

Исследование микромагнетизма и перемагничивания наночастиц Ni с помощью магнитного силового микроскопа

© А.А. Бухараев, Д.В. Овчинников, Н.И. Нургазизов, Е.Ф. Куковицкий, М. Кляйбер*, Р. Вейзендангер*

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия
*Institute of Applied Physics,
20355 Hamburg, Germany

(Поступила в Редакцию 17 ноября 1997 г.)

Изолированные наночастицы Ni исследовались методами атомно- и магнитно-силовой микроскопии *in-situ* при наличии дополнительного внешнего поля величиной до 300 Ое. Путем сравнения соответствующих топографических и магнитных изображений, а также с помощью компьютерного моделирования магнитных изображений было установлено, что частицы размером менее 100 nm являются однодоменными и легко перемагничиваются вдоль направления приложенного внешнего магнитного поля. У более крупных частиц внешнее магнитное поле повышает однородность намагничивания; направление суммарной намагниченности таких частиц определяется анизотропией их формы. Особенности магнитных изображений и перемагничивания частиц размером более 150 nm связываются с формированием в них вихревой структуры намагниченности.

Сканирующая зондовая микроскопия, в частности атомно- и магнитно-силовая, открывает новые экспериментальные возможности для более глубокого изучения магнитного упорядочения в веществе при переходе от микро- к макроразмерам, поскольку позволяет исследовать с нанометровым пространственным разрешением одновременно микро топографию и микромагнетизм поверхности твердого тела [1–3]. Существенно, что с помощью магнитного силового микроскопа (МСМ) такое важное для магнетизма явление, как перемагничивание элементов поверхности внешним магнитным полем, можно изучать *in-situ*, т.е. непосредственно во время воздействия магнитного поля на образец [4–7].

Среди большого разнообразия объектов исследования особый интерес в настоящее время вызывают планарные магнитные структуры, состоящие из отдельно расположенных ферромагнитных однодоменных наночастиц. Такие материалы являются основой для создания так называемых квантованных магнитных дисков — новых сред для записи и хранения информации. За счет однородного перемагничивания отдельных наночастиц, расположенных на расстоянии в несколько десятков нанометров друг от друга, в таких средах возможна запись информации с плотностью до 0.25 Tbites/in² [8].

Хотя существует большое число методов приготовления ферромагнитных наночастиц [9], получение изолированных магнитных частиц на поверхности представляет определенную трудность из-за их слипания за счет магнитного взаимодействия между частицами. В настоящей работе отдельные магнитные наночастицы Ni были получены на поверхности с помощью сравнительно редко используемого для этих целей метода, основанного на явлении коалесценции — формировании наночастиц при отжиге тонкой островковой металлической пленки [10,11]. Известно, например, что существенное увеличение коэрцитивной силы наноструктурированной пленки Pt/Co после ее термообработки связывают с пред-

полагаемым образованием в такой пленке однодоменных наночастиц [12].

Целью данной работы являлось обнаружение с помощью МСМ однодоменных магнитных частиц в пленке Ni, наноструктурированной в результате термоотжига, и изучение *in-situ*, т.е. в присутствии дополнительного внешнего магнитного поля, процесса перемагничивания наночастиц в зависимости от их формы и размеров.

1. Образцы и методы исследования

Микро топографические изображения поверхности с нанометровым разрешением были получены с помощью отечественного сканирующего зондового микроскопа P4-SPM-МДТ, который работал в режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ). Магнитные измерения проводились с помощью зондового микроскопа Nanoscope III. Оба прибора работали в так называемой колебательной моде, когда микрозонд микроскопа с острой иглой на конце колеблется вблизи своей резонансной частоты с амплитудой от 10 до 100 nm [2,3]. При построчном сканировании поверхности образца взаимодействие иглы с поверхностью регистрируется по изменению амплитуды или фазы колебаний микрозонда. Если при максимальном отклонении от положения равновесия кончик иглы кратковременно касается поверхности ("tapping mode"), то регистрируется профиль поверхности. В случае же когда магнитная игла не достигает поверхности, основной вклад в изменение амплитуды или фазы ее колебаний вносит магнитное взаимодействие. Последовательное двукратное сканирование каждой строки с регистрацией вначале рельефа, а затем магнитного взаимодействия позволяет получать микро топографическое и магнитное изображения одного и того же участка поверхности. При таком режиме измерений после измерения профиля поверхности вдоль одной из строк, данные о котором

