

ВЛИЯНИЕ ОБРАТИМОЙ АДсорбЦИИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТ-ГРАНАТОВЫХ ПЛЕНОК

В. Е. Zubov, А. Д. Кудаков, Н. Л. Левшин, М. А. Власов*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 28 апреля 2012 г.

Магнитооптическим методом в висмут-содержащих феррит-гранатовых пленках с осью легкого намагничивания, ориентированной перпендикулярно их поверхности, исследованы обратимые изменения доменной структуры и ширины магнитных доменов при адсорбции, обусловленной водородными связями. Определена зависимость ширины доменов от давления паров метилового спирта и воды в ячейке с образцом, исследована временная зависимость ширины доменов, обусловленная адсорбционно-десорбционными процессами молекул метилового спирта и воды на поверхности пленок. Предложена модель, объясняющая наблюдающиеся эффекты.

DOI: 10.7868/S004445101305008X

1. ВВЕДЕНИЕ

Особенностью переходных элементов, в частности $3d$ -элементов, является наличие у них частично заполненной электронной $3d$ -оболочки, которая определяет их магнитные свойства. С другой стороны, известно, что адсорбционные свойства переходных элементов также связаны с частичным заполнением $3d$ -орбиталей, что и обуславливает взаимосвязь их адсорбционных и магнитных свойств. По величине энергии связи адсорбированных молекул с поверхностью адсорбция делится на два основных типа: химическую и физическую. При химической адсорбции (хемосорбции) возможны ионная, ковалентная и координационная связи. Физическая адсорбция обусловлена ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Выделяют также промежуточный тип адсорбции — водородные связи, энергия которых составляет 0.1–0.3 эВ. Этот тип адсорбции часто обратим при комнатной температуре. По механизму образования водородных связей адсорбируются молекулы воды, аммиака, спиртов и др. Большинство известных из литературы исследований посвящено влиянию необратимой химической адсорбции на магнитные материалы. Физическая

(ван-дер-ваальсова) адсорбция их свойства не изменяет.

Нами изучено влияние слабой адсорбции, протекающей по механизму образования водородных связей, на магнитные свойства ферромагнитных металлов и диэлектриков. Исследования проводились на реальной поверхности образцов. Реальная поверхность твердого тела — это его контактирующая с атмосферой поверхность, не подвергавшаяся специальной очистке. В этих условиях все активные центры поверхности заняты хемосорбированными молекулами и образование новых прочных химических связей с молекулами из атмосферы не происходит. На реальной поверхности металла обычно присутствует пленка собственного оксида. В дальнейшем происходит гидратация оксидной пленки: на ней адсорбируются координационно-связанные молекулы воды $(H_2O)_c$ и гидроксильные группы (OH) [1]. Группы OH связаны с $3d$ -атомами ковалентными связями. При координационной связи происходит затягивание электронного облака неподеленных пар электронов кислорода координационно-связанной молекулы воды на внутренние $3d$ -орбитали атома-акцептора.

Способность к образованию координационных связей не ограничивается молекулами воды. В частности, вступать в координационную связь с активными центрами могут молекулы спиртов и другие [1]. После заполнения активных центров на поверхности координационно-связанными молекулами воды и OH -группами адсорбция молекул воды осу-

*E-mail: zubov@magn.ru

ществляется посредством слабых водородных связей. Энергия связи координационно-связанных молекул воды с оксидами составляет 0.7–0.85 эВ [2]. Она в три-четыре раза больше, чем энергия водородных связей.

Молекулы $(\text{H}_2\text{O})_c$ являются более активными центрами адсорбции, чем ОН-группы. Адсорбция молекул воды по механизму образования водородных связей происходит в первую очередь на молекулах $(\text{H}_2\text{O})_c$ [1]. При числе адсорбированных молекул воды, соответствующем в среднем одному монослою, 5% от общего числа представляют молекулы $(\text{H}_2\text{O})_c$, а 95% — это молекулы, адсорбированные по механизму образования водородных связей [1]. В области одного монослоя адсорбированная фаза представляет собой кластеры молекул воды толщиной в два-три молекулярных диаметра. Центрами образования кластеров являются координационно-связанные молекулы воды. В то же время присутствие на поверхности ОН-групп стимулирует разрастание кластеров вдоль поверхности. И только при среднем заполнении в несколько монослоев молекул воды происходит слияние кластеров и образование полимолекулярной пленки [2].

Адсорбция молекул воды приводит к деформации поверхности. На начальной стадии происходит адсорбция молекул $(\text{H}_2\text{O})_c$ и как следствие деформация растяжения поверхности. В дальнейшем происходит адсорбция молекул воды по механизму образования водородных связей. Образование водородных связей приводит к деформации сжатия поверхности [2]. При средней толщине адсорбционного слоя воды выше одного монослоя поверхность подвергается деформации сжатия, поскольку подавляющее число молекул воды адсорбируется по механизму образования водородных связей.

Исследование изотерм адсорбции молекул из газовой фазы на различных оксидах показало, что количество адсорбированных молекул слабо зависит от состава оксида [1]. Поэтому для оценки количества адсорбированных молекул могут быть использованы изотермы адсорбции одних и тех же адсорбатов на различных адсорбентах. Естественно предположить, что описанные выше явления происходят и на гидратированных поверхностях ферромагнитных металлов и ферродиелектриков.

Ранее было обнаружено влияние слабой адсорбции молекул воды и метилового спирта, обратимой при комнатной температуре, на динамику доменных границ на поверхности ферромагнитных металлов: в нитевидных монокристаллах железа и лентах аморфного ферромагнетика на основе железа [3, 4].

