

Поверхностная перпендикулярная магнитная анизотропия в аморфном ферромагнетике, индуцируемая адсорбцией, протекающей по механизму образования водородных связей

В. Е. Зубов¹⁾, Н. Л. Левшин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет
119992 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 июня 2009 г.

Установлено, что в аморфных магнитомягких ферромагнитных лентах на основе железа доменная структура в вакууме и в атмосфере паров воды или метилового спирта существенно различается. В первом случае наблюдается несколько доменов, разделенных доменными границами, ориентированными под углом $30\text{--}40^\circ$ к длинной стороне образца. Во втором случае – два домена, разделенных одной границей, расположенной в середине образца параллельно его длинной стороне. В первом случае с помощью магнитооптического полярного эффекта Керра обнаружена нормальная составляющая намагниченности на поверхности образца. Во втором случае нормальная составляющая намагниченности практически исчезает. Наблюдающиеся эффекты обратимы. Нормальная составляющая намагниченности индуцируется десорбцией с поверхности образца молекул воды или метилового спирта, адсорбированных по механизму образования водородных связей. Эффективное поле перпендикулярной магнитной анизотропии, согласно проведенной оценке, достигает величины 1.6 кА/м .

PACS: 75.30.Gw, 75.50.Bb, 75.60.Ch, 75.70.Rf, 78.20.Ls

Адсорбция является одним из эффективных способов воздействия на магнитные свойства поверхности ферромагнетика. По величине энергии связи адсорбированных молекул с поверхностью адсорбция делится на два основных типа: физическую и химическую. При химической адсорбции возможны координационная, ковалентная и ионная связи. Физическая адсорбция обусловлена ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Выделяют также промежуточный тип адсорбции – водородные связи, энергия которых составляет $0.1\text{--}0.3\text{ эВ}$. По механизму образования водородных связей адсорбируются молекулы воды, аммиака, спиртов и др. Этот тип адсорбции часто обратим при комнатной температуре. Большинство известных из литературы исследований посвящено влиянию необратимой химической адсорбции на магнитные материалы. Нами было обнаружено влияние слабой адсорбции молекул воды и метилового спирта, обратимой при комнатной температуре, на динамику доменных границ (ДГ) на поверхности вискерсов железа и образцов аморфного ферромагнетика на основе железа [1, 2], а также на начальную магнитную восприимчивость этих образцов, обусловленную смещением ДГ [3, 4]. Исследование проводилось на реальной поверхности, которая формируется в результате пребывания образцов на воздухе. Все активные

центры на реальной поверхности заняты хемосорбированными молекулами, поэтому новые химические связи с молекулами, содержащимися в воздухе, не образуются. Однако возможна адсорбция молекул по механизму образования водородных связей. Обнаруженный эффект влияния слабой адсорбции на динамику ДГ был объяснен взаимодействием движущейся ДГ с магнитными дефектами, образующимися при адсорбции молекул воды и метилового спирта на поверхности образцов [1, 2]. Для объяснения влияния адсорбции молекул воды и метилового спирта на магнитную восприимчивость аморфного ферромагнетика было выдвинуто предположение о том, что указанная адсорбция приводит к появлению поверхностной перпендикулярной магнитной анизотропии [3, 4]. Вместе с тем предпринятые нами попытки прямого наблюдения перпендикулярной магнитной анизотропии, наведенной обратимой адсорбцией, до настоящего времени были безуспешны. В настоящей работе наблюдалась обратимая поверхностная перпендикулярная магнитная анизотропия, индуцированная процессами адсорбции-десорбции молекул воды и метилового спирта на поверхности аморфного магнитомягкого ферромагнетика на основе железа.

Исследовались аморфные ферромагнитные ленты на основе железа, которые перед спиннингованием прошли специальную термовременную обработку расплава для повышения однородности сплава и улуч-

¹⁾e-mail: zve@sumail.ru

шения его магнитомягких свойств [5]. Состав аморфного сплава $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_6$. Толщина образцов составляла 25–30 мкм, ширина 0.55 мм и длина 15–20 мм. Для описания экспериментов мы используем в дальнейшем систему координат, в которой ось x направлена вдоль стороны среднего размера, ось t – вдоль длинной стороны, а ось z – вдоль короткой стороны образца. Исходная магнитная структура образцов представляла собой два намагниченных параллельно оси y домена, разделенных одной 180-градусной доменной границей. Ширина ДГ на поверхности и коэрцитивная сила ДГ, измеренные магнитооптическим методом, составили ~ 10 мкм и ~ 1 А/м, соответственно. Индукция насыщения образцов – 1.2 Тл.

