

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**«ВЛИЯНИЕ ОБРАТИМОЙ АДСОРБЦИИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
БОРАТА ЖЕЛЕЗА»**

Выполнил студент

219м группы:

Белов Иван Андреевич

Подпись студента

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор Зубов Виктор Евгеньевич

Подпись руководителя

Допущен к защите

Зав. кафедрой _____

Москва

2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	5
1.1 Влияние поверхности на магнитные свойства материалов	5
1.2 Адсорбция	9
1.3 Антиферромагнетики со слабым ферромагнетизмом	17
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ И ОБРАЗЦЫ	19
2.1 Вакуумный магнитооптический магнитометр.	19
2.2 Образцы	26
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	32
3.1 Полевые зависимости	32
3.2 Частотные характеристики	33
3.3 Зависимость восприимчивости от времени	35
3.4 Обсуждение результатов	36
4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	39
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	40
БЛАГОДАРНОСТИ	41
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	42

ВВЕДЕНИЕ

Последние десятилетия активно используются и изучаются наноразмерные системы от полупроводниковых устройств до биомедицинских препаратов. При уменьшении линейных размеров объекта, значительно возрастает роль поверхности и поверхностных явлений. Поверхность является структурным дефектом (нарушается симметрия, приповерхностные атомы находятся в совершенно ином окружении), которая приводит к целому ряду новых физических свойств образца.

Разработано большое количество методик и способов изучения поверхности: электронная спектроскопия и микроскопия, различные оптические методы, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, и др. Для того что бы изучить как происходит взаимодействие атомов поверхности с атомами окружающей среды в режиме реального времени, развиваются методы, позволяющие производить измерения с временным разрешением в доли секунд[1].

Вся современная электроника так или иначе должна учитывать химический состав (какие атомы/молекулы, как они связаны друг с другом), структуру поверхности (симметрию, наличие дефектов), а так же связь этих параметров с макроскопическими свойствами материала. Изучение явлений, связанных с неочищенной поверхностью, позволит учесть новые свойства образцов и изменять их.

Актуальность

С фундаментальной точки зрения представляет интерес исследование влияния слабой адсорбции молекул воды на магнитные свойства ферромагнетика. Влияние слабой адсорбции долгое время не учитывалось, так как предполагалось, что малое взаимодействие не приведет к заметным изменениям в свойствах образцов. Однако, к настоящему времени обнаружено влияние слабой адсорбции на магнитные свойства монокристаллов железа, ферритов-гранатов, аморфных ферромагнетиков. Следующим шагом явилось исследование другого класса магнетиков – антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом. В качестве объекта исследования выбран слабый ферромагнетик борат железа $FeVO_3$. С практической

точки зрения, необходимо учитывать влияние слабой адсорбции в работе устройств на основе магнитомягких магнетиков.

Цель работы

Целью данной работы является исследование возможного влияния слабых водородных связей на магнитные свойства антиферромагнетика со слабым ферромагнетизмом. В качестве образцов выбраны монокристаллы антиферромагнитного бората железа со слабым ферромагнетизмом. Предполагалось, что полученные данные:

- выявят влияние адсорбционных процессов на динамические свойства FeVO_3 ,
- позволят выяснить особенности влияния слабой адсорбции на магнитные свойства бората железа.

Научная новизна

Обнаружено уменьшение квазистатической магнитной восприимчивости бората железа под влиянием адсорбции паров воды.

Результаты, выносимые на защиту

1. Обнаружение изменения квазистатической магнитной восприимчивости образцов слабого ферромагнетика — бората железа при адсорбции молекул воды.
2. Измерение времени установления магнитной восприимчивости FeVO_3 после напуска паров и после откачки.
3. Интерпретация полученных экспериментальных данных.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Полный объем работы 44 страницы, включая 22 рисунка. Библиография содержит 36 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Влияние поверхности на магнитные свойства материалов

Свойства материалов, в том числе и магнитные, могут существенно отличаться при переходе от поверхности к объему. Ярким примером могут служить наносистемы, в которых с уменьшением размеров значительно возрастает роль поверхности в формировании интегральных характеристик образцов. Причинами изменения магнитных свойств в приповерхностных слоях могут быть различные физические, такие как поверхностная анизотропия, изменение зонной структуры, отсутствие ближайших соседей с одной стороны, приводящее к изменению обменных взаимодействий, релаксация и реконструкция поверхности и физико-химические явления, например адсорбция на поверхности [2].

