

05,13

## Визуализация доменной структуры ферромагнитных пленок с использованием магнетохимического эффекта

© А.В. Агапонова<sup>1</sup>, И.В. Быков<sup>1</sup>, С.А. Маклаков<sup>1</sup>, С.С. Маклаков<sup>1</sup>, А.А. Пухов<sup>1</sup>, И.А. Рыжиков<sup>1</sup>,  
М.В. Седова<sup>1</sup>, Е.Е. Шалыгина<sup>2</sup>, И.Т. Якубов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: nanosom@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 9 августа 2010 г.)

В окончательной редакции 21 октября 2010 г.)

Представлены результаты исследований поверхности пленок железа после их химической обработки в магнитном поле. Химическая обработка металла приводит к появлению рельефного изображения, которое интерпретируется как „фотография“ магнитных полей рассеяния. Показано, что морфология образовавшегося рельефного изображения коррелирует с доменной структурой магнитной пленки. Обнаруженный магнетохимический эффект позволяет визуализировать зависимость распределения полей рассеяния на поверхности образца от внешнего магнитного поля.

Интерес к исследованию тонких магнитных пленок обусловлен их широким использованием в микроэлектронике и специфическими магнитными свойствами, отличающимися от свойств объемного материала [1]. Улучшение эксплуатационных характеристик пленок магнитных веществ связано с повышением однородности их магнитной структуры. Наиболее простым в аппаратном отношении методом исследования магнитной доменной структуры является метод Биттера [2]. Данный метод применим для исследования широкого класса объектов, но обладает низкой чувствительностью. Для получения высокого разрешения при исследовании тонких эффектов необходимо использование коллоидных систем, содержащих монодисперсные частицы нанометрового размера. Подбор веществ и создание на его основе устойчивых коллоидных систем для получения картин Биттера является трудоемкой задачей [3]. Представляют интерес разработки новых, более экспрессных и простых в аппаратном оформлении методов исследования магнитных неоднородностей в тонких пленках. В настоящей работе предлагается новый метод визуализации магнитных доменов, использующий магнетохимический эффект.

Влияние магнитного поля на протекание химических реакций является актуальным вопросом в течение длительного времени [4]. Описаны два механизма влияния магнитного поля на химические реакции [5]. В одном случае магнитное поле влияет на скорость спиновых переходов в парах реагирующих частиц. Это выражается в изменении скорости и состава продуктов некоторых радикальных реакций в магнитном поле [4–7]. В другом случае изменение скоростей химических реакций в различных магнитных полях объясняется действием на ионы растворов реагентов силы Лоренца [8]. Механизм

этого явления описывается теорией магнитогидродинамического эффекта [8–10].