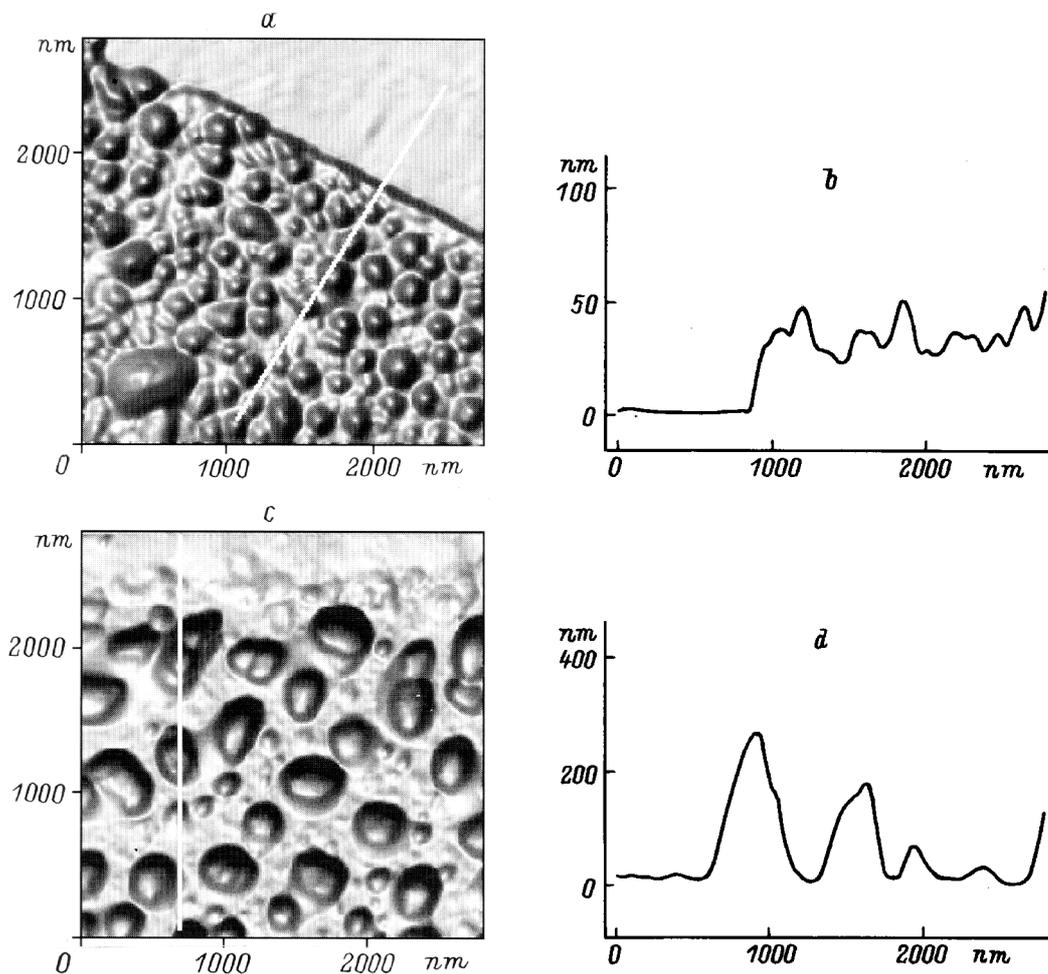


Рис. 1. Изображения никелевой наноструктурированной пленки, полученные с помощью АСМ вблизи края пленки. *a, b* — пленка в исходном состоянии, *c, d* — после отжига при 800°C ; *b, d* — профили поверхностей вдоль линий, отмеченных соответственно на рис. 1, *a* и *c*. Изображения *a* и *c* представлены в режиме "вид сверху с боковой подсветкой"; в верхней их части видна подложка из SiO_2 .

сохраняются в памяти компьютера микроскопа, управляемый компьютером микрозонд вновь движется вдоль этого же участка, повторяя его рельеф, но уже не касаясь поверхности за счет увеличения среднего расстояния между микрозондом и поверхностью (до 50 nm). При этом фаза его колебаний меняется лишь за счет магнитного взаимодействия иглы микрозонда с образцом. Получаемое при этом изображение будет состоять из темных и светлых участков (так называемый магнитный контраст), соответствующих областям с различным магнитным взаимодействием иглы с поверхностью [5–7].