С помощью магнитооптического микромагнетометра [6] проведено исследование влияния слабой адсорбции молекул воды и метилового спирта на доменную структуру, а также величину нормальной составляющей намагниченности на поверхности образцов. Магнитооптический микромагнетометр был дополнен вакуумной ячейкой, в которую помещался образец, а также системой контролируемого напуска различных газов. Давление адсорбатов в ячейке можно было менять от атмосферного до 10^{-3} Па. При исследовании доменной структуры измерялся экваториальный эффект Керра, обусловленный изменением намагниченности освещенного участка образца площадью 1 мкм². Чувствительность магнитооптического микромагнетометра при измерении относительного изменения интенсивности отраженного света (δ) составляла $\delta \sim 10^{-5}$. Щель фотоэлектронного фотомножителя, расположенная в плоскости изображения образца, сканировала вдоль оси x перпендикулярно длинной стороне образца. Перемагничивание образца осуществлялось благодаря колебаниям ДГ в переменном магнитном поле, направленном вдоль оси y . Частота магнитного поля составляла 900 Гц. Для изучения нормальной составляющей намагниченности на поверхности образцов использовался магнитооптический полярный эффект Керра (ПЭК), пропорциональный этой составляющей намагниченности. Измерение ПЭК на установке с чувствительностью $\sim 10^{-5}$ не увенчалось успехом. Оценки показали, что ожидаемая величина ПЭК составляет $\sim 10^{-6}$, и для его измерения нужно увеличить чувствительность на 1–2 порядка. Для увеличения чувствительности магнитооптических измерений было необходимо повысить интенсивность света, отраженного от исследуемого участка образца. Задача была решена путем удаления гомалы из оптической схемы микроскопа, ответственной за формирование изображения

поверхности образца. При этом практически весь свет, отраженный от образца, попадает в ФЭУ. Размер освещенного участка поверхности регулируется специальной полевой диафрагмой микроскопа. Диаметр освещенного участка может изменяться от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров. В результате усовершенствований чувствительность измерений была увеличена до значения $\sim 10^{-7}$. Измерения ПЭК проводились при нормальном падении света в переменном магнитном поле, параллельном оси y . Наблюдалось изменение интенсивности прошедшего через анализатор линейно поляризованного света, обусловленное вращением плоскости поляризации отраженного от образца светового пучка, пропорциональное нормальной составляющей намагниченности на поверхности образца. ПЭК наблюдается благодаря колебаниям ДГ в случае, когда нормальная составляющая намагниченности в соседних доменах имеет разные знаки.

Магнитооптическое исследование доменной структуры проводилось в магнитном поле с амплитудой 50 А/м. В поле $H_y = 600$ А/м образцы намагничивались практически до насыщения. Равновесное положение ДГ наиболее точно определяется в поле малой амплитуды, когда амплитуда колебаний границы сравнима с ее эффективной шириной. При вакуумировании образцов их доменная структура существенно изменялась: вместо одной 180-градусной ДГ в исходном состоянии, ориентированной параллельно оси y , появлялось несколько ДГ, ориентированных примерно под углом 30–40° к длинной стороне образца. На рис.1 представлена восстановленная с помощью измерения экваториального эффекта Керра доменная структура фрагмента образца шириной 0.55 мм и длиной 2 мм в исходном состоянии (рис.1а) и после выдержки в вакууме с давлением остаточных газов ~ 1 Па (рис.1б). Напуск паров метилового спирта в предварительно вакуумированную ячейку с образцом под давлением 7 кПа (это соответствует давлению $\sim 0.5p_s$, где p_s – давление насыщенных паров метилового спирта при комнатной температуре) приводит к восстановлению исходной доменной структуры, то есть происходит переход от структуры, показанной на рис.1б, к структуре, представленной на рис.1а. Полное восстановление наблюдается примерно через сутки после напуска паров метилового спирта. Эффект обратим: последующее вакуумирование образца приводит к появлению доменной структуры, показанной на рис.1б. Напуск паров воды в предварительно вакуумированную ячейку с образцом под давлением 1 кПа ($\sim 0.5p_s$) индуцирует изменение доменной