Рассмотрим полубесконечный кристалл и его атомную структуру. Из-за отсутствия атомов с одной стороны должен измениться характер межатомных сил. Выделяют два типа перестройки поверхности, реализующих равновесную структуру: релаксация и реконструкция. Релаксация подразумевает под собой смещение верхнего слоя целиком. Нормальная релаксация — смещение верхнего слоя перпендикулярно поверхности, при этом атомная структура верхнего слоя сохраняется. Изменение состоит только в уменьшении расстоянии между верхним и следующим слоем, в отличие от объема (рис. 1а). Тангенциальная релаксация — однородное смещение верхнего слоя параллельно поверхности (рис. 1б) [3]. О реконструкции поверхности говорят, когда имеет место нарушение симметрии на поверхности. Реконструкцию разделяют на консервативную (число атомов сохраняется) и неконсервативную. Простейшим примером реконструкции поверхности является спаривание соседних атомов поверхностного слоя (рис. 2а). В реконструкцию поверхности могут вовлекаться атомы нескольких приповерхностных слоев (рис. 2в,г), что может создавать микропоры, и образовывать микрорельеф поверхности, в отличии от существенных структурных дефектов, таких как адатомы, дефекты замещения, вакансии, полосы роста, и другие [3].

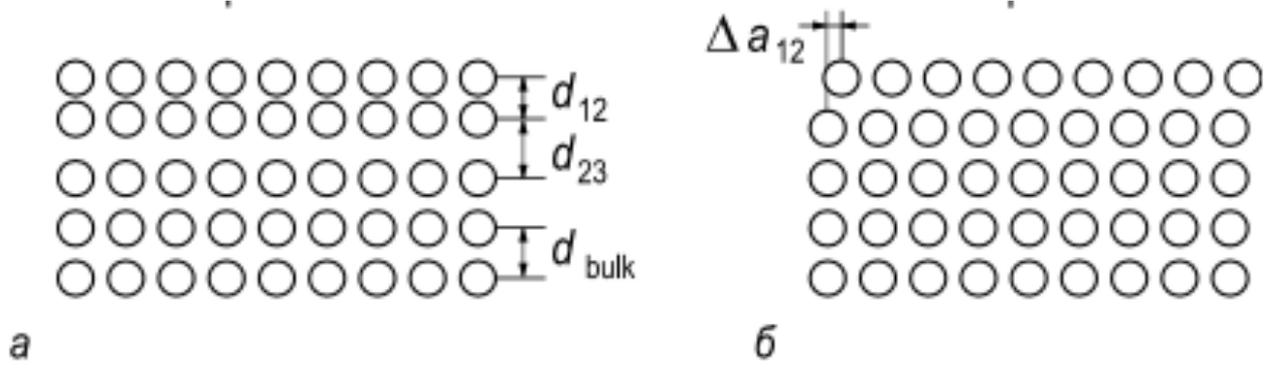


Рисунок 1 - Релаксация поверхности: а) нормальная б) тангенциальная

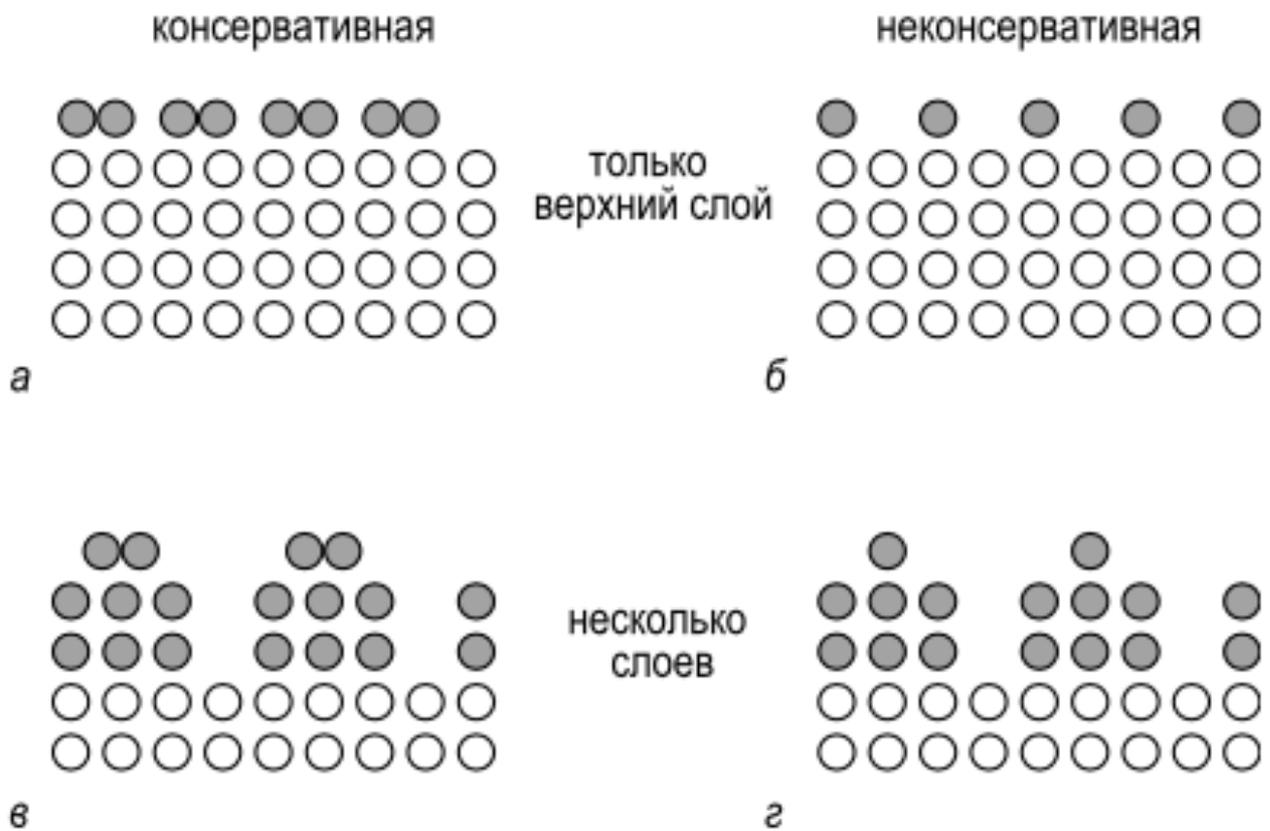


Рисунок 2 - Реконструкция поверхности а) однослойная консервативная б) однослойная неконсервативная в) многослойная консервативная г) многослойная неконсервативная

Нарушения в симметрии приповерхностных атомов приводит к изменению магнитных свойств приповерхностной области. Может возникать энергия поверхностной магнитной анизотропии [4], изменяться температура Кюри в приповерхностной области [5].