При магнитных измерениях использовались иглы из Si, на которые были нанесены последовательно слои Fe (20 nm) и Cr. Предварительное намагничивание иглы (вне микроскопа) проводилось вдоль ее оси, т.е. перпендикулярно поверхности исследуемого образца. При проведении экспериментов по перемагничиванию in-situ блок сканирования микроскопа размещался между полюсами электромагнита так, что магнитное поле было направлено вдоль плоскости образца. Значения поля

задавались в пределах от -300 до $+300\text{ Oe}$. При таких полях не наблюдались эффекты, связанные с перемагничиванием иглы МСМ. Очевидно, это связано с более высоким значением коэрцитивной силы (H_c) для магнитной иглы с железным покрытием по сравнению с H_c никелевых магнитных структур.

Исходный образец представлял собой оптически полированную подложку из кварцевого стекла, на которую был напылен полупрозрачный слой Ni. Из АСМ-изображений было видно, что такая пленка состоит из полностью покрывающих подложку, тесно соприкасающихся между собой островков металла с максимальным перепадом профиля по высоте от 30 до 70 nm . Другими словами, островки металла соединены между собой мостиками. Одним из достоинств микроскопа атомных сил по сравнению с другими микроскопами является возможность измерения высоты микрорельефа. Специально выполненные АСМ-измерения на краю пленки показали, что средняя толщина перемычек между островками металла составляет около 30 nm , а средняя

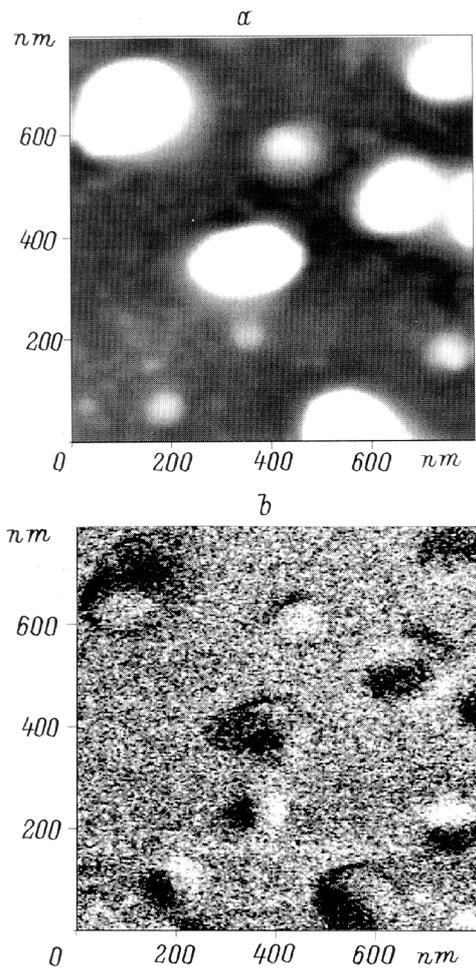


Рис. 2. Микрофотографическое (*a*) и соответствующее ему магнитное (*b*) изображения отдельных никелевых частиц, полученные с помощью МСМ.

толщина пленки 40 nm (рис. 1, *a, b*). После отжига в атмосфере водорода при 800°C на подложке из стекла образуются изолированные частицы преимущественно двух типов: маленькие, диаметром от 60 до 150 nm и высотой до 70 nm, и более крупные, диаметром от 250 до 400 nm и высотой до 250 nm (рис. 1, *c, d*). При этом высота частиц заметно возрастает: для наиболее крупных от 70 до 240 nm. Большинство частиц с горизонтальными размерами менее 150 nm имеет форму, близкую к круглой, однако среди более крупных частиц наряду с круглыми достаточно часто встречаются частицы аксиальной формы с отношением ширины к длине 1 : 2 (реже 1 : 3). На некоторых изображениях было заметно, что такие аксиальные частицы представляют собой две (или три) не до конца слившиеся частицы, поскольку они имели характерный двух- или трехгорбый профиль. Из измерений на границе пленки после термоотжига хорошо видно (рис. 1, *c, d*), что при сканировании участков между частицами игла микроскопа атомных сил достигает уровня подложки. Это означает, что частицы располагаются изолированно, не

соприкасаясь друг с другом. Их данных АСМ следует, что при отжиге мостики между островками разрываются, а расстояние между ними увеличивается. Это происходит в результате того, что при высокой температуре островки стремятся приобрести термодинамически равновесную форму, определяемую силами поверхностного натяжения. Наблюдаемая трансформация пленки представляет собой автокоалесценцию, т.е. стягивание островков в плоскости подложки и превращение их в изолированные частицы [10,11]. Вероятно, наряду с автокоалесценцией при таком отжиге имеет место и обычная коалесценция, т.е. слияние некоторых частиц в более крупные. На основании АСМ-измерений можно сделать вывод о том, что при термообработке общая масса осажденного на подложку металла сохраняется за счет увеличения высоты и объема изолированных частиц.