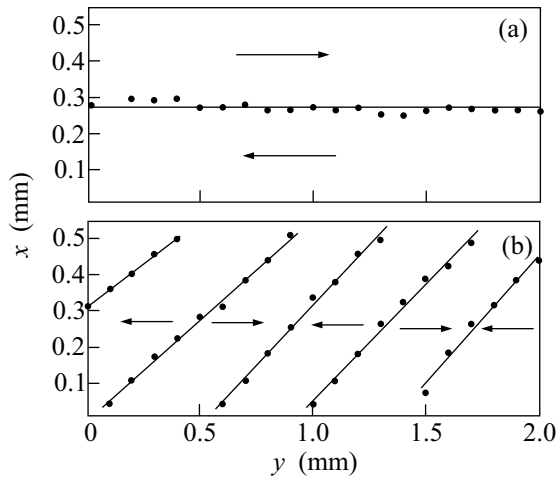


Рис.1. Доменная структура в образце аморфного ферромагнетика, восстановленная с использованием магнитооптического экваториального эффекта Керра в поле $H = 50$ А/м. Точки показывают положение ДГ, определенное с помощью эффекта Керра. Стрелки показывают направление намагниченности в доменах. (а) Структура в исходном состоянии, а также в атмосфере паров воды или метилового спирта при давлении $0.5p_s$. Домены разделены 180-градусной доменной границей, расположенной параллельно длинной стороне образца. (б) Структура того же участка образца в вакууме

структуры: происходит переход от структуры, показанной на рис.1б, к структуре, представленной на рис.1а. Полное время преобразования структуры составляет, как в случае метилового спирта, порядка одних суток. Таким образом, влияние обратимой адсорбции молекул воды и метилового спирта на доменную структуру аморфного ферромагнетика оказывается аналогичным. Проведено исследование влияния адсорбции молекул азота, кислорода, а также инертного газа аргона на доменную структуру образцов аморфного ферромагнетика. Указанные молекулы на реальной поверхности ферромагнетика при комнатной температуре адсорбируются по механизму образования очень слабых ван-дер-ваальсовых связей. Напуск указанных газов в ячейку с образцом вплоть до давлений 100 кПа не приводил к изменению доменной структуры образца. Последний результат показывает, что, в отличие от адсорбции, протекающей по механизму образования водородных связей, более слабая ван-дер-ваальсова адсорбция не приводит к изменению магнитных свойств аморфного ферромагнетика.

Нормальная составляющая намагниченности на поверхности образцов была изучена с помощью полярного эффекта Керра. Измерения ПЭК проводились

в переменном магнитном поле амплитудой 100–600 А/м. Отклонение светового пучка, падающего на образец, от нормали к поверхности образца составило не более 0.5° . Измерение вращения плоскости поляризации отраженного от образца света проводилось для углов установки анализатора $+45^\circ$ и -45° относительно поляризатора. Для углов скрещивания поляризатора и анализатора $+45^\circ$ и -45° измеряемый эффект имеет одинаковую величину, но разные знаки. При таких измерениях компенсируются возможные ошибки, связанные с несимметричным падением света на образец и появлением при измерениях ПЭК других магнитооптических эффектов Керра. Отметим, что угол поворота плоскости поляризации отраженного от образца света (α) связан с измеряемым магнитооптическим сигналом (δ) соотношением $\alpha = 2\delta$. Результаты измерения ПЭК в магнитном поле $H_y = 600$ А/м на том же фрагменте поверхности образца, на котором исследована доменная структура (см. рис.1), представлены на рис.2а

