

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.62

ТОРМОЖЕНИЕ ДОМЕННОЙ ГРАНИЦЫ ФЕРРОМАГНЕТИКА ДЕФЕКТАМИ, ОБРАЗОВАННЫМИ В ПРОЦЕССЕ СЛАБОЙ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

В.Е. Зубов, А.Д. Кудаков, Н.Л. Левшин, Т.С. Федулова,
А.В. Зайцева, В.С. Цепелев

(кафедра магнетизма)

E-mail: kudakov@magn.phys.msu.su

Исследования магнитно-мягкого аморфного ферромагнетика показали, что адсорбция молекул воды влияет на подвижность 180° -градусной доменной границы, изучение которой осуществлялось магнитооптическим методом. Результаты сопоставлены с аналогичными данными, полученными ранее для нитевидных монокристаллов железа. Методом атомной силовой микроскопии исследован рельеф поверхности образцов. Предложены механизмы влияния адсорбции молекул воды на динамику доменных границ на поверхностях аморфного ферромагнетика и монокристалла железа.

Введение

Взаимосвязь между адсорбционно-десорбционными процессами и магнитными свойствами ферромагнетиков неоднократно отмечалась в литературе [1–4]. В работе [2] при исследовании колебаний 180° -градусной доменной границы (ДГ) в нитевидных монокристаллах железа (вискерах), отличающихся

совершенной кристаллической структурой в объеме и на поверхности, установлено, что частота релаксации колебаний ДГ в приповерхностной области повышается более чем на порядок при снижении давления воздуха в ячейке с образцом от атмосферного ($p = 10^5$ Па) до $p = 10^3$ Па.

Возможность наблюдения столь тонкого эффекта, как влияние обратимой адсорбции при комнатной

температуре на подвижность ДГ, объясняется очень низкой коэрцитивной силой ДГ в железных вискерах, составляющей 0.1 А/м [5]. Примерно такие же значения коэрцитивной силы наблюдаются и в исследуемых образцах магнитно-мягких аморфных магнетиков. Вместе с тем по качеству поверхности аморфные образцы существенно отличаются от вискерообразных: они имеют развитую поверхность, характеризующую, в частности, макродефектами.

Целью настоящей работы было исследование влияния адсорбции молекул воды, кислорода, азота и аргона при комнатной температуре на подвижность 180-градусной ДГ в образцах аморфного ферромагнетика.

Образцы и методика исследования

Образцы аморфных ферромагнитных лент состава $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$ получены методом спиннингования [6]. Толщина образцов составляла 25–30 мкм, ширина 0.55 мм и длина 15–20 мм. Как показал рентгеноструктурный анализ, образцы имели аморфную структуру с включениями кристаллической фазы. Они обладали шероховатой поверхностью, рельеф которой отчетливо наблюдался в оптический микроскоп.

Исследование рельефа поверхности образцов вискерообразного железа и аморфных лент проводилось на воздухе методом атомной силовой микроскопии на установке NanoScope IIIa фирмы Digital Instruments (Санта-Барбара, США), работавшей в контактном режиме. Используемые леверы имели жесткость от 0.01 до 5.0 Н/м. Обработка и анализ изображений осуществлялись с помощью специализированного программного обеспечения «ФемтоСкан-001» [7].

В дальнейшем используется система координат, оси x и y которой направлены вдоль средней и длинной сторон образца, а ось z — вдоль короткой стороны. Для исследований выбирались такие образцы аморфных лент, в центре которых в плоскости yz располагалась 180-градусная ДГ, которая делила образец на два домена с противоположными

направлениями намагниченности, коллинеарными оси y . Эффективная ширина ДГ на поверхности и коэрцитивная сила ДГ, измеренные магнитооптическим методом, имели значения 7 мкм и 1 А/м соответственно. Большая ширина наблюдающихся ДГ свидетельствует об очень низкой магнитной анизотропии образцов, т.е. о том, что образец был магнитно-мягким. (Подробно свойства гигантских ДГ изучены авторами в работе [8].)