Оценивая размеры и форму образовавшихся частиц, необходимо отметить, что с помощью АСМ достаточно точно можно охарактеризовать высоту отдельно лежащих частиц, однако видимые горизонтальные размеры частиц, радиус которых соизмерим с радиусом закругления кончика иглы, могут быть существенно больше истинных из-за известного эффекта свертки игла-образец [3]. Поэтому при оценке горизонтальных размеров частиц использовалась разработанная нами ранее [13] методика восстановления формы кончика иглы и коррекции формы и размеров наночастиц с помощью компьютерной программы деконволюции и тестовых образцов, представляющих собой латексные шарики диаметром 200 nm. Это позволило нам установить, что используемые в эксперименте иглы имеют радиус закругления около 10 nm, а круглые в плане небольшие частицы высотой до 70 nm имеют почти сферическую форму, так как их диаметр равен 80–90 nm, т.е. реальные горизонтальные размеры небольших частиц (с видимыми размерами менее 150 nm) приблизительно на 30% меньше из-за эффекта свертки игла-образец.

Регистрация магнитного взаимодействия колеблющегося на резонансной частоте микрозонда производилась по изменению фазы его колебаний, которое определяется выражением $\Delta\phi \approx -2QF'/k$, где Q — добротность, а k — жесткость микрозонда, F' — градиент силы магнитного взаимодействия иглы с поверхностью вдоль оси Z , перпендикулярной плоскости образца [1–3]. За счет малых размеров кончика иглы ее можно аппроксимировать точечным магнитным диполем \mathbf{m} . Сила, действующая на такой диполь со стороны магнитного поля поверхности (\mathbf{H}), задается выражением $\mathbf{F} = \nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{H})$. В отсутствие поверхностных токов (т.е. когда $\nabla \times \mathbf{H} = 0$) это выражение можно записать как $\mathbf{F} = (\mathbf{m} \cdot \nabla)\mathbf{H}$. В этом случае изменение фазы колебаний магнитного микрозонда определяется выражением

$$\Delta\phi \approx -\frac{Q}{k} \left(m_x \frac{\partial^2 H_z^i}{\partial x \partial z} + m_y \frac{\partial^2 H_z^i}{\partial y \partial z} + m_z \frac{\partial^2 H_z^i}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

где H_z^i — значения z -компоненты магнитного поля от i -го участка поверхности. Из этого уравнения следует,

