Письма в ЖЭТФ, том 105, вып. 11, с. 675 – 679 © 2017 г. 10 июня

Влияние обратимой адсорбции молекул воды на магнитную восприимчивость бората железа

В. Е. Зубов[+1)], *А. Д. Кудаков*[+], *Н. Л. Левшин*[+], *И. А. Белов*[+], *М. Б. Стругацкий*[*]

[+]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119992 Москва, Россия*

[*]*Крымский федеральный университет, физико-технический институт, 295007 Симферополь, Россия*

Поступила в редакцию 22 февраля 2017 г.

После переработки 28 апреля 2017 г.

Обнаружено изменение квазистатической магнитной восприимчивости в тонких пластинках слабого ферромагнетика – бората железа ($FeBO_3$) при адсорбции молекул воды. Измерения выполняли при комнатной температуре с использованием магнитооптического эффекта Фарадея. Изменение восприимчивости в насыщенных парах воды составило около 30 %. Наблюдаемый эффект обратим. Время установления восприимчивости после напуска паров воды равно ~ 1.5 мин, что в два раза превышает время установления восприимчивости после откачки. Эффект объясняется появлением одноосной поверхностной магнитной анизотропии в базисной плоскости, обусловленной адсорбцией молекул воды.

DOI: 10.7868/S0370274X17110042

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 обусловливает 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 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 адсорбция на их свойства не влияет.

Нами изучено влияние слабой адсорбции, протекающей по механизму образования водородных связей, на магнитные свойства ферромагнитных металлов и диэлектриков. Исследования проводили 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], которые связаны с 3d-атомами ковалентными связями. После заполнения активных центров на поверхности координационно-связанными молекулами воды и OH-группами, адсорбция молекул воды осуществляется посредством образования слабых водородных связей. Энергия связи координационно-связанных молекул воды с оксидами составляет 0.7–0.85 эВ [2], что в 3–4 раза больше, чем энергия водородных связей.

Молекулы $(H_2O)_c$ являются более активными центрами адсорбции, чем OH-группы, поэтому адсорбция молекул воды по механизму образования водородных связей происходит в первую очередь на молекулах $(H_2O)_c$ [1]. С атомами водорода этих молекул за счет водородных связей адсорбированные молекулы воды могут образовывать цепочки. Один конец цепочки присоединяется к молекуле $(H_2O)_c$. Второй конец образует водородную связь с кислородом OH-группы на поверхности.

Адсорбция молекул воды приводит к деформации поверхности. При адсорбции молекул $(H_2O)_c$ проис-

[1)]e-mail: zubov@magn.ru

ходит деформация растяжения, а при адсорбции молекул воды по механизму образования водородных связей – деформация сжатия поверхности [2]. Исследование изотерм адсорбции молекул из газовой фазы на различных оксидах показало, что количество адсорбированных молекул слабо зависит от состава оксида [1].

Естественно предположить, что описанные выше явления происходят и на гидратированных поверхностях ферромагнитных металлов и диэлектриков. Энергия связи молекул с поверхностью при хемосорбции велика и возврат к исходному состоянию может быть осуществлен лишь с помощью жесткого воздействия: например, ионного травления или термической десорбции при высоких температурах. В ряде случаев такое воздействие изменяет структурные и магнитные характеристики материала. В отличие от хемосорбции, слабая адсорбция, протекающая по механизму образования водородных связей, обратима при комнатной температуре. Это позволяет вернуться к исходной поверхности и, следовательно, получить повторяемые экспериментальные результаты на одной и той же поверхности исследуемого образца.