Характеристики ДГ на поверхности аморфной ленты изучены с помощью магнитооптического микромагнитометра, описанного в работе [9]. Проведены измерения экваториального эффекта Керра, обусловленного изменением намагниченности освещенного участка образца при движении ДГ в магнитном поле. Щель фотоэлектронного умножителя сканировала образец вдоль оси x перпендикулярно ДГ. Перемагничивание образца осуществлялось в результате перемещения ДГ во внешнем магнитном поле с амплитудой 80 А/м и частотой от 20 Гц до 15 кГц, направленном вдоль оси y . Микромагнитометр позволяет исследовать динамику ДГ в приповерхностном слое, толщина которого определяется глубиной проникновения света, падающего на образец. В наших исследованиях глубина составляла ~ 0.01 мкм. Микромагнитометр был дополнен вакуумной ячейкой, в которую помещался образец, и системой контролируемого напуска различных газов. Давление адсорбатов в ячейке можно было менять от атмосферного до 10^{-3} Па. В наших экспериментах молекулы из газовой фазы адсорбировались на реальной поверхности образцов, которая сформировалась после длительного пребывания ленты аморфного ферромагнетика на воздухе. Перед напуском паров адсорбата образец вакуумировался. В этих условиях на поверхности образца присутствует тонкая пленка оксида, покрытая гидроксильными группами и молекулами воды, адсорбированными по механизму образования координационных связей [10].

Изучались частотные зависимости амплитуды колебаний ДГ (Δ) на поверхности аморфного фер-

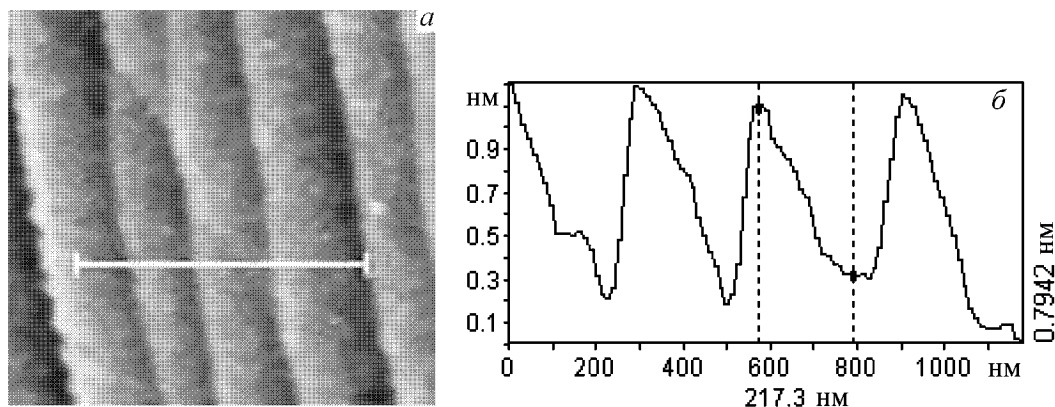


Рис. 1. Поверхность вискера железа по данным атомной силовой микроскопии (а), размер кадра 1.8×1.7 мкм и сечение поверхности для данного изображения (б)

ромагнетика, помещенного в атмосферу различных газов. Адсорбатами были молекулы воды, кислорода и азота, входящие в состав воздуха, а также молекулы инертного газа аргона. Зависимость $\Delta(f)$ характеризовалась частотой релаксации f_r , которая определялась при величине $\Delta(f = f_r) = 0.7\Delta_0$, где Δ_0 — значение Δ при $f \rightarrow 0$. В экспериментах, проведенных на большом количестве образцов, были получены хорошо воспроизводимые результаты.

Динамика ДГ в объеме образца исследовалась индукционным методом. Для этого на образец наматывалась измерительная катушка, сигнал с которой пропорционален намагниченности образца, а намагниченность образца пропорциональна смещению ДГ.

Результаты и обсуждение

Исследования методом атомной силовой микроскопии показали, что на поверхности вискероов имеются поперечные ступеньки роста (рис. 1). Ширина ступенек составляла 300–700 нм, высота 0.7–1 нм. Ступеньки обладали «пилообразными» краями, имеющими определенное направление.