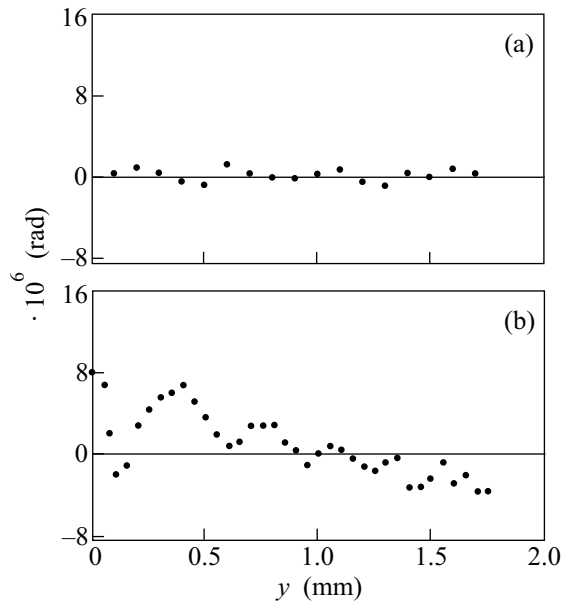


Рис.2. Полярный эффект Керра (α) в аморфном ферромагнетике, измеренный в поле $H = 600$ А/м: (а) в исходном состоянии, а также в атмосфере паров воды или метилового спирта при давлении $0.5p_s$; (б) в вакууме

показана зависимость ПЭК от координаты y в исходном состоянии. Измерение ПЭК производилось в центре образца при сканировании светового пятна вдоль оси y , направленной параллельно длинной стороне образца. Диаметр освещенного участка на поверхности образца составлял ~ 10 мкм. Величина ПЭК линейно возрастала с ростом поля и достигала насыщения в поле 600 А/м. Поэтому измерения

проводились в поле, в котором эффект имеет максимальное значение. На рис.2б показаны результаты измерения ПЭК после вакуумирования образца. Из рисунка видно, что зависимость $\alpha(y)$ имеет осцилляционный вид. Максимальное значение α на рис.2 составляет $8 \cdot 10^{-6}$. Период осцилляций примерно равен периоду доменной структуры, показанной на рис.1б. После напуска паров метилового спирта под давлением 7 кПа ($\sim 0.5p_s$) в вакуумированную ячейку с образцом зависимость $\alpha(y)$ имела такой же вид, как в исходном состоянии (см. рис.2а). Напуск паров воды в вакуумированную ячейку под давлением 1 кПа ($\sim 0.5p_s$) приводил к аналогичному результату, то есть существенному уменьшению ПЭК. Сравнение рис.2а и б показывает, что в исходном состоянии и в вакууме величина ПЭК отличается практически на порядок. Как и в случае исследования доменной структуры (см. рис.1), эффект оказался обратимым: последующее вакуумирование образца приводит к восстановлению зависимости ПЭК, показанной на рис.2б. При напуске кислорода, азота и аргона в вакуумированную ячейку с образцом до давлений 100 кПа полярный эффект не изменялся. Таким образом, молекулы, адсорбирующиеся по механизму образования ван-дер-ваальсовых связей, не изменяют ПЭК, а влияние адсорбции молекул воды и метилового спирта на ПЭК в аморфном ферромагнетике оказывается аналогичным. Полученные результаты позволяют оценить величину нормальной составляющей намагниченности, индуцируемой поверхностной перпендикулярной магнитной анизотропией. Индукция насыщения аморфного ферромагнетика $B_s = \mu_0 I_s = 1.2$ Тл. ПЭК в насыщении в чистом железе составляет $\alpha_s \sim 10^{-2}$. Величина α_s в аморфном ферромагнетике, благодаря разбавлению железа немагнитными атомами, меньше, чем в чистом железе. Полагая $\alpha_s \sim 0.5 \cdot 10^{-2}$, получим максимальное значение нормальной составляющей магнитной индукции на поверхности аморфного ферромагнетика $B_n = \mu_0 I_n \sim 2$ мТл (где I_n – нормальная составляющая намагниченности). Таким образом, нормальная составляющая намагниченности, индуцируемая обратимыми процессами адсорбции-десорбции на поверхности аморфного ферромагнетика, составляет $\sim 0.2\%$ от намагниченности насыщения. Эффективное поле наведенной поверхностной магнитной анизотропии достигает значения $H_a = I_n \sim 1.6$ кА/м.