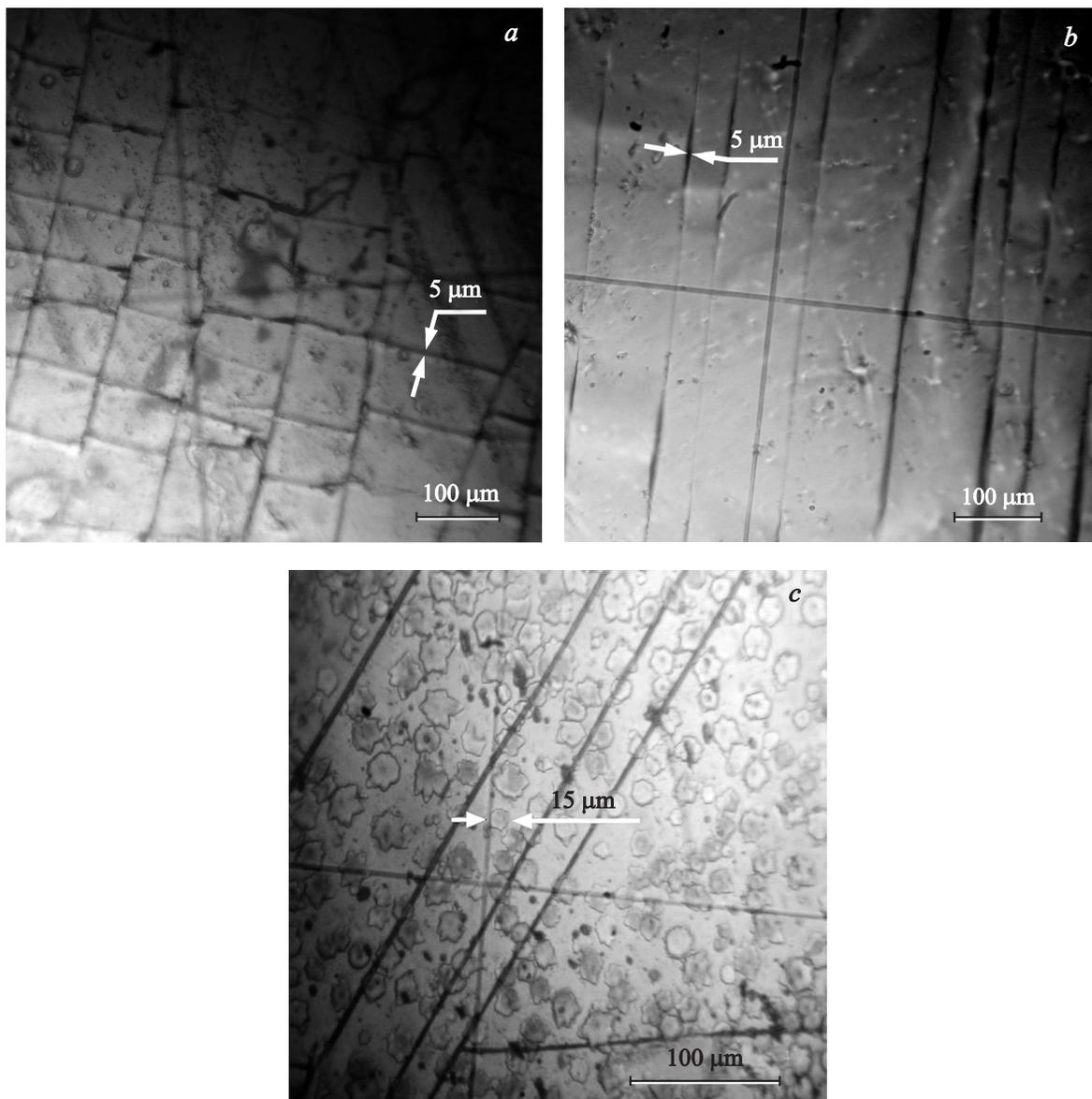
Известны случаи применения селективного травления с целью выявления магнитной доменной структуры поверхности кристалла ниобата лития, легированного катионами  $Gd^{3+}$ , смесью азотной и плавиковой кислот. В этом случае селективность химической реакции обусловлена повышенной концентрацией катионов  $Gd^{3+}$  на границах магнитных доменов [11].

Далее представлены результаты исследований поверхности ферромагнитных пленок железа после их химической обработки при различных параметрах приложенного магнитного поля.

Исследуемые образцы представляли собой пленки железа на лавсановой подложке толщиной  $10 \mu m$ . Пленки получены методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере Ar. Для распыления использовалась мишень из высокочистого железа (99.99%). Толщина металлического слоя составляла  $0.5 \mu m$ .

Химическая обработка образцов выполнялась воздействием раствора 35% уксусной кислоты. Время травления составило 30 s. Параметры химической обработки подобраны с целью получения изображения оптимальной четкости. Обработка проводилась в различных условиях: без приложения магнитного поля и во внешнем постоянном поле, приложенном параллельно и перпендикулярно плоскости образца. Напряженность магнитного поля изменялась от 0 до 500 Oe.

Состояние поверхности образцов, подвергнутых химическому воздействию, исследовано при помощи оптической микроскопии. После химической обработки поверхности пленок железа в нулевом внешнем магнитном поле было отмечено появление воспроизводимого изображения (рис. 1, а). Хорошо видны резкие линии,