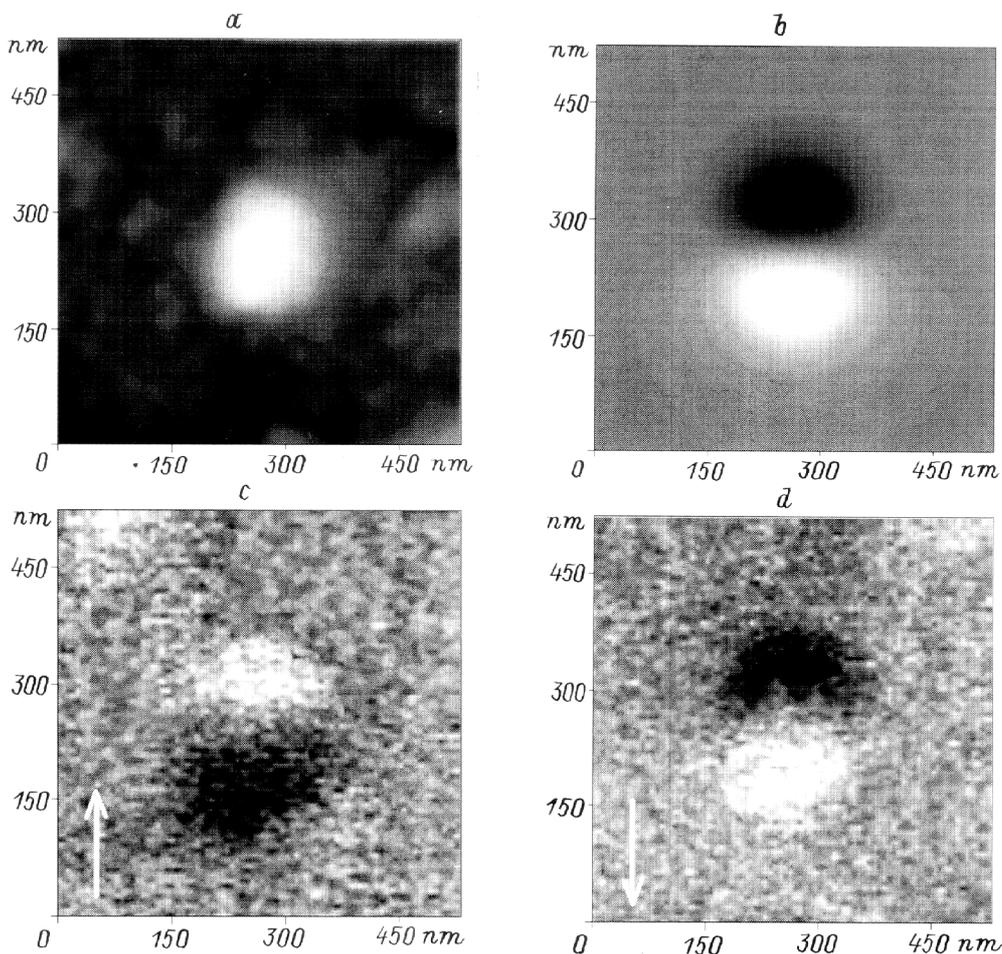


Рис. 3. Перемагничивание отдельной однодоменной никелевой частицы во внешнем магнитном поле. *a* — топографическое изображение частицы, *b* — компьютерная симуляция МСМ-изображения (магнитного контраста), соответствующего этой частице (направление ее спонтанной однородной намагниченности совпадает с изображенным на рис. 3, *d*), *c, d* — экспериментальные МСМ-изображения той же частицы в присутствии внешнего магнитного поля величины 300 Ое (стрелками отмечено направление поля).

что основное изменение фазы дает изменение магнитного поля вдоль *Z*-направления, перпендикулярного поверхности образца. Это выражение использовалось нами при компьютерном моделировании магнитных изображений, получаемых с помощью МСМ от частиц Ni. При этом частица аппроксимировалась цилиндром, высота и диаметр которого совпадали с размерами частицы, цилиндр разбивался на 900 фрагментов, каждый фрагмент замещался точечным магнитным диполем, который помещался в центре тяжести фрагмента. Магнитное поле *i*-го диполя вычислялось по формуле

$$H_z^i = \frac{3z(xM_x^i + yM_y^i + zM_z^i)}{r^5} - \frac{M_z^i}{r^3}, \quad (2)$$

где M_x^i, M_y^i, M_z^i — соответствующие компоненты вектора намагниченности точечного диполя, *r* — расстояние от данного диполя до иглы МСМ.

При однородном намагничивании, когда магнитные моменты всех фрагментов ориентированы одинаково

вдоль поверхности, т.е. если частица является однодоменной, соответствующее ей магнитное изображение должно иметь характерный вид, приведенный на рис. 2 и 3. Магнитный контраст (темные и светлые области) связан с образованием магнитных полюсов на концах однодоменной ферромагнитной частицы, так как именно место выхода магнитного потока из частицы характеризуется значительным изменением поля вдоль оси *Z*. При этом линия, соединяющая центры темной и светлой области на магнитном изображении, совпадает с направлением суммарного вектора намагниченности частицы (**M**).

2. Микромагнетизм и перемагничивание наночастиц Ni

В эксперименте в отсутствие дополнительного внешнего поля магнитные изображения с достаточно ярко выраженным магнитным контрастом, характерным

для однородного намагничивания, наблюдались лишь от сравнительно небольших круглых частиц с видимым диаметром менее 100 nm (рис. 2) и аксиальных частиц с шириной около 100 nm и отношением ширины к длине 1 : 3. У последних намагниченность была направлена вдоль длинной оси частицы, т.е. вдоль легкой оси намагничивания. Из сравнения рис. 2, *a* и *b* хорошо видно, что расположенные в нижней части рисунка три круглые частицы с видимым диаметром от 60 до 100 nm имеют характерный для однородного намагничивания магнитный контраст и различную ориентацию **M** в результате спонтанного намагничивания; это дает основание считать их однодоменными. С учетом эффекта свертки игла-образец реальные размеры этих частиц лежат в пределах от 40 до 80 nm, что хорошо согласуется с известным теоретическим и экспериментальным значением критического размера однодоменности для частиц Ni, равным 60 nm [9,14,15].