Как уже отмечалось, поверхность аморфных лент существенно отличалась от поверхности вискероов. Шероховатость поверхности аморфного железа отчетливо видна в оптический микроскоп, в то время как методом атомной силовой микроскопии был зарегистрирован рельеф с глубиной ~ 0.4 нм. К резкому уменьшению степени шероховатости свободной (неконтактной) поверхности аморфной ленты приводит специальная термовременная обработка расплава [11]. Благодаря такой обработке повышается однородность распределения легирующих элементов сплава и как следствие увеличивается степень аморфизации образцов. Этот результат согласуется с нашими данными по исследованию рельефа поверхности лент с помощью атомного силового микроскопа. К сожалению, метод атомной силовой микроскопии не позволяет наблюдать поры на краях нанокристаллитов, поскольку радиус закругления зондирующего острия составляет несколько нанометров.

Амплитуда колебаний ДГ определяется шириной кривых экваториального эффекта Керра (рис. 2) у основания за вычетом ширины ДГ. Зависимости амплитуды колебаний ДГ от частоты внешнего магнитного поля при адсорбции молекул воды имеют разный вид для различного давления паров воды (рис. 3, а): в диапазоне от 1 до 400 Па (кривая 1) частота релаксации $f_r = 10$ кГц, после увеличения давления величина f_r существенно уменьшается (кривые 2 и 3). Обнаруженный эффект был полностью обратимым: вакуумирование образца приводило к восстановлению первоначальной зависимости $\Delta(f)$. Существенное изменение частоты релаксации f_r наблюдалось в интервале давлений паров воды $400 \text{ Па} < p < 1300 \text{ Па}$ (см. рис. 3, б). Напуск в вакуумную ячейку кислорода, азота и аргона при давлениях вплоть до атмосферного не

изменял исходную зависимость $\Delta(f)$. Исследование, проведенное индукционным методом, показало, что

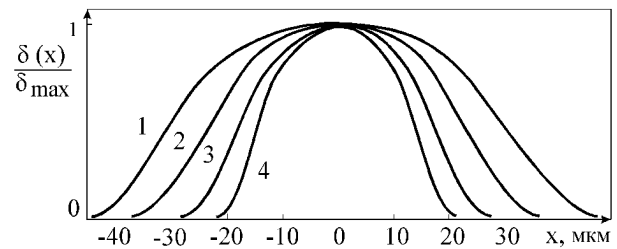


Рис. 2. Кривые распределения экваториального эффекта Керра $\delta(x)/\delta_{\max}$ в аморфном ферромагнетике, обусловленные колебаниями 180-градусной ДГ в магнитном поле H_y . Амплитуда магнитного поля 80 А/м, частота перемагничивания $f = 20$ Гц (1), 2 кГц (2), 10 кГц (3) и 15 кГц (4)

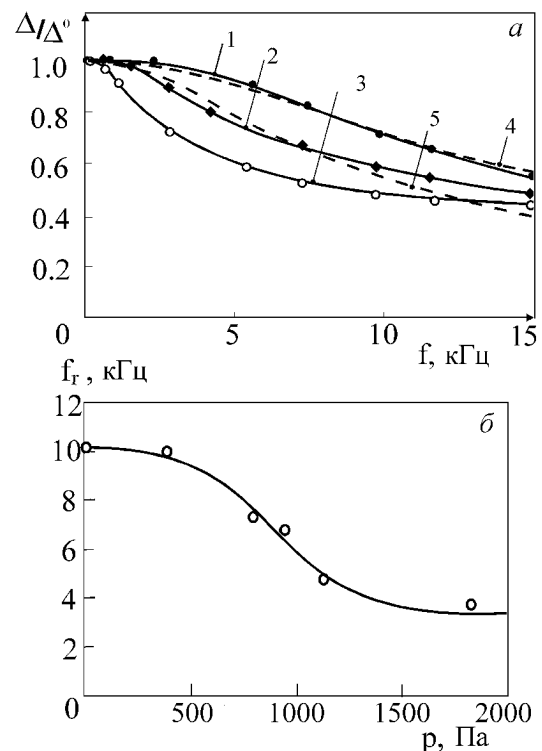


Рис. 3. Экспериментальные зависимости амплитуды колебаний ДГ от частоты магнитного поля при адсорбции молекул воды (а): давление паров воды $p = 1 \div 400$ Па (1), 1000 (2) и 1900 Па (3); кривые 4 и 5 — теоретические зависимости $\Delta(f)$ для $f_r = 10$ и 6.5 кГц соответственно. Зависимость релаксационной частоты ДГ f_r от давления паров воды в ячейке (б): экспериментальные точки получены с помощью кривых, изображенных на рис. 2, методом, описанным в разделе «Образцы и методика исследования»

амплитуда колебаний ДГ в объеме в диапазоне частот 20 Гц \div 15 кГц остается постоянной и не зависит от газовой среды, в которой находится образец.