Наблюдалось также влияние указанной адсорбции на начальную магнитную восприимчивость этих образцов, обусловленную смещением доменных границ [5, 6]. Недавно нами было обнаружено влияние обратимой адсорбции, протекающей по механизму образования водородных связей, на доменную структуру магнитного диэлектрика [7]. Ферродиелектрики обладают, как правило, более сложной магнитной структурой, чем ферромагнитные металлы, и в них значительно меньше концентрация магнитных атомов по сравнению с ферромагнитными металлами. В представленной работе продолжено исследование обратимой адсорбции, протекающей по механизму образования водородных связей, на магнитные свойства тонких феррит-гранатовых пленок с осью легкого намагничивания, ориентированной перпендикулярно их поверхности, т. е. обладающих перпендикулярной анизотропией. Получены зависимости ширины доменов лабиринтной доменной структуры при комнатной температуре от давления паров воды и метилового спирта при адсорбции и десорбции. С помощью измерения ширины доменов исследована динамика процессов адсорбции и десорбции молекул воды и метилового спирта на поверхности феррит-гранатовых пленок.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования выбраны висмут-содержащие пленки ферритов-гранатов состава $(\text{Bi,Lu})_3(\text{Fe,Ga})_5\text{O}_{12}$ с перпендикулярной магнитной анизотропией. Пленки выращены на подложке из гадолиний-галлиевого граната с кристаллографической ориентацией (111) методом кристаллизации из раствора в расплаве. Толщина пленок $h = 4.5$ мкм, индукция насыщения $B_s = 4\pi I_s = 25$ Гс (I_s — намагниченность насыщения), ширина доменов лабиринтной доменной структуры $d \approx 20$ мкм. Определение толщины пленок проводилось путем предварительного взвешивания подложки из гадолиний-галлиевого граната и последующего взвешивания подложки с феррит-гранатовой пленкой. Затем с использованием известных значений площади и плотности феррит-гранатовых пленок вычислялась их толщина. Индукция насыщения пленок была измерена с помощью вибрационного магнетометра. Ширина доменов определялась магнитооптическим методом с использованием эффекта Фарадея. Относительно большая ширина доменов обусловлена тем, что пленки имеют малые

значения I_s и константы K перпендикулярной магнитной анизотропии [8]. Небольшая величина I_s обусловлена тем, что подрешетки железа в пленках разбавлены ионами галлия, содержание которого составляет 1.2 на формульную единицу.

Перпендикулярная магнитная анизотропия индуцируется механическими напряжениями в пленке, возникающими из-за различия (Δa) размеров элементарной ячейки феррит-гранатовой пленки и подложки из гадолиний-галлиевого граната, на которой выращена пленка. Величина Δa в нашем случае мала и составляет не более 0.003 Å. Другой механизм появления перпендикулярной анизотропии — анизотропия роста, определяемая составом феррит-гранатовой пленки [9], а также технологическими условиями, реализуемыми в процессе роста [8].

В нашей работе использовались совершенные монокристаллические подложки из гадолиний-галлиевого граната и тщательно подготавливалась поверхность подложки, на которой выращивались феррит-гранатовые пленки. Указанные технологические условия, а также малая величина Δa позволили получать пленки, кристаллическое совершенство которых соответствует качеству подложки. Пленки характеризуются большой величиной фарадеевского вращения, которое обеспечивается высоким содержанием висмута (порядка 1 на формульную единицу). Пленки с указанными выше характеристиками используются для магнитооптической визуализации магнитных полей [8].

Исследование прозрачных феррит-гранатовых пленок проводилось с помощью магнитооптического микромагнетометра. Исследуемые образцы помещались в оптическую вакуумную ячейку, соединенную с системой откачки и напуска различных газов. Наблюдение доменной структуры проводилось с использованием эффекта Фарадея. Падающий из объектива линейно поляризованный свет проходил через феррит-гранатовую пленку, отражался от ее второй грани и возвращался в объектив. Благодаря эффекту Фарадея в доменах происходит поворот плоскости поляризации света, причем направление поворота зависит от знака намагниченности в доменах. Помещение анализатора на пути отраженного света позволяет наблюдать доменную структуру, которая регистрируется цифровой камерой DCM-800. Сигнал с камеры поступает на компьютер, на экране которого можно наблюдать изучаемую доменную структуру, а также записывать полученные результаты в память компьютера.

Переменное магнитное поле, перпендикулярное

поверхности пленки, создавалось с помощью катушки с переменным током. Минимальное поле, при котором начинаются колебания доменных границ, соответствует их коэрцитивной силе H_c в образце. В исследуемых образцах величина H_c составила около 0.3 Э. Для того чтобы устранить влияние закрепления доменных границ на дефектах в процессе их смещения при адсорбции различных газов, к образцу прикладывалось переменное магнитное поле, в несколько раз превышающее величину H_c . При наличии указанного поля перестройка доменной структуры происходит плавно, без скачков.

3. ЭКСПЕРИМЕНТ

На рис. 1 представлены фотографии установившейся доменной структуры фрагмента феррит-гранатовой пленки при различных давлениях паров метилового спирта в ячейке с образцом. Угол между направлениями поляризации поляризатора и анализатора подобран таким образом, что на фотографиях выделяются доменные границы. Из рисунка видно, что с ростом давления паров метилового спирта изменяется доменная структура и уменьшается ширина доменов. Была рассчитана средняя ширина доменов по десяти точкам на каждом изображении. Точки выбирались на прямых участках доменов.

