re}\chi$ (в единицах 10^{-6}), пропорциональной электронной плотности, позволяющие оценить реальную толщину исследованных пленок при выбранном положении пучка СИ. Результирующие значения толщин также приведены на вставках.

моменты атомов железа для этих двух позиций ориентированы антипараллельно. Расщепление секстета ($B_{\text{hf}} \cong 54$ Тл), соответствующее октаэдрическому положению атомов железа в $\text{Y}_3^{57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при 3.6 К, близко к секстету ортоферрита $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$, а секстет, соответствующий тетраэдрическому положению атомов железа, имеет заметно меньшее расщепление ($B_{\text{hf}} \cong 47$ Тл) [30–34]. Именно этот секстет можно достаточно надежно выделить на спектрах при низких температурах. Соответственно, два дополнительных зеемановских секстета, кроме двух секстета, характеризующих $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$, с антипараллельным направлением B_{hf} , следует принимать во внимание в модели при анализе спектров. Отметим, что согласно [35, 36] магнитная структура ортоферрита YFeO_3 соответствует $G_x A_y F_z$ конфигурации, т.е. характеризуется двумя АФМ-осями для четырех атомов железа в элементарной ячейке. Но в силу зеркальной симметрии относительно оси z , спектральные вклады от ^{57}Fe ядер для обеих АФМ-осей оказались эквивалентными.

Определение относительной доли атомов ^{57}Fe в примесной фазе $\text{Y}_3^{57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в исследуемых пленках возможно только по спектрам, измеренным при низких температурах, в которых секстет, соответствующий ядрам ^{57}Fe в тетраэдрическом окружении, можно выделить сравнительно надежно. Учитывая, что доли атомов в тетра- и октаэдрическом окружении соотносятся как 3 : 2, то количество примесной ЖИГ-фазы можно оценить по относительной площади этих двух секстета (в предположении, что вероятности эффекта Мёссбауэра в этих фазах различаются несущественно). Для пленок, исследование которых

проведено в данной работе, относительное количество атомов ^{57}Fe в примесной фазе $\text{Y}_3^{57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ соответствует $\sim 17 \pm 2\%$.

Изменение спектров с температурой характеризуется изменением не только величины B_{hf} для четырех рассматриваемых секстета (параметры 2-х секстета в $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$ одинаковые, но ориентация задается антипараллельной), но и изомерного сдвига и небольшого квадрупольного смещения, а также последовательного уширения всех линий. Отметим, что для трех исследованных толщин пленок высокотемпературная конечная дублетная структура спектров различается существенно, что не позволяет связать параметры дублетов с конкретными фазами, присутствующими в образце. Как показали дополнительные рентгеноструктурные измерения, в образцах присутствуют некоторые другие оксиды железа, а также гексагональная модификация YFeO_3 [26]. Наличие градиента толщины по поверхности образцов создавало дополнительные сложности. Синхротронные измерения проводили в процессе двух сессий. При повторной юстировке образцов в высокотемпературной камере можно было сместить положение пучка на образце, так что исследуемая толщина в первом и втором циклах измерений могла немного измениться. С учетом наличия в пленках двух структур YFeO_3 и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в двух состояниях (АФМ и парамагнитном), для обработки всех спектров использовали модель, включающую четыре секстета (по два с противоположным направлением B_{hf} для каждой фазы) и два дублета. Поэтому при подгонке каждого спектра было необходимо варьировать около 50 параметров.

Несмотря на то, что измеренные спектры отражения похожи на мёссбауэровские спектры погло-