Релаксационная частота ДГ характеризует силу эффективного трения, действующую на движущуюся ДГ. Действительно, в рассматриваемом случае движение ДГ в переменном магнитном поле $H = H_0 \cos 2\pi ft$ можно описать с помощью уравнения гармонического осциллятора, в котором слагаемое, содержащее эффективную массу ДГ, пренебре-

жимо мало:

$$b\dot{x} + kx = 2I_s H, \quad (1)$$

где b — постоянная вязкого трения, k — постоянная эффективной возвращающей силы, обусловленной полем размагничивания образца, I_s — намагниченность насыщения образца, $x(t) = \Delta \cos(2\pi ft - \varphi)$ — смещение ДГ из положения равновесия, φ — разность фаз между осцилляциями внешнего поля и колебаниями ДГ. Для относительной амплитуды колебаний ДГ можно получить выражение

$$\frac{\Delta}{\Delta_0} = \left[1 + \left(\frac{f}{f_r} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (2)$$

где

$$\Delta_0 = \Delta(f=0) = \frac{2I_s H_0}{k}, \quad f_r = \frac{k}{2\pi b}.$$

Экспериментальные кривые, представленные на рис. 3, б, качественно согласуются с теоретическими кривыми, полученными с использованием формулы (2) (см. кривые 4 и 5 на рис. 3, а). В частности, при низких частотах теоретические и экспериментальные кривые имеют горизонтальный участок, длина которого становится меньше при увеличении давления паров воды и соответственно при уменьшении релаксационной частоты. Это свидетельствует о том, что обнаруженное снижение частоты релаксации связано с увеличением постоянной вязкого трения в уравнении (1). Более пологий ход экспериментальной кривой 2 по сравнению с расчетной кривой 5 на рис. 3, а можно объяснить влиянием объемной части ДГ на динамику ДГ на поверхности, которое при получении формулы (2) не учитывалось. Поскольку адсорбция не оказывала влияния на динамику ДГ в объеме образца, то полученный эффект связан с образованием магнитных дефектов адсорбционного происхождения.

Сравним полученные частотные зависимости амплитуды колебаний доменной границы на образцах аморфного железа с результатами работы [2]. Адсорбция молекул воды приводила к обратимому снижению релаксационной частоты на поверхности как монокристаллических, так и аморфных образцов. Образцы обоих типов не подвергались термовакуумной обработке перед исследованием, поэтому их поверхность покрывал слой оксида, гидроксильные группы и координационно-сорбированные молекулы воды, которые остаются связанными с поверхностью при вакуумировании образца. В этих условиях все активные центры поверхности заняты хемосорбированными молекулами и образование новых прочных химических связей использованных адсорбатов с поверхностью не происходит. Наблюдаемые в настоящей работе обратимые процессы адсорбции и десорбции соответствуют образованию и разрушению более слабых водородных связей между адсорбированными молекулами воды и гидратным покрытием реальной поверхности образца.

Изучение изотерм адсорбции молекул из газовой фазы на различных оксидах показало, что количество адсорбированных молекул слабо зависит от состава оксида [10]. Поэтому для оценки количества адсорбированных молекул можно воспользоваться изотермами адсорбции этих же адсорбатов, но на других адсорбентах. Методом ЯМР-спектроскопии было показано, что на поверхности оксида кремния при высокой степени заполнения поверхности адсорбированные молекулы воды образуют кластеры толщиной до трех слоев молекул, закрепленные на координационно-сорбированных молекулах воды [10]. Естественно предположить, что аналогичная ситуация реализуется и на гидратированной поверхности железных вискерсов и аморфных лент.