На рис. 2 показана зависимость средней ширины доменов в пленке от давления паров метилового спирта (кривая 1). Максимальное наблюдаемое уменьшение ширины доменов составило 38%. Аналогичное изменение доменной структуры и ширины доменов в феррит-гранатовой пленке наблюдалось при напуске паров воды в ячейку с образцом. На рис. 2 представлена зависимость средней ширины доменов в пленке от давления паров воды (кривая 2). Максимальное уменьшение ширины доменов, обусловленное адсорбцией молекул воды, составило 11%. Таким образом, качественные изменения доменной структуры феррит-гранатовой пленки под влиянием адсорбции молекул метилового спирта и воды совпадают. Однако в случае адсорбции молекул метилового спирта изменение ширины доменов в три с лишним раза больше, чем в случае адсорбции молекул воды.

На рис. 3а изображена зависимость ширины доменов феррит-гранатовой пленки от времени после напуска паров метилового спирта в ячейку с образцом при давлении $p = p_s$. Видно, что с течением времени происходит уменьшение ширины доменов. Характерное время установления равновесной ши-

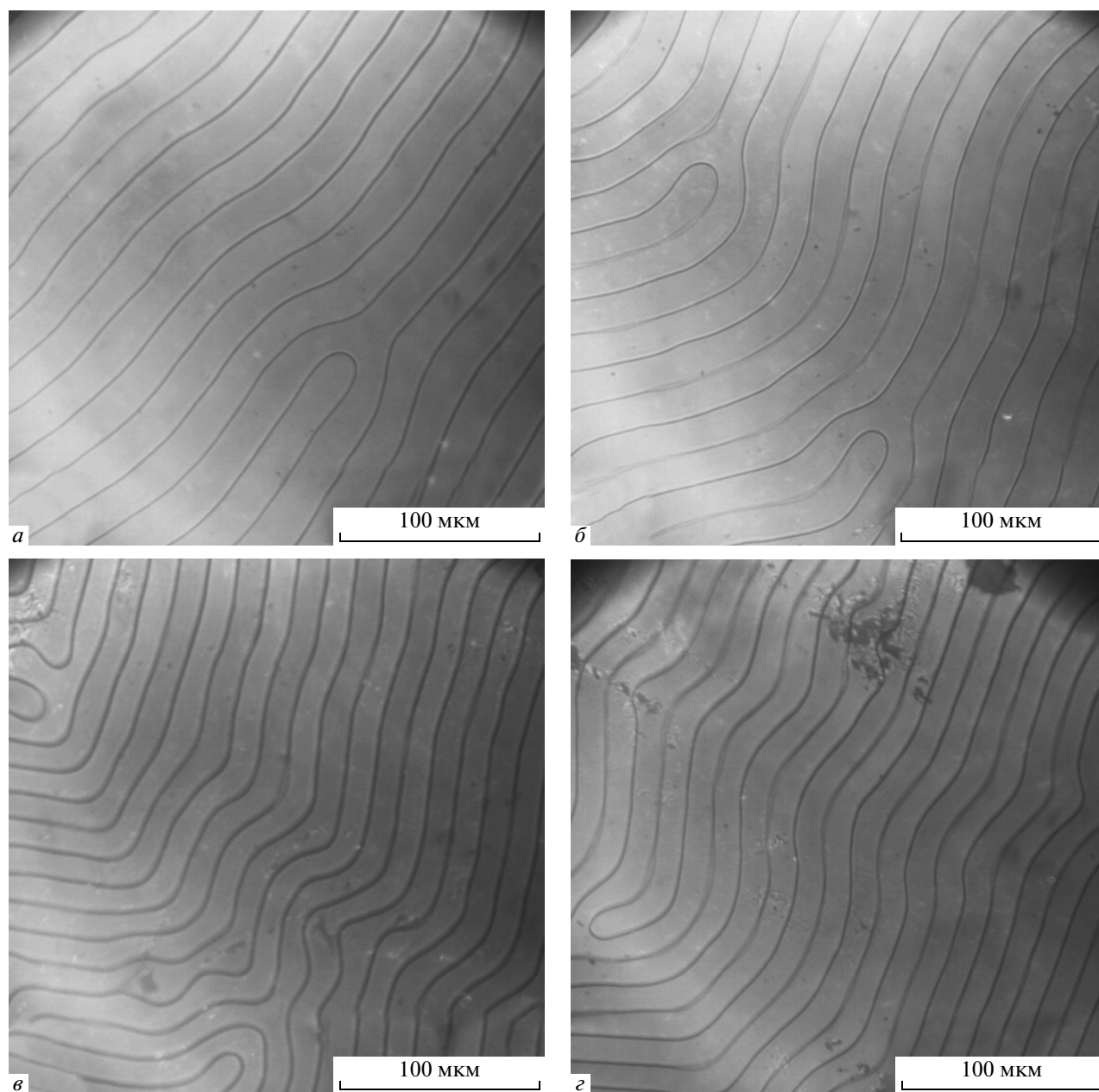


Рис. 1. Фотографии фрагмента феррит-гранатовой пленки при различных давлениях паров метилового спирта в ячейке с образцом: *a* — вакуум; *б* — $p = 0.3p_s$; *в* — $p = 0.6p_s$; *г* — $p = p_s$, где p_s — давление насыщенных паров метилового спирта при комнатной температуре

рины доменов составляет 6–7 ч. На вставке показан начальный участок кривой $d(t)$, на котором в течение первых трех минут наблюдается небольшой рост ширины доменов (около 0.6 мкм). Затем происходит относительно медленное уменьшение d .

На рис. 3б показана зависимость ширины доменов феррит-гранатовой пленки от времени после начала откачки паров метилового спирта из ячейки

с образцом от начального давления $p = p_s$. Характерное время увеличения ширины доменов до равновесного значения составляет 5–6 ч. На вставке к рисунку показан начальный участок кривой $d(t)$, на котором в течение первых двух минут наблюдается уменьшение ширины доменов (примерно 1.3 мкм), а затем происходит относительно медленное возрастание d .