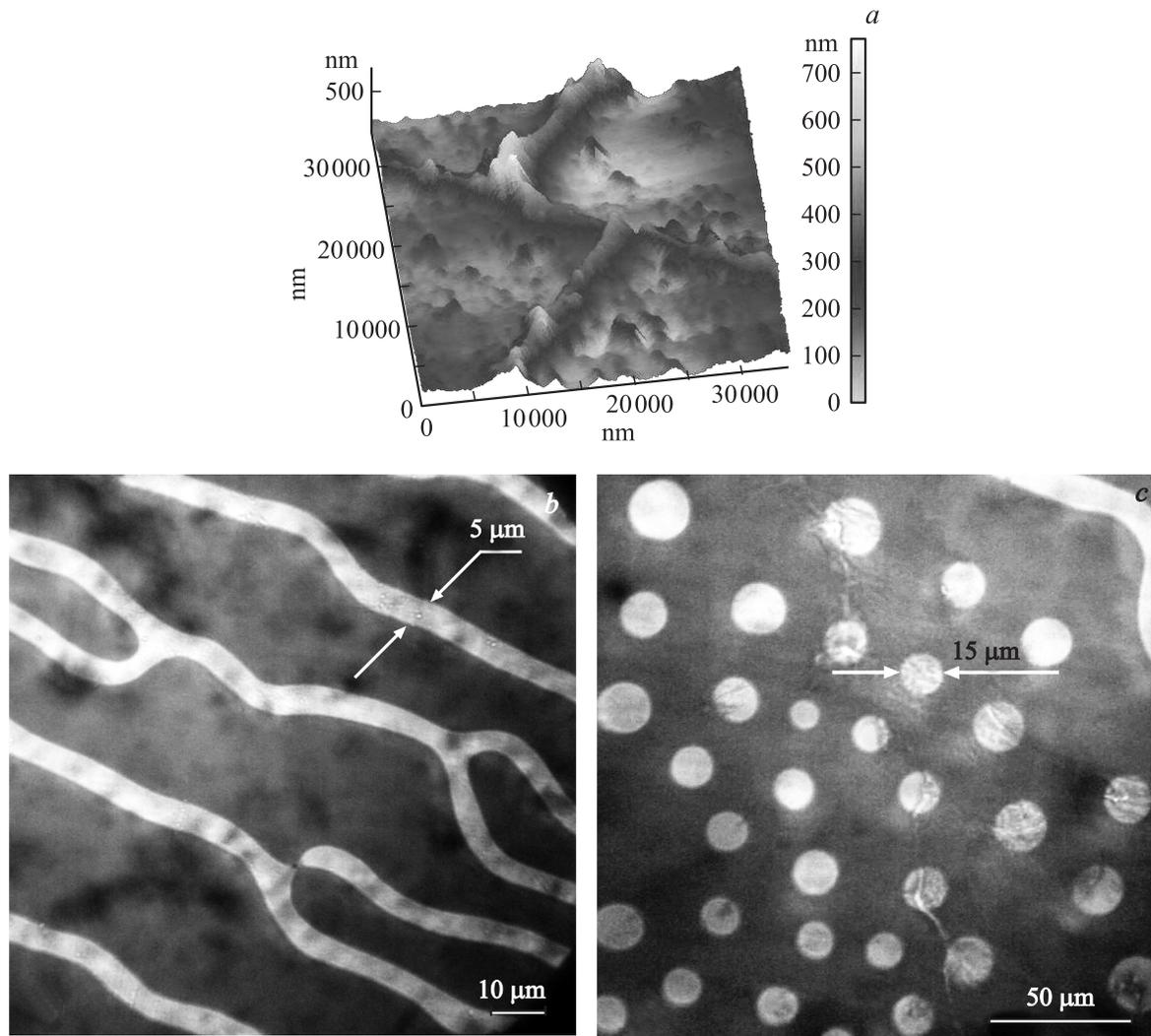
**Рис. 1.** Микрофотографии поверхности пленок железа, обработанных раствором уксусной кислоты. *a* — в нулевом магнитном поле. Хорошо видны резкие линии, разделяющие поверхность на участки прямоугольной формы. *b* — во внешнем магнитном поле напряженностью 100 Ое, параллельном плоскости пленки. Прямоугольные участки вытягиваются в направлении оси легкого намагничивания по сравнению с частью *a*. *c* — во внешнем магнитном поле напряженностью 400 Ое, перпендикулярном плоскости пленки. Наблюдаемые линии приобретают форму окружностей.

разделяющие поверхность на участки прямоугольной формы.

При обработке железной пленки раствором уксусной кислоты в ненулевом внешнем магнитном поле получаются достоверно отличающиеся от предыдущего (рис. 1, *a*) изображения. В случае наложения поля параллельно плоскости образца прямоугольные участки вытягиваются в направлении оси легкого намагничивания (рис. 1, *b*). При наложении поля перпендикулярно плоскости образца по мере роста напряженности поля наблюдаемые линии постепенно приобретают форму окружностей (рис. 1, *c*), проходя при этом ряд последо-

вательных этапов: сначала сетка прямоугольников распадается, а прямоугольники преобразуются в отдельные крестообразные области, затем эти области распадаются на окружности.

Строение поверхностного слоя металлической пленки, сформированного под воздействием химической обработки, было исследовано методом атомно-силовой микроскопии. Проведенные исследования показывают, что появившиеся после химической обработки линии на поверхности пленок железа представляют собой рельефные объекты, высота которых над поверхностью окисленных образцов составляет 250–300 нм (рис. 2, *a*).