Ранее нами было обнаружено влияние обратимой адсорбции молекул воды на динамику доменных границ (ДГ) на поверхности нитевидных монокристаллов железа [3]. Перейдя от совершенных монокристаллов железа к аморфным сплавам на основе железа, мы также обнаружили воздействие слабой адсорбции на динамику ДГ [4]. Наблюдалось влияние слабой адсорбции на начальную магнитную восприимчивость аморфного ферромагнетика, обусловленную смещением ДГ [5]. Следующим шагом наших исследований стало изучение влияния обратимой адсорбции на свойства магнитных диэлектриков. Было обнаружено влияние обратимой адсорбции на доменную структуру феррита-граната [6]. В настоящей работе исследовано влияние слабой адсорбции молекул воды на магнитные свойства еще одного класса магнитных материалов – слабых ферромагнетиков. В качестве представителя слабых ферромагнетиков был выбран борат железа ($FeBO_3$).

Образцы представляли собой тонкие пластинки бората железа, параллельные базисной плоскости кристалла. В $FeBO_3$ при комнатной температуре реализуется антиферромагнитная структура со слабым ферромагнетизмом. Имеются две магнитные подрешетки ионов Fe^{3+}. Магнитные моменты подрешеток, а также суммарный слабоферромагнитный момент лежат в базисной плоскости. Магнитная анизотропия в базисной плоскости очень мала, ее эффективное поле при комнатной температуре составляет менее 0.1 Э [7]. В силу симметрии в ромбоэдрических кристаллах бората железа могут существовать 60-, 120- и 180-градусные ДГ [8]. Ориентация ДГ определяется в основном магнитоупругой энергией, которая превосходит энергию анизотропии в базисной плоскости и магнитостатическую энергию. Доменные границы должны быть расположены так, чтобы магнитоупругая энергия была одинакова в соседних доменах. Скоттом установлено [9], что в базисных пластинках бората железа при приложении к ним однородного механического напряжения сжатия, параллельного базисной плоскости, намагниченность, а также ДГ устанавливаются перпендикулярно направлению механического сжатия образца. Этот эффект обусловлен влиянием магнитоупругого взаимодействия. В случае неоднородного напряжения в плоскости образца ДГ искривляются и ориентируются перпендикулярно направлению локального сжатия [10].

Исследованные образцы выращены методом кристаллизации из раствора в расплаве. Они имеют форму тонких шестигранных пластинок толщиной ~ 30 мкм и линейные размеры несколько мм. Поверхность пластинок параллельна базисной кристаллографической плоскости. Кристаллы прозрачны в видимой области спектра. Визуализация доменной структуры в образцах осуществлялась с помощью эффекта Фарадея. Поскольку намагниченность лежит в базисной плоскости образцов, то для наблюдения эффекта Фарадея угол падения света на образец должен быть отличен от нуля. В нашем случае он составлял 45°. Наблюдение доменной структуры с помощью микроскопа показало, что некоторые ДГ пересекались и двигались независимо друг от друга при изменении постоянного магнитного поля, приложенного к образцу. Отсюда сделан вывод о том, что такие границы перпендикулярны базисной плоскости и располагаются в разных слоях. Слои разделены ДГ, параллельной базисной плоскости образца. Описанная доменная структура аналогична структуре, наблюдавшейся ранее в работе [10].

Исследование влияния адсорбции молекул воды на амплитуду колебаний ДГ в переменном магнитном поле проводились магнитооптическим методом при комнатной температуре. При изучении колебаний ДГ в переменном магнитном поле образец помещали в оптическую вакуумную ячейку и освещали параллельным пучком света. Спектральный состав света соответствовал видимому диапазону.

Ход лучей света в ячейке с образцом показан на рис. 1. Угол падения света на образец, как и при визу-