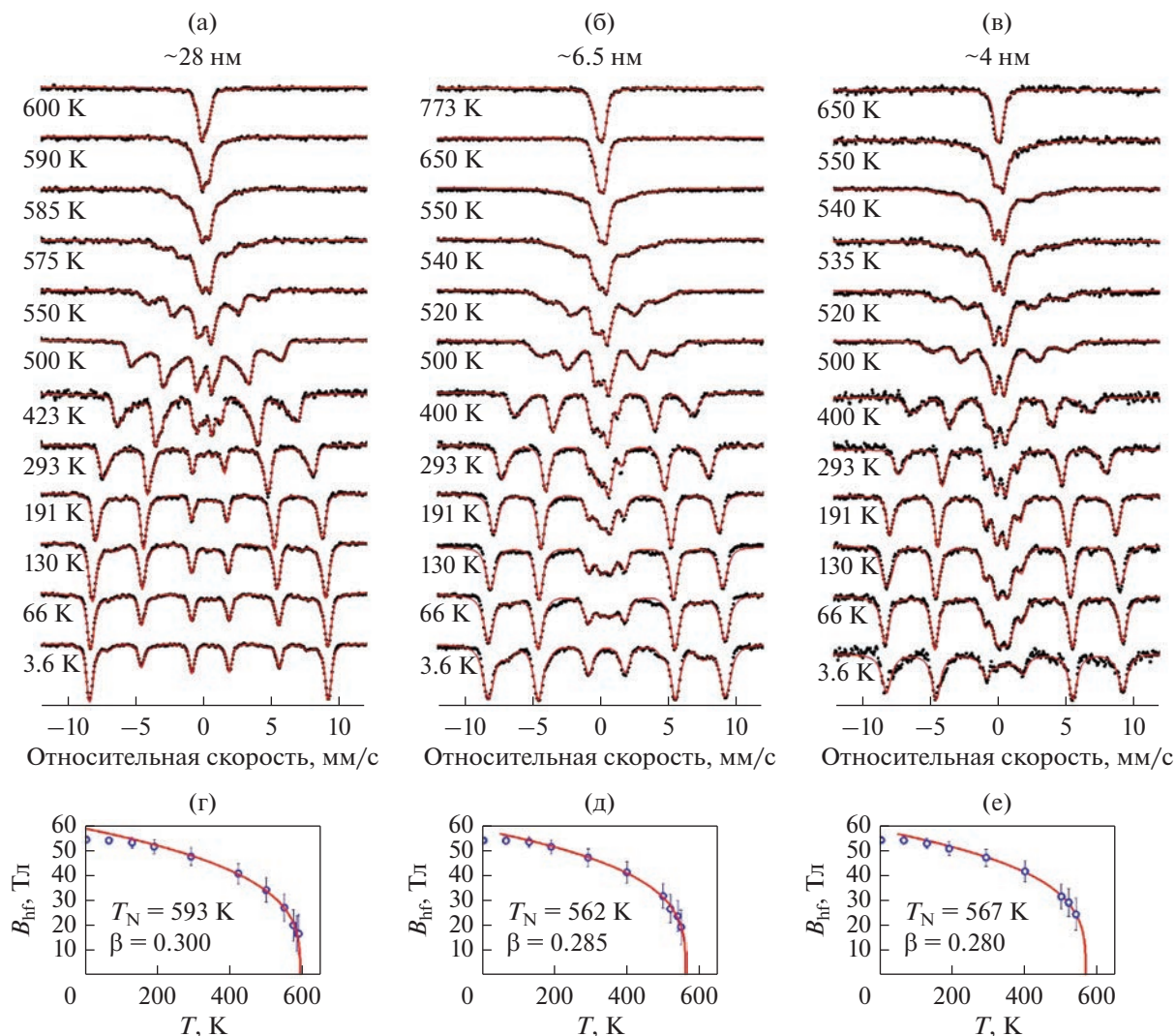


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры отражения, измеренные для трех толщин пленок ~ 28 , ~ 6.5 и ~ 4 нм в интервале температур от 3.6 до 773 K при угле скольжения 0.12° (2.09 мрад) — (а–в). Температурные зависимости величин максимального сверхтонкого поля B_{hf} , полученные при обработке соответствующих мёссбауэровских спектров (символы). Сплошные линии — подгонка экспериментальных данных в высокотемпературной области зависимостью (1), позволяющей определить значения T_N и критического параметра β (г–е). Отметим, что приведенные численные значения T_N и β носят оценочный характер, поскольку существенное уширение всех линий в спектрах и их перекрытие при приближении к температуре фазового перехода усложняют корректное определение B_{hf} в этой области температур.

щения, обычное разложение спектров отражения на сумму мультиплетов с помощью стандартных программ обработки мёссбауэровских спектров проводить нельзя, как было показано ранее в работе [37]. Поэтому обработку измеренных спектров выполняли с использованием нашей авторской программы REFSPC [38, 39], расчет спектров отражения в которой проводится по общей теории отражения от анизотропных многослойных структур [40, 41]. Следует учитывать, что рефлектометрия является поверхностно-чувствительным методом: основной вклад в спектры отражения при углах скольжения, меньших угла полного внешнего отражения, дают толщины порядка 3–5 нм. Пример

обработки спектра от пленки толщиной ~ 28 нм представлен на рис. 3.