**Рис. 2.** *a)* Рельефное изображение участка поверхности химически обработанной пленки железа, представленной на рис. 1, *a*. Получено методом атомно-силовой микроскопии. *b)* Доменная структура пленки железа, представленной на рис. 1, *a*. Наблюдаемая полосовая структура коррелирует с изображением на рис. 1, *a*. *c)* Доменная структура пленки железа, представленной на рис. 1, *c*. Наблюдаемые цилиндрические магнитные неоднородности коррелируют с изображением на рис. 1, *c*. Изображения *b* и *c* получены при помощи индикаторной феррит-гранатовой пленки.

Шероховатость пленки железа до химической обработки не превышала 20 nm. Области с круглой формой представляют собой выступы с концентрическим рельефом.

При обработке поверхности пленок раствором уксусной кислоты протекают обменные реакции растворения оксидной оболочки железа, сопровождающиеся процессами окисления находящегося под ними металла. В качестве преобладающих продуктов реакций образуются полиядерные комплексные ацетаты железа сложного состава, формирующие рельеф. В слабокислых растворах ацетаты железа представляют собой красно-коричневый осадок (см., например, [12]).

Воздействие слабокислого раствора приводит к селективному травлению поверхности (рис. 1, *a-c*). Зоны с повышенной скоростью реакции могут быть локализо-

ваны на границах магнитных доменов. Действительно, с одной стороны, известно, что на границах доменных областей возникают магнитоэластические деформации кристаллической решетки металла [13], что приводит к возникновению участков поверхности с повышенным значением свободной поверхностной энергии и одновременно различной реакционной способностью [14]. В случае тонких ферромагнитных пленок граничные области пронизывают металлический слой по всей толщине, поэтому эффект возрастания свободной поверхностной энергии в данном случае больше, чем для объемных объектов [13,15].

С другой стороны, границы магнитных доменов являются областями с большими градиентами магнитных полей. Возможно, причиной различия скоростей химических реакций является влияние неоднородного

магнитного поля на массоперенос [16]. Это выражается в возникновении в растворе потоков ионов, распределение которых в пространстве коррелирует с распределением градиентных магнитных полей. В результате этого на определенных участках поверхности повышается скорость реакций растворения железной пленки.

Вероятно, механизм формирования рельефа связан одновременно с существованием участков поверхности с повышенной реакционной способностью и с особенностями процесса диффузии в растворе в присутствии магнитного поля. Возникновение выступов на поверхности, по-видимому, объясняется увеличением скорости образования и осаждения слаборастворимых комплексов ацетатов железа на участках поверхности со значительными градиентными магнитными полями. Формирование продуктов коррозии железа в виде выступов на поверхности может происходить за счет втягивания магнитных соединений металла в магнитное поле рассеяния и смещения равновесия процесса растворения осадка в сторону продуктов реакции за счет локального изменения состава раствора [17–19].

Все это указывает на то, что в результате химической обработки пленок железа получаемая морфология поверхностного слоя образцов отражает распределение границ доменных областей. Характерный вид образующихся рисунков при различных параметрах внешнего магнитного поля совпадает с конфигурациями доменов, представленными Гудинафом [20]. Также вид рисунков соответствует доменной структуре, наблюдаемой рядом авторов при помощи метода электронной микроскопии [21].

Для подтверждения данной корреляции магнитная структура химически обработанных пленок исследована методом, основанным на использовании низкокоэрцитивных феррит-гранатовых пленок в качестве индикаторов полей рассеяния [22]. Исследовалась наведенная магнитная структура индикаторной пленки, образовавшаяся в результате взаимодействия с полями рассеяния исследуемого образца. Регистрация изображений осуществлялась при помощи оптического микроскопа с поляризационными фильтрами и цифровой фотокамеры. Результаты приведены на рис. 2, *b* и *c*.

Для образцов, обработанных в отсутствие внешнего магнитного поля, наблюдается полосовая доменная структура (рис. 2, *b*), что коррелирует с изображением на рис. 1, *a*. Образцы, окисленные при наложении поля параллельно плоскости пленки, обладают полосовой структурой с полосами, вытянутыми в направлении оси легкого намагничивания.

Для образцов, обработанных во внешнем магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости образца, на индикаторной пленке наблюдаются цилиндрические магнитные неоднородности (рис. 2, *c*), что коррелирует с изображением на рис. 1, *c*.