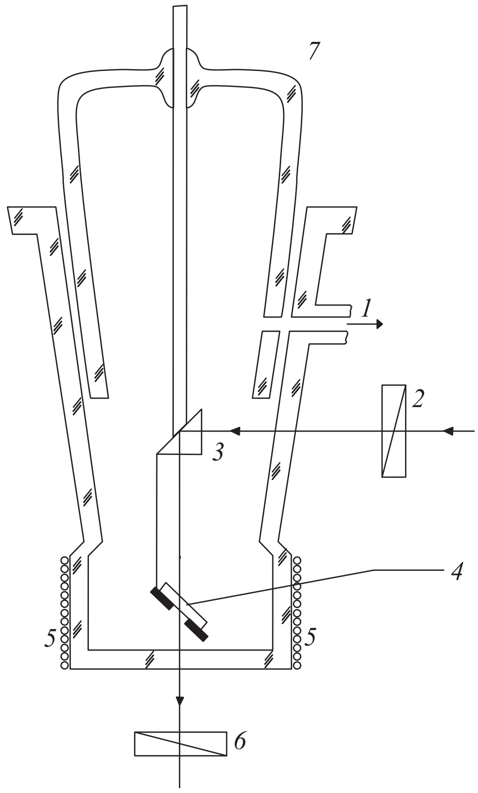

Рис. 1. Вакуумная ячейка с образцом: *1* – к вакуумному насосу, *2* – поляризатор, *3* – стеклянная призма, *4* – образец, *5* – намагничивающая катушка, *6* – анализатор, *7* – вакуумная ячейка

альном исследовании, составлял 45°. В эксперименте засвечивалась центральная часть образца диаметром ~ 2 мм. Поворот плоскости поляризации прошедшего через образец света пропорционален проекции намагниченности образца на направление распространения света. Намагниченность усредняется по всем доменам освещенного участка образца. С помощью анализатора поворот плоскости поляризации преобразуется в изменение интенсивности прошедшего через анализатор света. Предварительно, до напуска паров воды в ячейку с образцом измеряют зависимость амплитуды интенсивности прошедшего через образец света от амплитуды магнитного поля. Определяют линейный участок этой зависимости, и в дальнейшем измерения проводят при амплитудах поля, соответствующих линейному участку.

Частота переменного магнитного поля составляла 320 Гц. Намагничивание образца осуществляется благодаря смещению ДГ и повороту намагниченности в доменах к направлению проекции внешнего поля, лежащей в базисной плоскости образца. Поле насыщения эффекта составило 1.4 Э. Фарадеевское вращение в насыщении равно 1.2°. Середина линейного участка зависимости фарадеевского вращения от магнитного поля соответствовала полю ~ 0.9 Э. Измерения выполняли в поле 0.9 Э, фарадеевское вращение при этом поле в вакууме составляло 0.9°.

На рис. 2 представлены временные зависимости амплитуды колебаний интенсивности света для образца толщиной 28 мкм. Кривые измерены с помо-