В присутствии сравнительно небольшого внешнего магнитного поля (300 Oe) магнитные моменты атомов Ni у небольших почти круглых частиц выстраиваются вдоль поля с высокой степенью упорядоченности (рис. 3). При изменении направления внешнего магнитного поля на 180° вектор намагниченности **M** частицы также поворачивается на 180°, что характерно для перемагничивания однодоменных частиц [6,7]. Возможность перемагничивания однодоменных частиц Ni полем всего в 300 Oe, очевидно, обусловлена низкими значениями H_c и константы магнитно-кристаллографической анизотропии K ($H_c \leq 300$ Oe для частиц Ni диаметром 50–80 nm, $K \approx 5 \cdot 10^3$ J/m³ [14,16,17]).

Сравнение топографии поверхности и соответствующего ей магнитного изображения показывает, что далеко не все частицы проявляют на изображениях магнитный контраст, характерный для однородного намагничивания. Особенно это относится к круглым частицам диаметром более 150 nm и крупным аксиальным частицам с соотношением ширины к длине как 1 : 2. Магнитный контраст от таких частиц намного слабее и имеет более сложную структуру (рис. 2). Очевидно, это свидетельствует о том, что такие частицы не являются однодоменными и намагничены неоднородно. На магнитных изображениях этих частиц не заметно проявления доменных стенок, которые, как показало компьютерное моделирование, также должны давать заметный магнитный контраст. На основании этого можно предположить, что для более крупных частиц характерно промежуточное между одно- и многодоменным состоянием с вихревым распределением намагниченности. Выполненное нами компьютерное моделирование показало, что максимальная величина градиента магнитного поля от круглых частиц с вихревой намагниченностью, когда локальный вектор намагниченности каждого из фрагментов направлен по касательной к концентрическим окружностям, на несколько порядков ниже, чем у однодоменных частиц. Таким образом, наличие в частице завихрений намагниченности должно значительно снижать величину магнитного взаимодействия

микросонда с такой частицей и уменьшать магнитный контраст. Для наночастиц Ni, размер которых превышает критический размер однодоменности, вероятность образования вихревых структур велика ввиду того, что они, как отмечалось выше, характеризуются слабой магнитной кристаллографической анизотропией [14]. О перестройке намагниченности от однородной, однодоменной структуры к вихревой при увеличении диаметра частиц Ni от 70 до 300 nm (при толщине 30–70 nm) сообщалось также в работе [18].

Процесс перемагничивания частиц с размерами более 150 nm отличается от перемагничивания однодоменных частиц. Включение во время измерений дополнительного внешнего поля (300 Oe) заметно усиливает магнитный контраст, характерный для однородного намагничивания, в первую очередь у аксиальных частиц, сориентированных вдоль поля или под небольшим углом к нему (рис. 4, *b*), что свидетельствует об увеличении степени однородности их намагничивания. Существенно, что в отличие от круглых однодоменных частиц направление вектора суммарной намагниченности **M** у аксиальных частиц не совпадает с внешним полем, а располагается вдоль длинной оси частицы, т.е. совпадает с осью легкого намагничивания частицы, связанной с анизотропией ее формы. В отличие от круглых однодоменных частиц для аксиальных частиц не происходит полного перемагничивания при переключении внешнего поля (300 Oe) в обратном направлении (рис. 4, *c*). Характерно, что при перемагничивании магнитный контраст у некоторых аксиальных частиц практически исчезает (например, у частиц под номерами 1, 2, 4), в то же время у частиц под номерами 5–7 магнитный контраст появляется, отражая увеличение однородности их намагничивания. При новом повороте направления внешнего поля на 180° магнитное изображение восстанавливалось, т.е. оно вновь становилось таким, как представлено на рис. 4, *b*. После выключения магнитного поля (рис. 4, *d*) магнитный контраст заметно снижался, однако остаточная однородная намагниченность у некоторых из частиц (под номерами 2–4) оставалась достаточно высокой. Особенности перемагничивания аксиальных частиц, по-видимому, связаны с их индивидуальными гистерезисными свойствами, т.е. влиянием на степень магнитной упорядоченности отдельной частицы таких факторов, как анизотропия ее формы, магнитно-кристаллическая анизотропия, остаточная намагниченность, величина внешнего поля. Для более глубокого изучения микромагнетизма и процессов перемагничивания таких частиц необходимы дополнительные исследования, включающие измерения при большем наборе и диапазоне используемых внешних магнитных полей. На основании полученных данных можно пока лишь предположить, что во внешнем поле вихревая структура намагниченности перестраивается в более упорядоченную, ориентированную вдоль оси легкого намагничивания частицы, определяемую анизотропией формы частицы. При отключении внешнего магнитного поля происходит частичное разупорядоче-