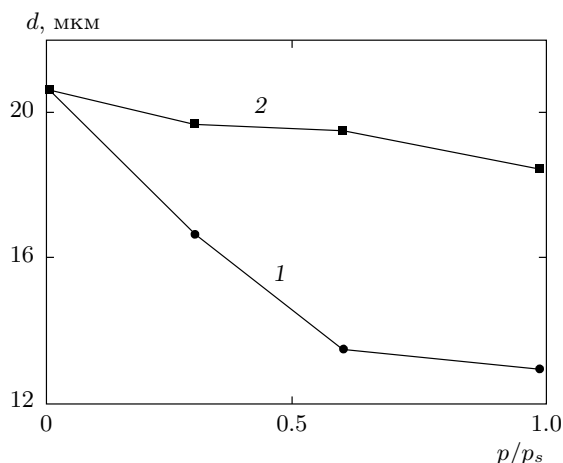


Рис. 2. Зависимости равновесной ширины доменов феррит-гранатовой пленки от давления паров метилового спирта (кривая 1) и от давления паров воды в ячейке с образцом (кривая 2)

На рис. 4 представлены начальные участки зависимостей $d(t)$, измеренные после последовательного напуска паров метилового спирта в ячейку с образцом. Видно, что во всех случаях после напуска метилового спирта наблюдается небольшой рост ширины доменов. После напуска метанола до давления $0.3p_s$ сначала происходит рост ширины доменов в течение примерно 15 мин (кривая 1), затем ширина доменов уменьшается. Последующий напуск метанола до давления $0.6p_s$ приводит к росту d в течение 45 мин. Затем ширина доменов уменьшается. После напуска метанола до давления $p = p_s$ рост d продолжается в течение примерно 2 ч. Затем происходит медленное уменьшение d .

На рис. 5 показаны зависимости ширины доменов феррит-гранатовой пленки от времени после напуска паров воды в ячейку с образцом при давлении $p = p_s$ и после откачки паров воды от начального давления $p = p_s$. Характерное время установления равновесной ширины доменов при напуске и откачке паров воды составляет 2–2.5 ч. На вставках к рисункам показаны начальные участки кривых $d(t)$. Видно, что после напуска паров воды в течение первых 6–7 мин происходит увеличение ширины доменов (на величину около 1 мкм). Затем происходит относительно медленное уменьшение d . При откачке в течение первых 1–2 мин наблюдается уменьшение ширины доменов (примерно 1.8 мкм). Затем d относительно медленно растет.

Проведено исследование влияния адсорбции инертного газа аргона на доменную структуру

образцов феррит-гранатовых пленок. Молекулы аргона адсорбируются по механизму образования очень слабых ван-дер-ваальсовых связей. Напуск аргона с парциальным давлением 70 кПа в ячейку с образцом не приводит к изменению доменной структуры образца (рис. 6). Этот результат указывает на то, что в отличие от адсорбции, протекающей по механизму образования водородных связей, ван-дер-ваальсова адсорбция не изменяет магнитные свойства феррит-гранатовых пленок. Еще один вывод состоит в том, что гидростатическое давление, создаваемое инертным газом на образец, не влияет на его доменную структуру.

Предпринята попытка измерения ширины δ доменных границ в исследованных пленках и ее изменения при адсорбции. Согласно модели, описывающей исследованные эффекты, при адсорбции молекул воды и метилового спирта должно происходить увеличение δ . В случае адсорбции молекул метилового спирта величина δ возрастает в два с половиной раза: с $\delta \approx 0.3$ мкм в вакууме до $\delta \approx 0.8$ мкм в парах метилового спирта при $p = p_s$ (см. следующий раздел). Оценки минимально возможной расходимости светового пучка, падающего из объектива на образец, и толщины исследуемых пленок показали, что пространственное разрешение установки при исследовании прозрачных пленок толщиной около 5 мкм составляет примерно 1 мкм. Для оценки ширины δ доменной границы был использован метод цифровой фотографии. Проведено сравнение величины δ на цифровых фотографиях доменной структуры в контрасте доменных границ в вакууме и в насыщенном паре метилового спирта. Количественно оценить различие величин δ в вакууме и в парах метилового спирта оказалось невозможно.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Ширина d доменов в феррит-гранатовых пленках с перпендикулярной анизотропией определяется конкуренцией энергии 180-градусных доменных границ и энергии магнитного поля рассеяния на поверхности пленки, возникающего из-за скачка нормальной составляющей намагниченности при выходе намагниченности в доменах на поверхность пленки. Энергия поля рассеяния на единицу площади пленки в первом приближении пропорциональна d . Поэтому при уменьшении d энергия поля рассеяния становится меньше благодаря большей степени перемешивания положительных и отрицательных эф-