Эффект изменения релаксационной частоты колебаний ДГ наблюдался в различном диапазоне давлений паров адсорбата: на вискерах железа при $p > 15$ Па, на аморфных образцах при $p > 400$ Па. Это различие можно объяснить отличием структуры поверхности вискерсов и аморфных лент и, следовательно, механизмов образования магнитных дефектов. На поверхности вискерсов плотность дефектов очень мала и, в частности, на ней отсутствуют поры [12, 13]. На поверхности аморфных лент, как указывалось выше, наблюдается макрорельеф и, по-видимому, существуют микропоры на границах нанокристаллических зерен.

При давлении паров воды ~ 15 Па количество адсорбированной воды на поверхности железа соответствует нескольким десяткам долям монослоя. При такой концентрации на координационно-связанных молекулах воды возможно формирование цепочек молекул воды посредством образования водородных связей. Атом водорода на другом конце цепочки может присоединяться по тому же механизму к ОН-группам гидратного покрова образца. Отметим, что образование такой водородной связи становится более вероятным из-за смещения электронной плотности от атома водорода (рис. 4). Наличие этих цепочек приводит к локальной деформации поверхности и вследствие магнитоупругого взаимодействия — к появлению точечных магнитных дефектов. Взаимодействие движущейся ДГ с дефектами вызывает, в свою очередь, повышенное торможение ДГ.

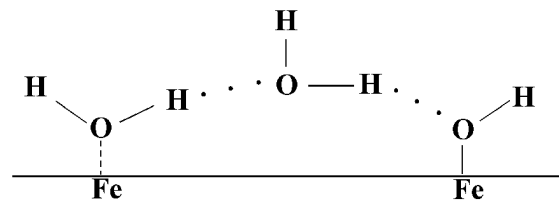


Рис. 4. Схема связей молекул воды с гидратированной поверхностью железа, иллюстрирующая сжатие поверхности при адсорбции: сплошной линией обозначена химическая, штриховой — координационная, точечной — водородная связь

Максимальное изменение частоты релаксации f_r на аморфных образцах наблюдалось в интервале

давлений $0.4 \div 1.3$ кПа, при которых, согласно данным, полученным из изотерм адсорбции воды, определенных для различных оксидов, осуществляется перекрытие соседних кластеров молекул воды, адсорбированных на поверхности путем образования водородных связей [10]. При давлениях $p \approx 1.3$ кПа происходит полное слияние кластеров и образование полимолекулярного покрытия поверхности молекулами H_2O . Механизм влияния адсорбции молекул воды на динамику ДГ в аморфных образцах можно представить следующим образом. При давлении паров воды в диапазоне $0.4 \text{ кПа} < p < 1.3 \text{ кПа}$ происходит заполнение микропор адсорбированными молекулами воды. В результате этого возникает гидростатическое давление адсорбированной воды на стенки микропор. Образующиеся микронапряжения вследствие магнитоупругого взаимодействия становятся источниками магнитных микродефектов.

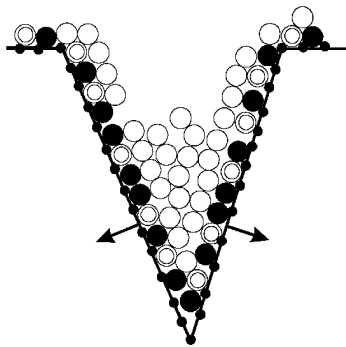


Рис. 5. Модель образования адсорбционных магнитных дефектов, обусловленных гидростатическим давлением адсорбированных молекул на стенки микропор, на шероховатой поверхности аморфного образца: \bullet — атомы Fe, \bullet — ОН-группы, \odot — координационно-связанные молекулы воды, \circ — молекулы воды, адсорбированные по механизму образования водородных связей