Величины магнитного сверхтонкого поля основной фазы при комнатной температуре $B_{hf} = 47.8 \pm 0.1$, 47.2 ± 0.1 , 47.4 ± 0.1 Тл для пленок с толщинами ~ 28 , ~ 6.5 и ~ 4 нм соответственно, получены при подгонке спектров. Данные величины оказались несколько меньше значений B_{hf} для объемных образцов YFeO_3 (~ 50 Тл [11, 13, 14]), но не слишком сильно отличались для трех исследованных толщин пленок. При температуре 3.6 K для соответствующих толщин получили $B_{hf} = 54.5 \pm 0.1$, 54.2 ± 0.1 и 54.4 ± 0.1 Тл.

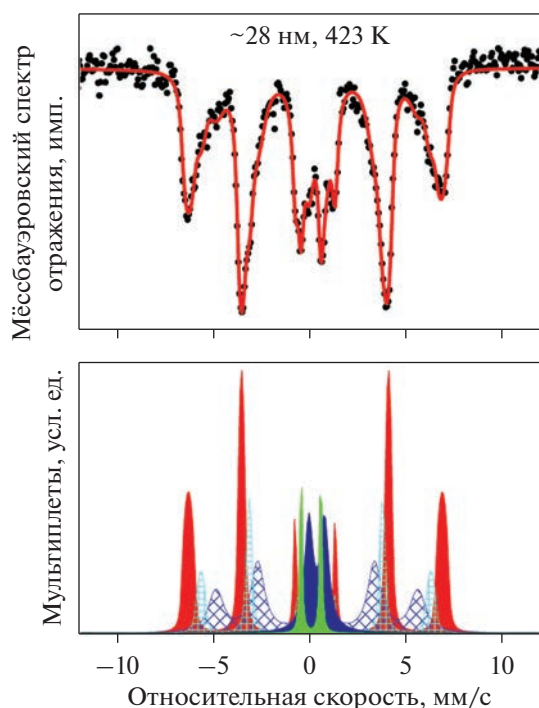


Рис. 3. Пример обработки одного из мёссбауэровских спектров отражения, измеренного для пленки толщиной ~28 нм при температуре 423 К. Секстет, закрашенный красным, соответствует двум антипараллельным B_{hf} в ортоферрите $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$. Секстеты со штриховкой можно приписать примесной фазе $\text{Y}_3^{57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Температуру перехода в магнитно-неупорядоченное состояние для всей пленки T_N определяли путем подгонки температурных зависимостей максимальной величины B_{hf} , полученной при обработке спектров, формулой:

$$B_{\text{hf}} = C \left(1 - \frac{T}{T_N} \right)^\beta, \quad (1)$$

где C — нормировочный коэффициент, β — критический параметр.

Известно, что $\beta = 0.348 = \frac{1}{3}$ для объемных образцов ортоферрита YFeO_3 [42–44]. Полученные значения критического параметра $\beta = (0.28–0.3) \pm 0.02$ для наших наноразмерных пленок можно считать вполне разумными, поскольку для двумерных структур предсказанное значение критического параметра β равно $\frac{1}{8}$ [17, 18, 45]. Отметим, что вблизи температуры магнитного фазового перехода (T_N) линии в мёссбауэровском спектре значительно уширяются, так что описание магнитного спектра с помощью четырех секстетов становится достаточно неоднозначным. Поэтому

рассчитанное при подгонке экспериментальных спектров изменение величины B_{hf} для YFeO_3 в интервале температур 273–500 К и использованное для сопоставления с зависимостью (1), имеет большую погрешность.

Для величины T_N получены значения 593 ± 2 , 580 ± 2 и 567 ± 2 К для трех исследованных толщин пленок ~28, ~6.5 и ~4 нм соответственно. Таким образом, проведенный эксперимент фиксирует уменьшение температуры магнитного фазового перехода с уменьшением толщины пленок $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$. Отметим, что уменьшение T_N до значения 595 К было получено также в работе [12] для микрокристаллического образца с размерами кристаллитов YFeO_3 90–150 нм.