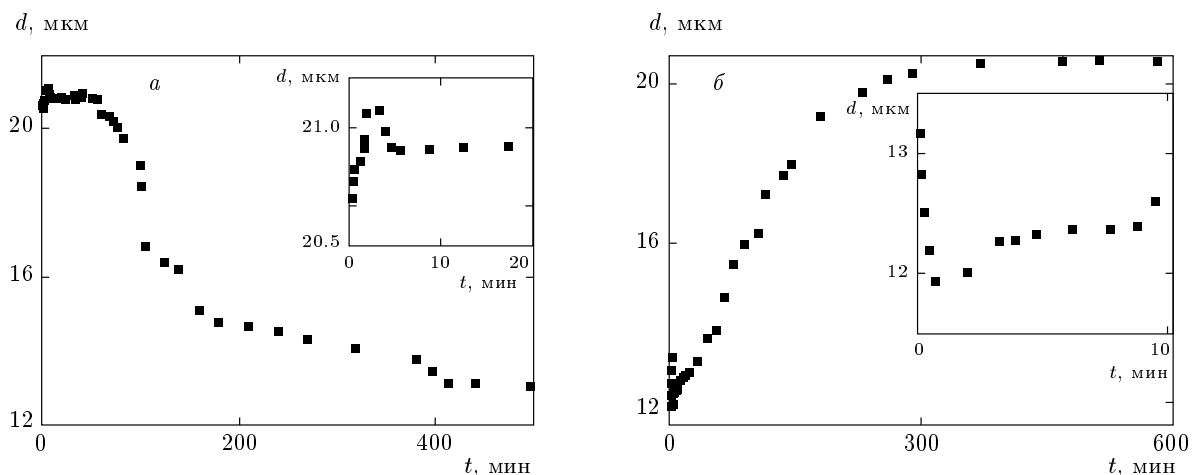


Рис. 3. Зависимости ширины доменов феррит-гранатовой пленки от времени после напуска паров метилового спирта в ячейку с образцом при давлении $p = p_s$ (а) и при откачке паров метилового спирта из ячейки от начального давления $p = p_s$ (б)

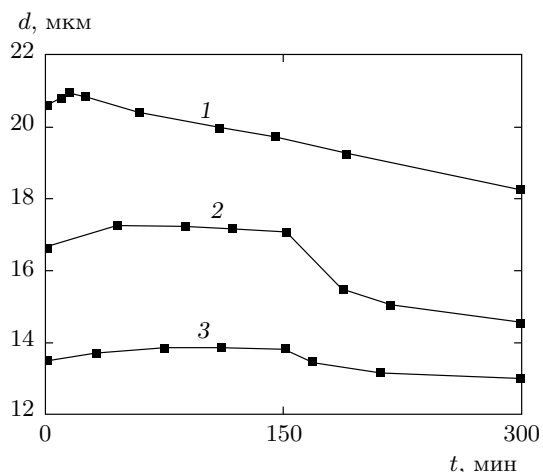


Рис. 4. Зависимости ширины доменов феррит-гранатовой пленки от времени после последовательного напуска паров метилового спирта в ячейку с образцом при давлении $p = 0.3p_s$ (1), $0.6p_s$ (2), p_s (3)

$$d = \sqrt{\frac{\sigma h}{1.75 I_s^2}}, \quad (1)$$

где $\sigma = 4\sqrt{AK}$ — энергия, приходящаяся на единицу площади границы, A — обменный параметр, который определяется величиной обменного интеграла между соседними магнитными атомами пленки и размером элементарной ячейки кристалла [10]. В случае феррит-гранатовых пленок, в которых наблюдается лабиринтная доменная структура, формула (1) может быть использована для оценки ширины доменов. Из приведенной формулы видно, что при уменьшении K величина σ и ширина доменов уменьшаются. Используя формулу (1), указанные выше параметры пленки и полагая $d = 20.5$ мкм, $A = 1.4 \cdot 10^{-7}$ эрг/см, получим оценку для величины константы одноосной магнитной анизотропии $K \approx 1.9 \cdot 10^3$ эрг/см³.

Замещение ионов Fe^{3+} немагнитными ионами Ga^{3+} приводит к тому, что обменное взаимодействие между ионами железа в октаэдрической и тетраэдрической подрешетках феррита-граната становится слабее, что проявляется в уменьшении величины A . При замещении железа на гадолиний примерно 90% ионов Ga^{3+} занимают тетраэдрические позиции и около 10% — октаэдрические позиции [9]. Экспериментально с использованием ферромагнитного резонанса установлено влияние замещения ионов железа на немагнитные ионы в тетраэдрических и октаэдрических позициях на величину параметра A [9]. Приведенное выше значение A получено с учетом разбавления подрешеток железа в феррите-гранате

фактивных магнитных зарядов. Наоборот, энергия доменных границ на единицу площади пленки при уменьшении d возрастает, так как растут число границ и их суммарная площадь. Равновесное значение ширины доменов определяется в результате нахождения минимума суммы энергии поля рассеяния и энергии доменных границ как функции d . В образцах с полосовой доменной структурой равновесная ширина доменов определяется соотношением

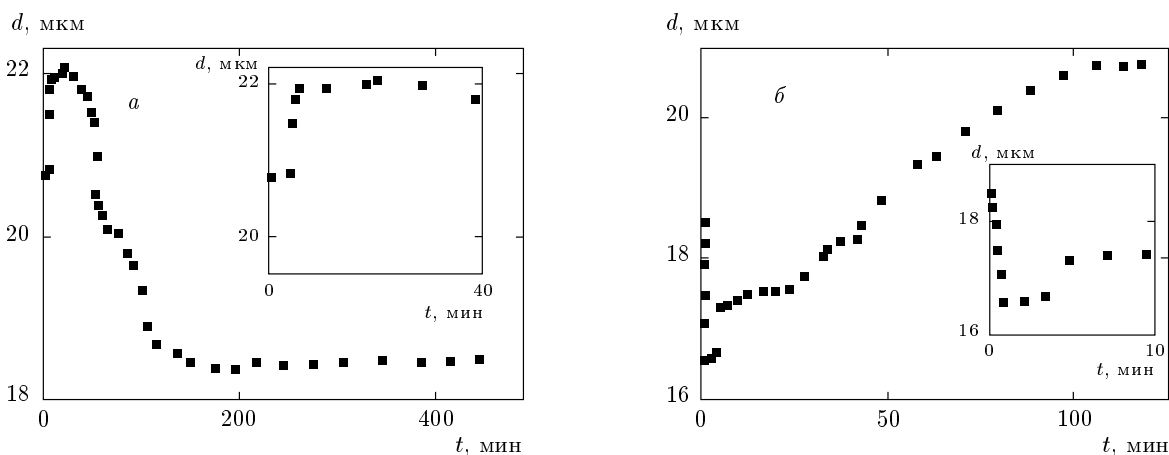


Рис. 5. Зависимости ширины доменов феррит-гранатовой пленки от времени после напуска паров воды в ячейку с образцом при давлении $p = p_s$ (а) и в процессе откачки паров воды из ячейки от начального давления $p = p_s$ (б)