Методом сканирующей Керр-микроскопии было изучено влияние изменения морфологии поверхности пленок в результате химической обработки на их при-

поверхностные магнитные свойства [23]. При помощи магнитооптического микромагнитометра были получены локальные приповерхностные кривые намагничивания исходных и химически обработанных образцов. Измерения выполнены при регистрации магнитооптического сигнала с участка поверхности диаметром  $50\ \mu\text{m}$  с шагом  $0.5\ \text{mm}$ . Изучаемые образцы характеризуются плоскостной магнитной анизотропией. Исходные образцы характеризуются высокой однородностью локальных магнитных свойств: различие локальных значений поля насыщения не превышает 9%. Для химически обработанных пленок различие локальных значений поля насыщения составляет 30–36%, а их значения увеличиваются в 1.5–2 раза по сравнению с исходными образцами. Это свидетельствует о повышении степени магнитной неоднородности пленок железа в результате химической обработки, что согласуется с изложенными выше наблюдениями.

Полученные данные подтверждают существование магнетохимического эффекта, заключающегося в различии скоростей протекания химических процессов на участках поверхности ферромагнитной пленки с различной ориентацией и величиной локальных полей рассеяния. Величину наблюдаемого эффекта можно оценить как отношение значений средней величины шероховатости до и после химической обработки. В данном случае значение этого параметра составляет 10–20.

Таким образом, показано, что в результате химической обработки пленок железа при различных величинах и направлениях внешнего магнитного поля и в его отсутствие получаемая морфология поверхностного слоя отражает доменную магнитную структуру материала.

Авторы выражают благодарность А.Б. Грановскому, Н.С. Перову и А.П. Виноградову за плодотворное обсуждение представленных в работе результатов.

## Список литературы

- [1] M.J. Bowman, D. Booth. *Mater. Characterization* **39**, 139 (1997).
- [2] F. Bitter. *Phys. Rev.* **38**, 1903 (1931).
- [3] St. Porthun, P. ten Berge, J.C. Lodder. *J. Magn. Magn. Mater.* **123**, 1–2, 199 (1993).
- [4] A.L. Buchachenko, Sh.A. Markarian. *React. Kinetics Catalysis Lett.* **1**, 2, 157 (1974).
- [5] Th. Ritz, P. Thalau, J.B. Phillips, R. Wiltshcko, W. Wiltshcko. *Nature* **429**, 177 (2004).
- [6] N. Catallo, S. Colacicchi, V. Carnicelli, A. Di Giulio, F. Lucari, G. Gualtieri. *J. Phys. Chem. A* **114**, 2, 778 (2010).
- [7] K.B. Henbest, K. Maeda, P.J. Hore, M. Joshi, A. Bacher, R. Bittl, S. Weber, C.R. Timmel, E. Schleicher. *PNAS* **105**, 38, 14 395 (2008).
- [8] T.Z. Fahidy. *J. Appl. Electrochem.* **13**, 553 (1983).
- [9] S. Knez, C. Pohar. *J. Colloid Interface Sci.* **281**, 2, 977 (2005).

- [10] A. Bund, A. Ispas, G. Mutschke. *Sci. Technol. Adv. Matter.* **9**, 024 208 (2009).
- [11] M. Palatnikov, O. Shcherbina, I. Biryukova, N. Sidorov. *Ferroelectrics* **374**, 41 (2008).
- [12] Р. Рипан, И. Четяну. *Неорганическая химия. Мир, М.* (1972). Т. 2. 872 с.
- [13] С.В. Вонсовский. *Магнетизм. Наука, М.* (1971). 1032 с.
- [14] Я.И. Герасимов. *Курс физической химии. Химия, М.* (1964). Т. 1. 624 с.
- [15] A. Huber, R. Schäfer. *Magnetic domains. The analysis of magnetic microstructures.* Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y. (2009).
- [16] S.V. Gorobets, O.Yu. Gorobets, S.A. Reshetnyak. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 2408 (2004).
- [17] J.H. Park, O.Ok. Park. *Korea-Australia Rheology J.* **13**, 13 (2001).
- [18] S. Vodea, R. Ballou, P. Molho. *Phys. Rev. E* **69**, 021 605 (2004).
- [19] J.I. Martin, J. Nogues, K. Liu, J.L. Vicent, I.K. Schuller. *J. Magn. Magn. Mater.* **256**, 449 (2003).
- [20] J. Goodenough. *Phys. Rev.* **102**, 356 (1956).
- [21] Л.С. Коханчик, Д.В. Иржак. *ФТТ* **52**, 285 (2010).
- [22] В.В. Радошкин, А.Я. Червоненкис. *Прикладная магнитооптика. Энергоатомиздат (М.), (1990).* 320 с.
- [23] E.E. Shalyguina, K.-H. Shin, L.M. Bekoeva. *J. Magn. Magn. Mater.* **215**, 472 (2000).