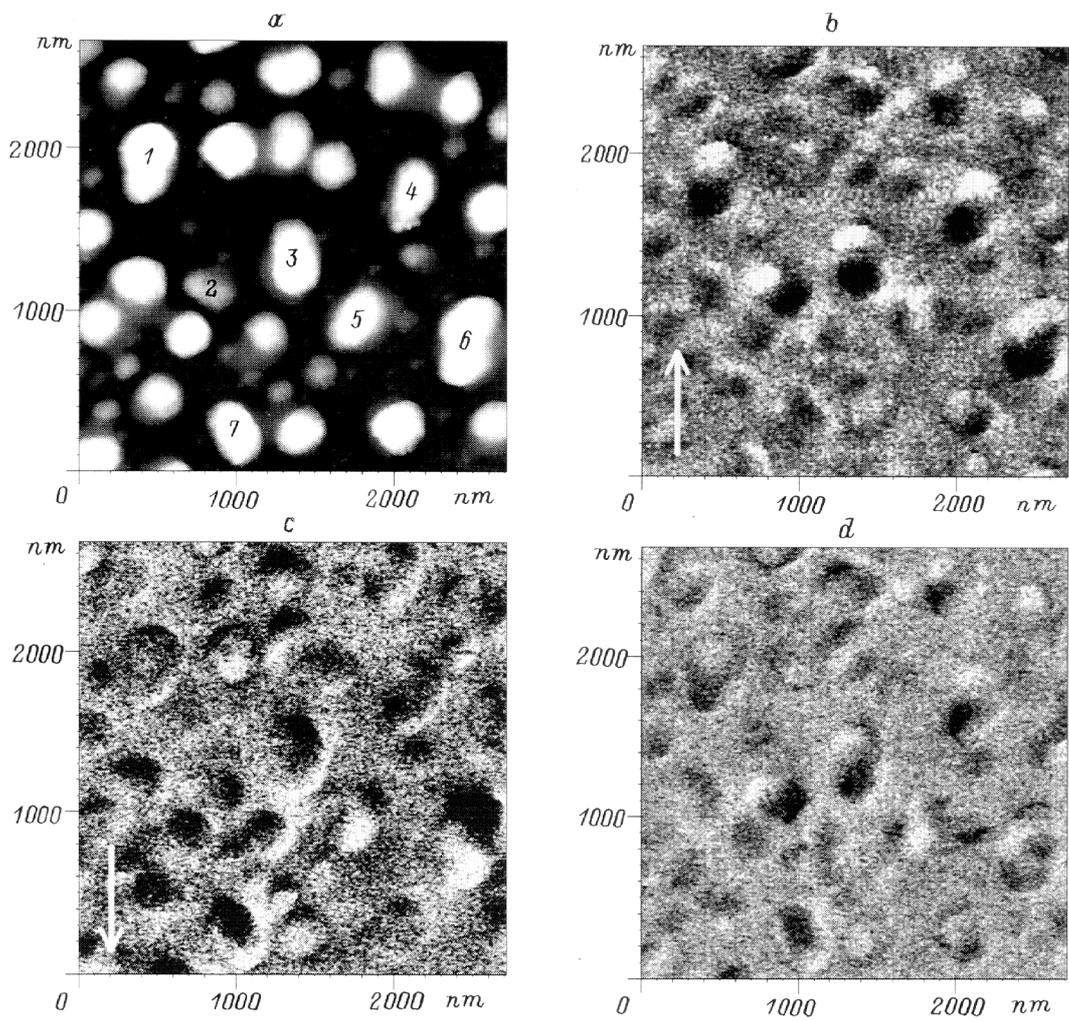


Рис. 4. Перемагничивание аксиальных никелевых частиц во внешнем магнитном поле. *a* — топографическое изображение группы частиц, *b, c* — соответствующее магнитное изображение при наличии поля 300 Ое (стрелками отмечено направление поля), *d* — магнитное изображение этого же участка после выключения внешнего магнитного поля, направление которого было таким же, как на рис. 4, *b*.

ние намагниченности с сохранением достаточно высокой остаточной суммарной намагниченности. Переключение внешнего поля на противоположное по направлению не в состоянии развернуть все магнитные моменты и восстановить однородное намагничивание в новом направлении, видимо, из-за более высоких значений H_c таких частиц, поэтому в них вновь начинает преобладать вихревая структура намагниченности, которая, как было отмечено выше, не вносит заметного вклада в магнитный контраст. Предположение о неоднородном перемагничивании больших частиц с формированием в них в процессе перемагничивания вихревых структур достаточно хорошо согласуется с ранее проведенными другими методами экспериментальными исследованиями и теоретическими расчетами [19,20].