При повышении температуры в центральной части спектров последовательно формируется дублетная структура, характеризующая переход отдельных областей пленок в парамагнитное состояние. Такая трансформация спектров свидетельствует о неоднородной структуре пленок, когда различные области или кластеры $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$ и $\text{Y}_3^{57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ переходят в парамагнитное состояние при разных температурах. Как хорошо видно из рис. 2, возникновение дублетной структуры в центральной части спектров происходит при разных температурах для пленок разной толщины. Так, для пленки толщиной ~28 нм квадрупольный дублет (при сохранении основного вклада от секстета, соответствующего АФМ фазе $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$ в пленке) появляется при температурах немного выше комнатной, а для пленок толщиной ~6.5 и ~4 нм — при температурах 130 и 66 К, соответственно. Также можно отметить, что уменьшение расщепления секстетов, соответствующих ЖИГ, начинается несколько раньше, чем у секстета $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$, что объясняется меньшей температурой Нееля для объемного кристалла $\text{Y}_3^{57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (555 К по данным работы [46]), так и, возможно, более мелкими включениями этой фазы. Последовательное формирование парамагнитных фаз в исследованных пленках с повышением температуры прослеживается на рис. 4. Приведенные зависимости с учетом неоднозначностей при подгонке спектров имеют качественный характер, однако по этим графикам процесс можно характеризовать как двухступенчатый. Можно предположить, что начальное (до ~200 К) увеличение относительной доли атомов ^{57}Fe в парамагнитной фазе соответствует переходу из АФМ в парамагнитное состояние преимущественно ультрамелких включений кристаллитов $\text{Y}_3^{57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

На спектрах, измеренных при температуре 3.6 К (рис. 2), по изменению относительной интенсивности 2-й и 5-й линий в секстетах хорошо видно, что ориентация АФМ оси ($\pm B_{\text{hf}}$) в ортоферрите $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$ зависит от толщины пленок. Кроме того,

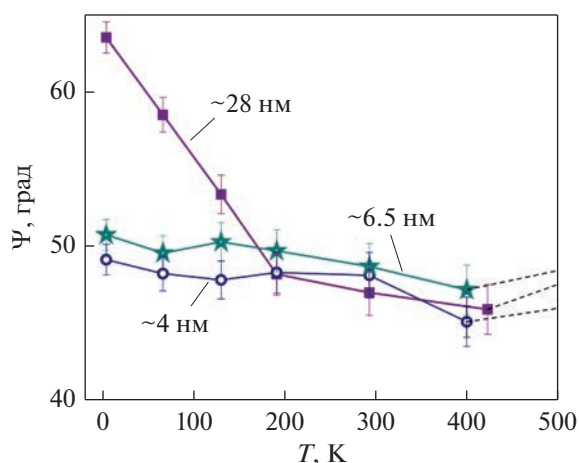


Рис. 6. Изменение угла Ψ между АФМ-осью ($\pm B_{HF}$) и нормалью к плоскости отражения, полученное по изменению соотношения интенсивностей линий в основном секстете, при повышении температуры от 3.6 до ~ 400 К, когда еще возможно различить соотношения интенсивности линий в секстете.

даемое уменьшение угла Ψ при увеличении температуры (рис. 6) соответствует уменьшению перпендикулярной к поверхности компоненты вектора АФМ-оси. Для пленок с толщиной 4 и 6.5 нм, в которых орторомбическая ось c преимущественно ориентирована в плоскости поверхности, изменение угла выражено слабее, и оно может происходить в плоскости пленки.

Отметим, что изменение ориентации B_{HF} с температурой в ортоферрите $YFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$ зафиксировано в ограниченной области температур 293–281 К (переход Морина) [49], а для наших ультратонких пленок $Y^{57}FeO_3$ интервал изменения B_{HF} оказался гораздо шире: от 3.6 до ~ 400 К. Возможно, это связано с неоднородностью пленок, вследствие которой различные области или кластеры $YFeO_3$ изменяют направление АФМ-оси при разных температурах, проявляющееся в усредненном по размеру анализируемой области пленок угле Ψ .

Как уже отмечали, мёсбауэровские спектры отражения, измеренные при углах скольжения в области критического угла полного внешнего отражения (в частности, представленные на рис. 2), характеризуют в основном ультратонкие приповерхностные слои пленок толщиной порядка ~ 3 –5 нм. С увеличением угла скольжения глубина проникновения излучения возрастает, при этом вклад в спектр отражения рассеяния от более глубоких слоев возрастает. Эффект селективности по глубине спектров, измеренных при разных углах скольжения, хорошо виден на рис. 7. В спектре, измеренном при большем угле скольжения 2.97 мрад, заметно увеличивается доля дублетов в центральной части спектра, за счет того, что падающее излучение проникает на существенно боль-