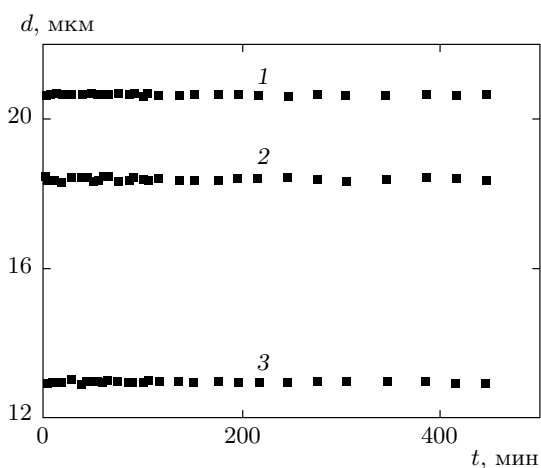


Рис. 6. Зависимости ширины доменов феррит-гранатовой пленки от времени при напуске аргона с парциальным давлением 70 кПа в ячейку с образцом: 1 — в предварительно вакуумированную ячейку; 2 — в ячейку, в которой присутствовали пары воды при давлении $p = p_s$; 3 — в ячейку, в которой присутствовали пары метилового спирта при давлении $p = p_s$

галлием при содержании галлия, равном 1.2 на формульную единицу, и при использовании данных из монографии [9].

Уменьшение ширины доменов естественно объяснить уменьшением эффективной константы перпендикулярной магнитной анизотропии пленки, которое обусловлено адсорбцией молекул воды. Знак константы одноосной поверхностной магнитной анизотропии, индуцируемой адсорбцией, противоположен

знаку константы магнитной анизотропии пленки в исходном состоянии. Сжатие поверхности, обусловленное адсорбцией молекул воды по механизму образования водородных связей в феррит-гранатовых пленках с перпендикулярной анизотропией, приводит к уменьшению константы перпендикулярной магнитной анизотропии.

В пользу приведенного утверждения об уменьшении эффективной константы перпендикулярной магнитной анизотропии при адсорбции молекул воды приведем следующее.

1) Уменьшение константы перпендикулярной магнитной анизотропии в феррит-гранатовых пленках наблюдается при бомбардировке пленок ионами, которые внедряются (имплантируются) в поверхностный слой и приводят к его сжатию. Эффективная одноосная магнитная анизотропия пленки при этом уменьшается [9].

2) Адсорбция молекул воды по механизму образования водородных связей на гидратированной поверхности оксидов приводит к деформации сжатия поверхности (см. Введение). Следовательно, адсорбция молекул воды на поверхности феррит-гранатовой пленки должна приводить к уменьшению ее эффективной константы одноосной магнитной анизотропии.

Происхождение одноосной магнитной анизотропии в пленке, индуцируемой слабой адсорбцией молекул воды, аналогично происхождению одноосной анизотропии, обусловленной различием размеров элементарных ячеек феррит-гранатовой пленки и подложки. Вследствие указанного различия размеров элементарных ячеек в феррит-гранатовой плен-

ке возникает упругая деформация. Благодаря магнитострикции упругая деформация приводит к появлению одноосной анизотропии.

На свободной поверхности феррит-гранатовой пленки благодаря адсорбции молекул воды также возникает деформация сжатия. Деформация сжатия возникает на всей поверхности пленки, т. е. на любом ее локальном участке. Поскольку толщина пленки на несколько порядков меньше ее линейных размеров, адсорбция молекул воды приводит к деформации сжатия пленки в целом. Эта деформация индуцирует одноосную магнитную анизотропию, знак константы которой противоположен знаку константы исходной одноосной магнитной анизотропии.

Энергия перпендикулярной магнитной анизотропии (Kh), приходящаяся на единицу площади пленки, составляет примерно 0.9 эрг/см^2 . Оценка получена с использованием приведенных выше значений K и h . Влияние адсорбции молекул воды на свойства магнетика аналогично нарушению трансляционной симметрии на его поверхности. Деформация поверхности, вызванная адсорбцией молекул воды, приводит к смещению ионов железа в приповерхностной области кристалла из исходного положения и, следовательно, к изменению симметрии окружения этих ионов. Поэтому адсорбция молекул воды может приводить к появлению поверхностной одноосной магнитной анизотропии, совпадающей по порядку величины с неелевской поверхностной магнитной анизотропией, энергия которой составляет $0.1\text{--}1 \text{ эрг/см}^2$ [11].

Отметим, что приведенные выше рассуждения и выводы, касающиеся влияния адсорбции молекул воды на магнитные свойства феррит-гранатовых пленок, полностью применимы к случаю адсорбции молекул метилового спирта на этих пленках. Это связано с тем, что при адсорбции метилового спирта на гидратированной поверхности оксидов, как и в случае адсорбции воды, сначала происходит адсорбция молекул метилового спирта по механизму образования координационных связей, а затем — по механизму образования водородных связей [1]. Аналогично, координационно-связанные молекулы метилового спирта вызывают напряжение растяжения поверхности, а связанные по механизму образования водородных связей — напряжение сжатия поверхности [2]. Таким образом, исходя из сказанного выше, можно ожидать, что влияние адсорбции молекул воды и метилового спирта на магнитные свойства пленок ферритов-гранатов должно качественно совпадать. Результаты эксперимента полностью подтверждают указанный вывод. Различие состоит в том,

что при адсорбции молекул метилового спирта изменение магнитных свойств феррит-гранатовых пленок выражено значительно сильнее, чем при адсорбции молекул воды.