Таким образом, в работе представлены первые результаты, демонстрирующие успешное использование атомно- и магнитно-силовой микроскопии для изуче-

ния морфологии, микромагнетизма и перемагничивания наночастиц Ni, полученных методом коалесценции. На поверхности кварцевого стекла были сформированы изолированные металлические частицы с горизонтальными размерами от 40 до 400 nm и высотой от 40 до 250 nm. Частицы величиной менее 100 nm имели форму, близкую к сферической. Более крупные плоские частицы были как круглыми, так и вытянутыми с соотношением ширины к длине преимущественно 1 : 2. Путем сравнения соответствующих топографических и магнитных изображений, а также с помощью компьютерного моделирования магнитных изображений было установлено, что частицы размером менее 100 nm являются однодоменными и легко перемагничиваются в направлении внешнего поля, сохраняя однородную намагниченность. Для более крупных аксиальных частиц характерно увеличение степени однородности намагничивания в магнитном поле, однако направление суммарной намагниченности таких частиц

определяется анизотропией их формы, а не внешним полем. Особенности магнитных изображений частиц размером более 150 nm и механизмы их перемагничивания связываются с наличием в них вихревой структуры намагниченности. Дальнейшее использование методов АСМ и МСМ позволит получить новые данные о размерных зависимостях магнитных характеристик подобных наноструктур.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-16323) и Министерства науки и технологий РФ в рамках программ "Физика твердотельных наноструктур" (грант 96-1034) и "Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники" (грант 143/57/4).

Список литературы

- [1] P. Grutter, H.J. Mamin, D. Rugar. Magnetic Force Microscopy (MFM). Scanning Tunneling Microscopy. II. / Ed. R. Wiesendanger, H.-J. Guntherodt. Springer Verlag, Berlin (1992).
- [2] R. Wiesendanger. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Methods and Applications. University Press, Cambridge (1994).
- [3] А.А. Бухараев, Д.В. Овчинников, А.А. Бухараева. Завод. лаб. 5, 10 (1997).
- [4] D.R. Gomez, R.E. Burke, I.D. Mayergoyz. J. Appl. Phys. **79**, 8, 6441 (1996).
- [5] D.R. Gomez, M.C. Shin, R.M.H. New, R.F.W. Pease, R.L. White. J. Appl. Phys. **80**, 1, 342 (1996).
- [6] J. Shi, S. Gider, K. Babcock, D.D. Awschalom. Science **271**, 937 (1996).
- [7] M. Lohndorf, A. Wadas, G. Lutjering, D. Weiss, R. Wiesendanger. Z. Phys. **B101**, 1 (1996).
- [8] S.Y. Chou, P.R. Kraus, L. Kong. J. Appl. Phys. **79**, 8, 6101 (1996).
- [9] Ю.И. Петров. Кластеры и малые частицы. М. (1986). 386 с.
- [10] Ю.Ф. Комник. В кн.: Физика металлических пленок. Атомиздат, М. (1979). С. 32.
- [11] Л.И. Трусов, В.А. Холмянский. В кн.: Островковые металлические пленки. Металлургия, М. (1973). С. 107.
- [12] S.H. Liou, Y. Liu, S.S. Malhotra, M. Yu, D.J. Sellmyer. J. Appl. Phys. **79**, 8, 5060 (1996).
- [13] А.А. Бухараев, Н.В. Бердунов, Д.В. Овчинников, К.М. Салихов. Микроэлектроника **26**, 3, 163 (1997).
- [14] С.А. Непийко. Физические свойства малых металлических частиц. Наук. думка, Киев (1985). 245 с.
- [15] Е.И. Кондорский. Изв. АН СССР. Сер. физ. **42**, 8, 1638 (1978).
- [16] W. Gong, H. Li, Z. Zhao, J. Chen. J. Appl. Phys. **69**, 8, 5119 (1991).
- [17] С. Тикадзуми. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практическое применение. Мир, М. (1987).
- [18] Б.В. Васильев, А.А. Поцелуйко, В.Г. Пынько. ФММ **55**, 5, 1026 (1983).
- [19] D.R. Fredkin, T.R. Koehler. J. Appl. Phys. **67**, 9, 5544 (1990).
- [20] J.F. Smyth, S. Scultz, D.R. Fredkin, D.P. Kern, S.A. Rishton, H. Schmid, M. Cali. J. Appl. Phys. **67**, 8, 5262 (1990).