Предложенная модель образования магнитных микродефектов схематически показана на рис. 5. Усилению поверхностных магнитных микродефектов способствует повышенная поверхностная магнитоупругая энергия, обусловленная пониженной симметрией окружения поверхностных атомов по сравнению с атомами в объеме магнетика [14]. Характерные размеры микропор, участвующих в создании магнитных микродефектов, определяются слиянием кластеров воды, адсорбированных на противоположных стенках микропор, т.е. составляют около шести слоев молекул воды. Поскольку эффективная ширина ДГ в исследованных аморфных ферромагнетиках на несколько порядков превосходит характерные размеры указанных микродефектов, то торможение ДГ при ее движении обусловлено флуктуациями плотности микродефектов (подробнее см. [5]). Отсутствие влияния адсорбции воды на частоту релаксации ДГ при низких давлениях паров воды в аморфных образцах в отличие от вискероов железа можно связать с тем, что частота релаксации ДГ $f_r \sim 10$ кГц наблюдается в аморфных образцах даже при очень низком

давлении паров воды (см. рис. 3,б). Это можно объяснить торможением ДГ в аморфных образцах, обусловленным наличием макродефектов на поверхности, отчетливо видимых в оптический микроскоп. Поэтому влияние точечных магнитных дефектов на динамику ДГ, обусловленных образованием цепочек связанных молекул воды на поверхности аморфного ферромагнетика, вуалируется. Адсорбция молекул O_2 , N_2 и Ag при комнатной температуре на реальной поверхности магнетика очень мала, поскольку молекулы адсорбата связаны с адсорбентом слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. В этих условиях существенных деформаций поверхности образца при адсорбции не происходит.

Заключение

1. Показано, что в отличие от вискероов железа аморфные образцы имеют шероховатую поверхность, рельеф которой отчетливо наблюдался в оптический микроскоп. Методом атомно-силовой микроскопии выявлена ступенчатая структура поверхности железных вискероов.

2. Магнитооптическим методом проведено исследование влияния адсорбции различных газов на динамику доменной границы аморфного ферромагнетика. Обнаружено дополнительное торможение доменной границы в присутствии слабосорбированных молекул воды.

3. Обнаружено, что наиболее эффективное торможение доменной границы наблюдается на аморфных образцах при давлении паров воды 400–1300 Па. Ранее нами обнаружен аналогичный эффект на вискероооо железа при значительно более низких давлениях ($p < 15$ Па).

4. Предложены два различных механизма возникновения магнитных дефектов для гладкой поверхности вискероов железа и пористой поверхности аморфных образцов, объясняющие наблюдаемые экспериментальные данные.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 01-03-32946) и федеральной целевой программы «Интеграция» (грант А0075).

Литература

1. Kiselev V.F., Krylov O.V. Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
2. Zubov V.E., Kudakov A.D., Levshin N.L., Pilipenko V.V. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. **140–144**. P. 1895.
3. Bansmann J., Getzlaff M., Wesphal C., Schonhence G. // J. Magn. Magn. Mater. 1992. **117**. P. 38.
4. Elmers H.J., Gradmann U. // J. Appl. Phys. 1988. **63**. P. 3664.
5. Зубов В.Е., Криничик Г.С., Кузьменко С.Н. // ЖЭТФ. 1991. **99**. С. 552.
6. Стародубцев Ю.Н., Сон Л.Д., Цепелев В.С. и др. // Расплавы. 1992. **4**. С. 76.

7. Филонов А.С., Яминский И.В. Руководство пользователя пакета программного обеспечения для управления сканирующим зондовым микроскопом и обработки изображений «ФемтоСкан-001». М.: ЦПТ, 1999.
8. Зубов В.Е., Кудakov А.Д., Цепелев В.С. // Письма в ЖЭТФ. 1999. **70**. С. 528.
9. Зубов В.Е., Кринчик Г.С., Кудakov А.Д. // Приб. и техн. эксперимента. 1988. **3**. С. 206.
10. Kiselev V.F., Krylov O.V. Adsorption Processes on Semiconductor and Dielectric Surfaces. Springer Ser. In Chemical Phys., V. 32. Berlin: Springer-Verlag, 1985.
11. Кулешов Б.М., Цепелев В.С. // Сталь. 1993. № 7. С. 69.
12. Кушнир И.П. // Кристаллография. 1967. **12**. С. 474.
13. Heinrich B., Ugruhart K.B., Dutcher S.T. et al. // J. Appl. Phys. 1988. **63**. P. 3863.
14. Zuberec R., Szymezak H., Krishnan R. et al. // J. Magn. Mater. 1993. **121**. P. 510.

Поступила в редакцию
09.07.01