Из формулы (1) следует, что константа анизотропии и ширина доменов связаны между собой соотношением $d \propto K^{1/4}$. Подставляя это соотношение в формулу, определяющую ширину 180-градусной доменной границы [10], получим

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \propto K^{-1/2} \propto d^{-2}, \quad (2)$$

т. е. ширина доменной границы обратно пропорциональна квадрату ширины доменов. Следовательно, при уменьшении ширины доменов должна увеличиваться ширина доменной границы феррит-гранатовой пленки. Подставляя в формулу (2) числовые значения A и K , получим значение δ в исходном состоянии: $\delta \approx 0.3 \text{ мкм}$. Используя приведенные выше данные измерения ширины доменов при адсорбции молекул воды и метилового спирта, получим ожидаемые значения δ при адсорбции. При адсорбции молекул воды при $p = p_s$ ширина доменной границы должна увеличиться примерно на 20 %, при адсорбции молекул метилового спирта — в два с половиной раза. При этом ее величина должна составить в случае молекул воды $\delta \approx 0.4 \text{ мкм}$, в случае молекул метилового спирта — $\delta \approx 0.8 \text{ мкм}$. К сожалению, чувствительность измерений магнитооптического микромагнетометра не позволила наблюдать ожидаемое увеличение ширины доменных границ при адсорбции молекул воды и метилового спирта.

Неожиданными оказались тонкие эффекты небольшого относительно быстрого изменения ширины d доменов сразу после напуска и после начала откачки паров метилового спирта (см. рис. 3) и воды (см. рис. 5). Знак небольшого изменения ширины доменов противоположен знаку основного изменения d . Действительно, при напуске паров метилового спирта и воды величина d сначала немного возрастает, а потом происходит ее значительное уменьшение (см. рис. 3а и 5а). Наоборот, при откачке паров метилового спирта и воды величина d сначала уменьшается, а потом происходит ее значительный рост (см. рис. 3б и 5б). Указанные тонкие эффекты всегда наблюдались при напуске и откачке паров воды и метилового спирта. Небольшой начальный рост ширины доменов и ее последующее значительное уменьшение наблюдаются не только при напуске паров метилового спирта при $p = p_s$, но и при меньших давлениях (см. рис. 4). Как видно

из рис. 4, аналогичный эффект наблюдается при каждом последовательном увеличении давления метилового спирта в ячейке с образцом. Естественным является предположение о том, что указанные эффекты могут быть обусловлены изменением гидростатического давления паров метилового спирта и воды на образец при их напуске в ячейку с образцом и откачке.

С целью проверки этого предположения были проведены опыты с напуском инертного газа аргона в первоначально вакуумированную ячейку с образцом, а также в ячейку с предварительно напущенными в нее насыщенными парами метилового спирта и воды. Парциальное давление аргона в ячейке (70 кПа) во всех случаях было одинаковым и существенно превышало давление насыщенных паров метилового спирта (13 кПа) и воды (2 кПа). На рис. 6 представлены результаты эксперимента, из которых следует, что гидростатическое давление, создаваемое в пленке, не влияет на ширину доменов. Следовательно, причиной обсуждаемых тонких эффектов являются процессы адсорбции и десорбции молекул метилового спирта и воды на поверхности феррит-гранатовых пленок.

Объяснение наблюдающихся тонких эффектов может быть предложено на основе использования результатов теоретического исследования величины удельной энергии водородных связей в зависимости от числа молекул в цепочке. Квантовомеханические расчеты показали, что удельная энергия водородной связи, приходящаяся на одну молекулу в цепочке молекул воды, возрастает при увеличении длины цепочки [12]. Так, удельная энергия связи двух молекул воды на 10 % меньше, чем удельная энергия связи в цепочке из трех молекул. Удельная энергия связи трех молекул воды на 1 % меньше, чем удельная энергия в цепочке из четырех молекул. Таким образом, удельная энергия связи молекул в комплексе возрастает с ростом числа молекул в комплексе, а прочность комплекса при этом также растет. После напуска газа с течением времени на поверхности образца образуются все более длинные цепочки молекул, связанных между собой водородными связями. Длинные цепочки энергетически выгоднее и устойчивее коротких цепочек. Концы цепочек прикрепляются к поверхности образца. Цепочка создает в приповерхностной области образца напряжение сжатия. Чем длиннее цепочка, тем большее механическое напряжение она создает. С ростом длины цепочки дальнейшее увеличение ее длины происходит медленнее, так как выигрыш энергии связи, приходящийся на одну молекулу в цепочке, уменьшается

с ростом ее длины.