Ранее в работе [2] наблюдался эффект уменьшения частоты релаксации ДГ в аморфном ферромагнетике при адсорбции молекул воды и был предложен механизм действия адсорбированных молекул. Согласно этому механизму, при адсорбции молекул воды

в микропорах аморфного ферромагнетика адсорбированные молекулы создают жидкую фазу, и, благодаря поверхностному натяжению в жидкой фазе, в микропорах возникает механическое напряжение. Механическое напряжение вследствие магнитострикции приводит к появлению микродефектов. Как показано в работе [2], характерный размер пор на поверхности ферромагнетика, участвующих в создании магнитных микродефектов, должен составлять ~ 2 нм. Суммарное действие микропор приводит к механическому напряжению в приповерхностном слое аморфного ферромагнетика, которое, благодаря магнитоупругой энергии, вызывает появление поверхностной магнитной анизотропии. Если легкая ось поверхностной магнитной анизотропии ориентирована перпендикулярно поверхности, то это приведет к появлению нормальной составляющей намагниченности на поверхности образца. Для уменьшения суммарной магнитоэлектронной энергии образца выгодно, чтобы знаки нормальной составляющей намагниченности в соседних доменах были разные. В этом случае знаки эффективных магнитных зарядов на поверхности также будут различными, и, следовательно, магнитное поле, создаваемое этими зарядами, будет существенно меньше, чем в случае, когда эффективные заряды на поверхности имеют одинаковый знак. Основные положения описанной модели могут быть применены для описания результатов, полученных в настоящей работе. Используем эти положения.

На поверхности образцов присутствовали адсорбированные молекулы воды. Механические напряжения в порах вследствие диффузии атомов с течением времени исчезли. При вакуумировании ячейки с образцом происходит десорбция молекул воды, что приводит к выходу приповерхностной области образца из равновесного состояния и появлению механического напряжения на его поверхности. Благодаря поверхностному напряжению и поверхностной магнитоэлектронной анизотропии, появляется поверхностная перпендикулярная магнитная анизотропия, которая индуцирует нормальную составляющую намагниченности на поверхности образца. В результате на поверхности появляются дополнительные магнитные поля рассеяния. Увеличение числа доменов в этом случае является энергетически выгодным, так как происходит чередование знака нормальной составляющей намагниченности на поверхности и вследствие этого уменьшение магнитных полей рассеяния. Предложенная модель объясняет перестройку доменной структуры из двухдоменного состояния, показанного на рис.1а, к многодоменному состоянию, представленному на рис.1б, при вакуумировании аморфного образца. На-

пуск паров воды в ячейку приводит к заполнению пор на поверхности образца, снятию механического напряжения в приповерхностной области и, как следствие, к восстановлению исходной доменной структуры. Поскольку размеры молекул воды и метилового спирта близки (подробнее см. [4]), то они могут заполнять микропоры на поверхности ферромагнетика практически одинаково. Поэтому напуск паров метилового спирта в ячейку с образцом приводит к тому же результату, что и при напуске паров воды. Появление нормальной составляющей намагниченности на поверхности при вакуумировании аморфных образцов, а также практическое исчезновение нормальной составляющей при напуске паров воды или метилового спирта полностью подтверждает описанную модель.

Таким образом, нами показано, что обратимые адсорбционно-десорбционные процессы, протекающие по механизму образования водородных связей, индуцируют в аморфном ферромагнетике поверхностную перпендикулярную магнитную анизотропию. Перпендикулярная анизотропия

приводит к появлению нормальной составляющей намагниченности на поверхности, а также дополнительных магнитных полей рассеяния и перестройке магнитной доменной структуры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 07-02-00892).

1. V. E. Zubov, A. D. Kudakov, N. L. Levshin, and V. V. Pilipenko, *J. Magn. Magn. Mat.* **140-144**, 1895 (1995).
2. V. E. Zubov, A. D. Kudakov, N. L. Levshin, and T. S. Fedulova, *Surface Science* **482-485**, 330 (2001).
3. V. E. Zubov, A. D. Kudakov, N. L. Levshin, and T. S. Fedulova, *Sensors and Actuators A* **91**, 214 (2001).
4. В. Е. Зубов, А. Д. Кудakov, Н. Л. Левшин, Т. С. Федуллова, *Поверхность. Физика, химия, механика* № 10, 47 (2005).
5. Ю. Н. Стародубцев, Л. Д. Сон, В. С. Цепелев и др., *Расплавы* **4**, 76 (1992).
6. В. Е. Зубов, Г. С. Кринчик, А. Д. Кудakov, *ПТЭ* № 3, 206 (1988).