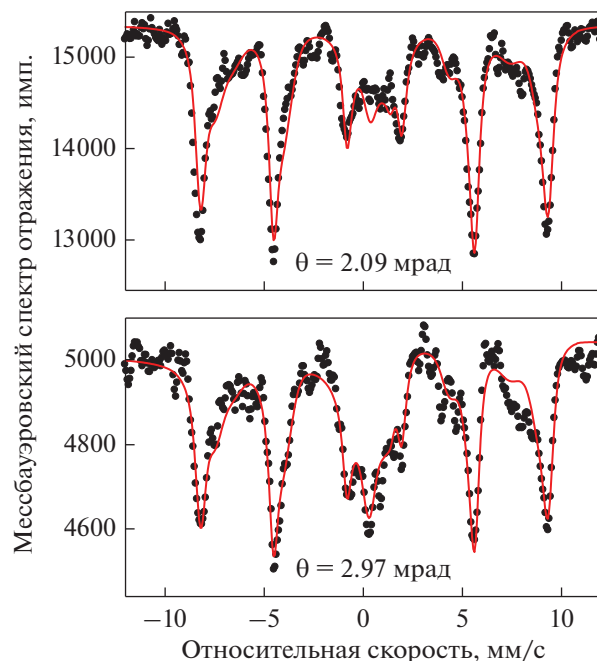


Рис. 7. Спектры отражения, измеренные при температуре 3.6 К для пленки ~ 4 нм, при двух углах скольжения 2.09 и 2.97 мрад. Точки — эксперимент, сплошные линии — подгонка.

шую глубину. При обработке спектров на рис. 7 использована модель, включающая два слоя с разными параметрами сверхтонких взаимодействий (СТВ) на нерезонансной подложке. При вычислении спектров отражения варьировали как относительное количество атомов ^{57}Fe с разными СТВ в этих слоях, так и относительные толщины двух слоев. В результате получили, что парамагнитная структура присутствует в основном в области интерфейса с подложкой в слое с толщиной порядка ~ 1 нм на глубине ~ 3 нм. Это заключение является важным для учета реальной структуры интерфейсов в наногетероструктурах на основе АФМ-материалов и их влияния на процессы спин-зависимого рассеяния на границах раздела слоев. Можно предполагать, что переход в парамагнитное состояние происходит неравномерно внутри пленок и на межслоевых границах раздела. Особенности таких процессов нуждаются в дальнейших исследованиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен анализ температурных зависимостей в интервале от 3.6 до 773 К мёсбауэровских спектров отражения от ультратонких монокристаллических пленок ортоферрита $Y^{57}FeO_3$ с преимущественной ориентацией (001) для толщин от 4 до 40 нм с учетом содержания примесных фаз гексагонального $Y^{57}FeO_3$ и $Y_3^{57}Fe_5O_{12}$.

Для пленок толщиной ~ 28 , ~ 6.5 и ~ 4 нм получены значения температуры Нееля 593 ± 2 , 580 ± 2 и 567 ± 2 К соответственно. Определено значение критического параметра $\beta = (0.28-0.3) \pm 0.02$, что согласуется с имеющимися литературными данными.

Трансформация спектров, в частности появление в центре зеемановского секстета квадрупольного дублета, начиная уже с 66 К для самой тонкой пленки, и увеличение его площади при дальнейшем повышении температуры, свидетельствует о последовательном переходе из АФМ в суперпарамагнитное состояние для отдельных кластеров или областей примесных фаз в пленках.

Обнаружено последовательное изменение ориентации АФМ-осей в $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$ с температурой. Показано, что угол, задающий направление сверхтонкого поля B_{hf} относительно нормали к плоскости отражения, изменяется в среднем от $\sim 63^\circ$ до $\sim 45^\circ$, то есть с ростом температуры ориентация вектора B_{hf} приближается к поверхности.

Продemonстрирована возможность селективного по глубине анализа методом мёссбауэровской рефлектометрии. В частности, при сравнении спектров, измеренных при двух углах скольжения, выявлено наличие парамагнитной структуры в области интерфейса с подложкой в слое с толщиной ~ 1 нм.