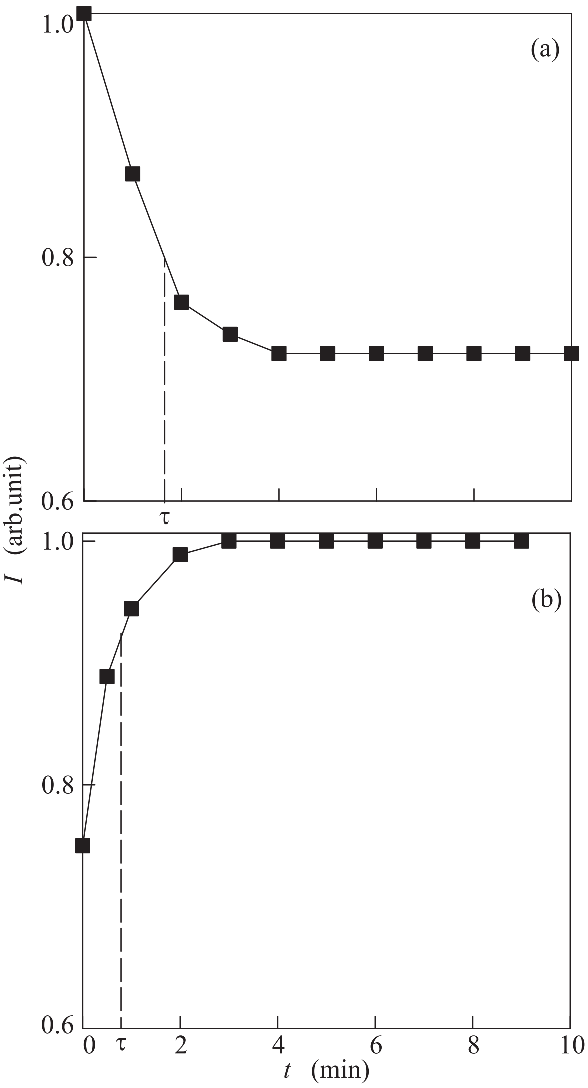

Рис. 2. Временна́я зависимость амплитуды колебаний интенсивности прошедшего через образец $FeBO_3$ света: (a) – после напуска паров воды в ячейку, (b) – после откачки паров воды

щью фотоэлектронного умножителя после напуска насыщенного пара воды в ячейку с образцом и после откачки паров воды. Видно, что после напуска паров воды величина эффекта плавно спадает примерно на 30 %. После откачки значение измеряемого сигнала возвращается к исходному. Время установления амплитуды колебаний (τ) после напуска паров воды ($\sim$1.5 мин) примерно в два раза больше времени установления амплитуды колебаний после откачки (~ 0.7 мин); τ – время, в течение которого изменение амплитуды колебаний интенсивности составляет 0.7 от величины ее максимального изменения.

Как указывалось выше, слабая адсорбция, протекающая по механизму образования водородных связей, приводит к появлению напряжения сжатия поверхности. В согласии с работами [9, 10] сжатие поверхности, индуцируемое слабой адсорбцией в $FeBO_3$, должно приводить к появлению наведенной одноосной поверхностной магнитной анизотропии в базисной плоскости с осью легкого намагничивания (ЛО), ориентированной перпендикулярно направлению сжатия. В результате появления одноосной анизотропии происходит поворот намагниченности в базисной плоскости к направлению ЛО. При изменении ориентации намагниченности одновременно происходит поворот ДГ к направлению ЛО наведенной магнитной анизотропии. Угол поворота определяется значением эффективного магнитного поля наведенной анизотропии. Появление дополнительной, наведенной адсорбцией воды одноосной магнитной анизотропии в плоскости образца приводит к уменьшению его магнитной восприимчивости, обусловленной смещением ДГ.

Возникает вопрос об ориентации одноосного механического напряжения в плоскости образцов $FeBO_3$, индуцированного адсорбцией. На поверхности базисных граней $FeBO_3$ отчетливо наблюдались параллельные полосы роста, расположенные на расстоянии 10–20 мкм друг от друга. Фотография поверхности образца представлена на рис. 3. Известно, что адсорбция в первую очередь происходит на дефектах кристаллической решетки. Полосы роста являются структурными дефектами на поверхности образца. Поэтому естественно предположить, что геометрия распределения адсорбированных молекул воды определяется ориентацией полос роста на поверхности образца.

В работе [6] было установлено, что слабая адсорбция существенно изменяет доменную структуру феррит-гранатовых пленок. Этот результат был объяснен влиянием адсорбции на эффективное поле перпендикулярной магнитной анизотропии в этих пленках. Характерные времена установления доменной структуры при адсорбции и десорбции молекул воды составляли 2–3 ч. Обращает на себя внимание значительное отличие времени установления нового магнитного состояния в результате процессов адсорбции-десорбции в $FeBO_3$ и феррит-гранатовых пленках, которое составляет более двух