Увеличение ширины доменов сразу после напуска паров метилового спирта и воды может быть объяснено следующим образом. При длительной откачке с гидратированной поверхности образца десорбируются молекулы метилового спирта и воды, адсорбированные как по механизму образования водородных связей, так и по механизму координационных связей. При напуске паров метилового спирта и воды сначала происходит адсорбция молекул указанных газов по механизму образования координационных связей, так как энергия координационных связей значительно больше энергии водородных связей. Адсорбция по механизму координационных связей приводит к деформации растяжения поверхности (см. Введение). Поскольку доля молекул, адсорбированных по механизму координационных связей при заполнении одного монослоя, невелика (около 5 %, см. Введение), деформация растяжения, обусловленная адсорбцией координационно-связанных молекул, относительно мала. Растяжение поверхности приводит к увеличению эффективной константы перпендикулярной магнитной анизотропии образца. Следовательно, ширина доменов должна вырасти. Относительное уширение доменов в этом случае невелико в силу малой доли молекул, адсорбирующихся по механизму образования координационных связей, по отношению к числу молекул, адсорбирующихся по механизму образования водородных связей. Адсорбция молекул, адсорбирующихся по механизму образования координационных связей, завершается сравнительно быстро. В дальнейшем происходит адсорбция молекул с образованием водородных связей. Поверхность испытывает деформацию сжатия. Эффективная константа одноосной анизотропии уменьшается, в результате чего уменьшается ширина доменов.

Небольшой подъем кривых 2 и 3 на начальном участке (см. рис. 4) объясняется частичным разрушением установившихся цепочек адсорбированных молекул метилового спирта при напуске дополнительной порции метилового спирта из-за скачкообразного роста частоты ударов молекул на поверхности образца. В результате часть сформировавшихся цепочек разрушается. В дальнейшем устанавливается новое равновесие адсорбированных молекул. Разорванные цепочки восстанавливаются и удлиняются, появляются новые цепочки молекул. Вследствие этого усиливается напряжение сжатия поверхности. Отметим, что на отличие механизма, обусловившего небольшой подъем кривых 2 и 3 на рис. 4, от механизма, ответственного за подъем кривой 1

на рис. 4 и подъем кривой на рис. 3а, указывает различие характерного времени формирования указанных особенностей. Это время в случае кривых 2 и 3 на рис. 4 значительно больше, чем в случае кривой 1 на рис. 4 и кривой на рис. 3а.

Особенностью процесса десорбции, как видно на рис. 3б и 5б, является быстрое (около 1 мин) небольшое уменьшение ширины доменов при откачке как метилового спирта, так и воды. Очевидно, что наиболее быстро из адсорбционного слоя уходят слабосвязанные молекулы. По-видимому, быстрый уход этих молекул из адсорбционного слоя приводит к усилению напряжения сжатия поверхности образца и, как следствие, к уменьшению эффективной константы магнитной анизотропии образца. После десорбции слабосвязанных молекул продолжается десорбция основной массы молекул адсорбционного слоя, но уже с другим характерным временем установления равновесия, которое составляет около 2 ч при десорбции воды и 5–6 ч при десорбции метилового спирта.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адсорбция молекул воды и метилового спирта на поверхности феррит-гранатовых пленок, протекающая по механизму образования водородных связей, приводит к уменьшению ширины доменов лабиринтной доменной структуры. В случае адсорбции метилового спирта уменьшение ширины доменов составляет около 40 %, в случае воды — свыше 10 %. Определены характерные времена установления новой доменной структуры, обусловленные адсорбционно-десорбционными процессами. Времена установления в случае адсорбции и десорбции практически одинаковы и составляют 5–7 ч в случае метилового спирта и 2–2.5 ч в случае воды.

Уменьшение ширины доменов при адсорбции молекул метилового спирта и воды объяснено уменьшением эффективной константы перпендикулярной магнитной анизотропии пленки. Адсорбция молекул метилового спирта и воды создает напряжение сжатия в образце, что благодаря магнитострикции приводит к уменьшению перпендикулярной магнитной анизотропии. Следствием уменьшения константы магнитной анизотропии является увеличение ширины доменной границы. Согласно полученной оценке, при адсорбции метилового спирта ширина доменной границы должна увеличиться в два с половиной раза.

На временных зависимостях ширины d доменов имеются отклонения от монотонной зависимости $d(t)$ в течение малого времени после напуска и после начала откачки паров метилового спирта и воды. Предложены модели, объясняющие появление указанных особенностей адсорбционно-десорбционных процессов.

Приносим благодарность М. Ю. Гусеву и Н. С. Неустроеву за предоставленные образцы феррит-гранатовых пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Киселев, О. В. Крылов, *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*, Наука, Москва (1978).
2. В. Ф. Киселев, С. Н. Козлов, А. И. Зотеев, *Основы физики поверхности твердого тела*, Изд-во МГУ, Москва (1999).
3. V. E. Zubov, A. D. Kudakov, N. L. Levshin, and V. V. Pilipenko, *J. Magn. Magn. Mat.* **140–144**, 1895 (1995).
4. V. E. Zubov, A. D. Kudakov, N. L. Levshin, and T. S. Fedulova, *Surf. Sci.* **482–485**, 330 (2001).
5. V. E. Zubov, A. D. Kudakov, N. L. Levshin, and T. S. Fedulova, *Sensors and Actuators A* **91**, 214 (2001).
6. В. Е. Зубов, А. Д. Кудakov, Н. Л. Левшин, Т. С. Федуллова, *Поверхность. Физика, химия, механика* Вып. 10, 47 (2005).
7. В. Е. Зубов, А. Д. Кудakov, Н. Л. Левшин и др., *Письма в ЖЭТФ* **94**, 45 (2011).
8. М. Ю. Гусев, Ю. Ф. Козлов, Н. С. Неустроев, *Электронная пром.* Вып. 3, 93 (2003).
9. А. Эшенфельдер, *Физика и техника цилиндрических магнитных доменов*, Мир, Москва (1983).
10. Г. С. Кринчик, *Физика магнитных явлений*, Изд-во МГУ, Москва (1985).
11. L. Neel, *J. Phys. Rad.* **5**, 225 (1954).
12. В. П. Булычев, Н. Д. Соколов, в сб. *Водородная связь*, Наука, Москва (1981), с. 10.