Авторы выражают благодарность администрации ESRF за возможность выполнения экспериментов на станции ID18 и персонально А.И. Чумакову, проводившему эксперимент, в котором авторы участвовали в дистанционном режиме в период действия ограничений, связанных с КОВИД. Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (тема “Функция” № 122021000035-6) и при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ по гранту № 075-15-2021-1353.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baltz V., Manchon A., Tsoi M., Moriyama T., Ono T., Tserkovnyak Y. Antiferromagnetic spintronics // *Rev. Mod. Phys.* 2018. V. 90. P. 015005-1-57. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.015005>
2. Никитов С.А., Сафин А.Р., Калябин Д.В., Садовников А.В., Бегинин Е.Н., Логунов М.В., Морозова М.А., Одинцов С.А., Осокин С.А., Шараевская А.Ю., Шараевский Ю.П., Кирилюк А.И. Диелектрическая магноники — от гигагерц к терагерцам // *УФН*. 2020. Т. 190. № 10. С. 1009–1040. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.07.038609>
3. Дзялошинский И.Е. Термодинамическая теория “слабого” ферромагнетизма в антиферромагнитных веществах // *ЖЭТФ*. 1957. Т. 32. № 6. С. 1547–1563.
4. Demidov V.E., Urazhdin S., Ulrichs H., Tiberkevich V., Slavin A., Baither D., Schmitz G., Demokritov S.O. Magnetic nano-oscillator driven by pure spin current // *Nature Mater.* 2012. V. 11. P. 1028–1031. <https://doi.org/10.1038/NMAT3459>
5. Sulymenko O.R., Prokopenko O.V., Tiberkevich V.S., Slavin A.N., Ivanov B.A., Khymyn R.S. Terahertz-Frequency Spin Hall Auto-oscillator Based on a Canted Antiferromagnet // *Phys. Rev. Appl.* 2017. V. 8. P. 064007-1-13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.064007>
6. Khymyn R., Lisenkov I., Tiberkevich V., Ivanov B.A., Slavin A. Antiferromagnetic THz-frequency Josephson-like Oscillator Driven by Spin Current // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. P. 43705-1-10. <https://doi.org/10.1038/srep43705>
7. Safin A., Nikitov S., Kirilyuk A., Tybekevych V., Slavin A. Theory of Antiferromagnet-Based Detector of Terahertz Frequency Signals // *Magnetochemistry*. 2022. V. 8. P. 26-1-11. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8020026>
8. Eibschütz M., Gorodetsky G., Shtrikman S., Treves D. Differential Thermal Analysis and Mössbauer Studies in Rare-Earth Orthoferrites // *J. Appl. Phys. Suppl.* 1964. V. 35. P. 1071–1072. <https://doi.org/10.1063/1.1713384>
9. Pinto H., Shachar G., Shaked H. Sublattice magnetization in YbFeO_3 and YFeO_3 as obtained by neutron diffraction and its relation to the hyperfine field // *Solid State Communications*. 1970. V. 8. P. 597–599. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90157-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90157-2)
10. Shang M., Zhang C., Zhang T., Yuan L., Ge L., Yuan H., Feng S. The multiferroic perovskite YFeO_3 // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 062903-1-3. <https://doi.org/10.1063/1.4791697>
11. Salazar-Rodriguez R., Aliaga-Guerra D., Taddei K.M. X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, neutron diffraction, optical absorption and ab-initio calculation of magnetic process in orthorhombic $\text{YFe}_x\text{Cr}_{(1-x)}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds // *Hyperfine Interact.* 2019. V. 240. P. 82-1-17. <https://doi.org/10.1007/s10751-019-1619-2>
12. Rosales-González O., Sánchez-De Jesús F., Cortés-Escobedo C.A., Bolarín-Miró A.M. Crystal structure and multiferroic behavior of perovskite YFeO_3 // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 15298–15303. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.175>
13. Eibschütz M., Shtrikman S., Trevest D. Mossbauer Studies of Fe^{57} in Orthoferrites // *Phys. Rev.* 1967. V. 156. P. 562–577. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.156.562>
14. Durbin G.W., Johnson C.E., Thomas M.F. Direct observation of field-induced spin reorientation in YFeO_3 by the Mossbauer effect // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1975. V. 8. P. 3051–3057. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/8/18/024>
15. Mathur S., Veith M., Rapalaviciute R., Shen H., Goya G.F., Filho W.L.M., Berquo T. S. Molecule derived synthesis of nanocrystalline YFeO_3 and investigations on its weak ferromagnetic behavior // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 1906–1913. <https://doi.org/10.1002/chin.200430019>