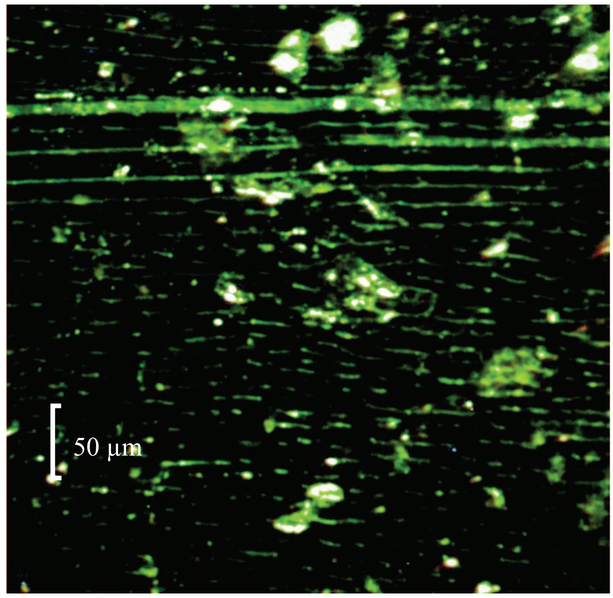

Рис. 3. (Цветной онлайн) Фотография поверхности образца $FeBO_3$

порядков. Отличие времен установления новых магнитных свойств при адсорбции в $FeBO_3$ и феррит-гранатовых пленках может быть связано с наличием одномерных структурных дефектов на поверхности, которыми являются полосы роста на поверхности кристаллов $FeBO_3$. Поэтому цепочки адсорбированных молекул воды, сжимающие поверхность, наиболее быстро выстраиваются вдоль полос роста. Это и объясняет быстрое установление нового магнитного состояния при адсорбции в $FeBO_3$. Время установления магнитных свойств при десорбции воды в $FeBO_3$, как и в феррит-гранатовых пленках [6], оказалось в два раза меньше, чем при адсорбции. Этот эффект может быть объяснен тем, что адсорбированные молекулы воды образуют цепочки, которые присоединяются к поверхности двумя концами. Длина цепочек из молекул воды, связанных между собой водородными связями, может быть различной. Чем длиннее цепочка, тем выше удельная энергия связи в цепочке на одну молекулу [6]. Поэтому построение длинных цепочек энергетически выгодно.

Образование цепочек при адсорбции может происходить только путем последовательного соединения молекул воды. Молекула воды на одном конце цепочки присоединяется к координационно-связанной молекуле воды на поверхности образца. Другой конец цепочки присоединяется к атому кислорода OH-группы, адсорбированной на поверхности. После присоединения второго конца цепочки к атому кислорода OH-группы происходит сжатие поверхности. При десорбции под влиянием тепловых флуктуаций цепочка может быть разорвана за счет разрыва только одной водородной связи, в результате чего исчезает локальное сжатие поверхности и изменяется магнитная анизотропия образца.

Предложенный механизм объясняет более короткое время установления нового магнитного состояния образцов при десорбции молекул воды по сравнению со временем установления при адсорбции. Таким образом, установлено, что обратимая адсорбция молекул воды существенно изменяет начальную магнитную восприимчивость легкоплоскостного слабого ферромагнетика бората железа. Время установления нового магнитного состояния при адсорбции воды составляет порядка 1.5 мин, что на два порядка меньше аналогичного времени в феррит-гранатовых пленках. Предложено объяснение наблюдаемых эффектов.

1. В. Ф. Киселев, О. В. Крылов, *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*, Наука, М. (1978).
2. В. Ф. Киселев, С. Н. Козлов, А. И. Зотеев, *Основы физики поверхности твердого тела*, Изд-во Московского университета. Физический факультет МГУ (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, Surface Science **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. Кудаков, Н. Л. Левшин, М. А. Власов, ЖЭТФ **143**, 885 (2013).
7. В. Д. Дорошев, И. М. Крыгин, С. Н. Лукин, А. Н. Молчанов, А. Д. Прохоров, В. В. Руденко, В. Н. Селезнев, Письма в ЖЭТФ **29**, 286 (1979).
8. М. М. Фарздинов, *Физика магнитных доменов в антиферромагнетиках и ферритах*, Наука, М. (1981).
9. G. B. Scott, J. Phys. D: Appl. Phys. **7**, 1574 (1974).
10. Б. Ю. Соколов, ФТТ **47**, 1644 (2005).