16. *Ohbayashi K.* The critical behaviors near the Curie point of a weak ferromagnet YFeO_3 // *J. Phys. Soc. Japan.* 1971. V. 30. P. 86–92.
17. *Gorodetsky G., Shtrikman S., Treves D.* The critical behavior of a weak ferromagnet // *Solid State Comm.* 1966. V. 4. P. 147–151.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(66\)90214-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(66)90214-6)
18. *Кринчик Г.С.* Физика магнитных явлений. Изд-во Моск. Ун-та, 1985. 336 с.
19. *Черепанов В.М., Якимов С.С.* Исследование критического поведения ортоферрита иттрия YFeO_3 с помощью эффекта Мессбауэра // *Письма в ЖЭТФ.* 1974. Т. 19. № 12. С. 764–768.
20. *Kodama R.H., Makhlouf S.A., Berkowitz A.E.* Finite size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. P. 1393–1396.
21. *Charilaou M., Hellman F.* Anomalous magnetic thermodynamics in uncompensated collinear antiferromagnets // *Europhysics Letters.* 2014. V. 107. P. 27002-1-11.
22. *Röhlsberger R., Thomas H., Schlage K., Burkel E., Leupold O., Rüffer R.* Imaging the magnetic spin structure of exchange-coupled thin films // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. P. 237201–237204.
23. *Mitsui T., Masuda R., Hirao N., Mibu K., Seto M.* Synchrotron radiation ^{57}Fe -Mössbauer spectroscopy using nuclear monochromator // *Hyperfine Interactions.* 2012. V. 204. P. 97–100.
24. *Mitsui T., Sakai S., Li S., Ueno T., Watanuki T., Kobayashi Y., Masuda R., Seto M., Akai H.* Magnetic Friedel Oscillation at the Fe (001) Surface: Direct Observation by Atomic-Layer-Resolved Synchrotron Radiation ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* 2020. V. 125. P. 236806-1-6.
25. *Okabayashi J., Li S., Sakai S., Kobayashi Y., Mitsui T., Tanaka K., Miura Y., Mitani S.* Perpendicular magnetic anisotropy at the Fe/Au (111) interface studied by Mössbauer, x-ray absorption, and photoemission spectroscopies // *Phys. Rev.* 2021. V. 103. P. 104435-1-8.
26. *Andreeva M.A., Baulin R.A., Nosov A.P., Gribov I.V., Izyurov V.V., Kondratev O.A., Subbotin I.A., Pashaev E.M.* Mössbauer Synchrotron and X-ray Studies of Ultrathin YFeO_3 Films // *Magnetism (MDPI).* 2022. V. 2. P. 328–339.
<https://doi.org/10.3390/magnetism2040023>
27. *Rüffer R., Chumakov A.I.* Nuclear resonance beamline at ESRF // *Hyperfine Interact.* 1996. V. 97. P. 589–604.
<https://doi.org/10.1007/BF02150199>
28. *Potapkin V., Chumakov A.I., Smirnov G.V., Celse J.P., Rüffer R., McCommon C., Dubrovinsky L.* The ^{57}Fe Synchrotron Mossbauer Source at the ESRF // *J. Synchrotron Rad.* 2012. V. 19. P. 559–569.
<https://doi.org/10.1107/S0909049512015579>
29. *Brune H.* Epitaxial growth of thin films // *Surface Interface Sci.* 2014. V. 4. P. 421–492.
<https://doi.org/10.1002/9783527680566>
30. *Varouti E., Devlin E., Sanakis Y., Pissas M., Christides C., Tomara G.N., Karahaliou P.K., Georga S.N., Krontiras C.A.* A systematic Mössbauer spectroscopy study of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ samples displaying different magnetic ac-susceptibility and electric permittivity spectra // *J. Magn. Mater.* 2019. V. 495. P. 165881-1-19.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165881>
31. *Irshinski A.L., Ozhogin V.I., Cherepanov V.M., Yakimov S.S.* Critical behavior of iron borate of yttrium-iron garnet // *Sov. Phys. JETP.* 1979. V. 49. № 3. P. 563–569 (*ЖЭТФ.* 1979. Т. 76. № 11. С. 1111–1122).
32. *Lee Y.B., Chae K.P., Lee S.H.* Mössbauer study of substituted YIG , Y-Gd-Fe-In-O system // *J. Phys. Chem. of Solids.* 2001. V. 62. P. 1335–1340.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(01\)00031-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00031-2)
33. *Widatallah H.M., Johnson C., Al-Harthi S.H., Gismelseed A.M., Al-Rawas A.D., Stewart S.J., Elzain M.E., Al-Omari I.A., Yousif A.A.* A structural and Mössbauer study of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles prepared with high energy ball milling and subsequent sintering // *Hyperfine Interact.* 2008. V. 183. P. 87–92.
<https://doi.org/10.1007/s10751-008-9734-5>
34. *Kostishin V.G., Korovushkin V.V., Nalagin A.G., Shcherbakov S.V., Isaev I.M., Alekseev A.A., Mironovich A.Yu., Salogu D.V.* Features of the magnetic structure of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ polycrystals synthesized by radiation thermal sintering // *FTT.* 2020. V. 62. № 7. P. 1028–1035.
<https://doi.org/10.1134/S1063783420070124>
35. *Treves D.* Magnetic studies of some orthoferrites // *Phys. Rev.* 1962. V. 125. P. 1843–1853.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.125.1843>
36. *White R.L.* Review of Recent Work on the Magnetic and Spectroscopic Properties of the Rare-Earth Orthoferrites // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. P. 1061–1069.
<https://doi.org/10.1063/1.1657530>
37. *Andreeva M.A., Baulin R.A.* Reflectivity spectra as absorption resonant spectra: is it correct? // *J. Appl. Cryst.* 2022. V. 55. P. 1196–1204.
<https://doi.org/10.1107/S160057672200783X>
38. *Andreeva M.A.* Nuclear resonant reflectivity data evaluation with the REFTIM program // *Hyperfine Interact.* 2008. V. 185. P. 17–21.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-78697-9_94
39. *Andreeva M.A., Panchuk V.V., Lindgren B.* REFTIM, Version 7.4. <http://www.esrf.eu/Instrumentation/software/data-analysis/OurSoftware/REFTIM-1>.
40. *Andreeva M.A., Rosete C.* Theory of reflection from Mossbauer mirror. Taking account of laminar variation in the parameters of the hypofine interactions close to the surface // *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Fizika.* (Allerton Press). 1986. V. 41. № 3. P. 57–62.
41. *Irkaev S.M., Andreeva M.A., Semenov V.G., Belozerskii G.N., Grishin O.V.* Grazing incidence Mossbauer spectroscopy: new method for surface layers analysis. Part II. Theory of grazing incidence Mossbauer spectra // *Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res.* 1993. V. 74. P. 554–564.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(93\)95955-5](https://doi.org/10.1016/0168-583X(93)95955-5)
42. *Eibschütz M., Shtrikman S., Treves D.* Internal field in orthoferrites and the one third power law // *Solid State Comm.* 1966. V. 4. P. 141–145.
43. *Черепанов В.М., Якимов С.С.* Исследование критического поведения ортоферрита иттрия YFeO_3 с помощью эффекта Мессбауэра // *ЖЭТФ.* 1974. Т. 19. № 12. С. 764–768.

44. Ожогин В.И., Черепанов В.М., Якимов С.С. Влияние анизотропии на индуцирование антиферромагнетизма полем в YFeO_3 // ЖЭТФ. 1974. Т. 67. № 3. С. 1042–1049.
45. Onsager L. Crystal Statistics. I. A Two-dimensional model with an order-disorder transition // Phys. Rev. 1944. V. 65. P. 117–149.
<https://doi.org/10.1103/physrev.65.117>
46. Гижевский Б.А., Сухоруков Ю.П., Ганьшина Е.А., Лошкарева Н.Н., Телегин А.В., Лобачевская Н.И., Гавико В.С., Пилюгин В.П. Оптические и магнито-оптические свойства наноструктурного железо-иттриевого граната // ФТТ. 2009. Т. 51. № 9. С. 1729–1734.
47. Andreeva M.A., Baulin R.A., Chumakov A.I., Rüffer R., Smirnov G.V., Babanov Y.A., Devyaterikov D.I., Milyaev M.A., Ponomarev D.A., Romashev L.N., Ustinov V.V. Nuclear resonance reflectivity from $[\text{}^{57}\text{Fe/Cr}]_{30}$ multilayer with the Synchrotron Mössbauer Source // J. Synchrotron Rad. 2018. V. 25. P. 473–483.
<https://doi.org/10.1107/S1600577517017192>
48. Baulin R.A., Andreeva M.A., Häggström L., Asadchikov V.E., Roshchin B., Chumakov A.I., Bessas D., Rüffer R. Unique surface sensitivity to ferro- and antiferromagnetic phases by polarization analysis in synchrotron Mössbauer reflectivity // Surf. Interfaces. 2021. V. 27. P. 101521.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101521>
49. Гуртовой К.Г., Лагутин А.С., Черепанов В.М. Магнитные фазовые переходы в ортоферрите с точкой Морина // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. № 2. С. 743–749.