Для магнитоупорядоченных систем характерно явление разбиения на домены — макроскопические области, в которых ориентация вектора однородной намагниченности или вектора антиферромагнетизма строго упорядоченным образом отличается от аналогичного вектора в соседних областях. В работе Ландау и Лифшица было показано, что появление такой доменной структуры происходит благодаря размагничивающему эффекту поверхности [6]. В этой же работе показана структура доменной границы (переходной области между двумя доменами) в объеме ферромагнетика. Доменные границы такого типа называются блоховскими. Вектор намагниченности при переходе от одного домена к другому поворачивается в плоскости границы (рис. 3б). При уменьшении толщины образца доменные границы такого типа становятся невыгодными с энергетической точки зрения (появляются эффективные магнитные заряды). В тонких пленках реализуется модель неелевской доменной границы (вектор намагниченности поворачивается в плоскости перпендикулярной границе, рис. 3а). Тонкие образцы являются примером того, как должны вести себя доменные границы на поверхности объемных образцов. Доменная граница такого типа — модель асимметричной доменной границы была предложена Хубертом. В объеме массивного образца реализуется доменная граница блоховского типа, а при приближении к поверхности происходит переход к неелевской доменной границе (рис. 3в) [7].

Магнитные свойства поверхностных слоев зависят не только от структурных нарушений однородности образца, но также и от изменений в химическом составе. Поверхность всех образцов взаимодействует с окружающей средой. При столкновении молекулы окружающей среды с поверхностью возможны различные процессы: молекула может упруго отразиться от поверхности, неупруго отразиться, передав часть энергии на возбуждение поверхностных атомов, а может оказаться связанной различными силами и остаться на поверхности. В таком случае говорят о процессах адсорбции, связанную молекулу называют адсорбат, твердое тело адсорбент..

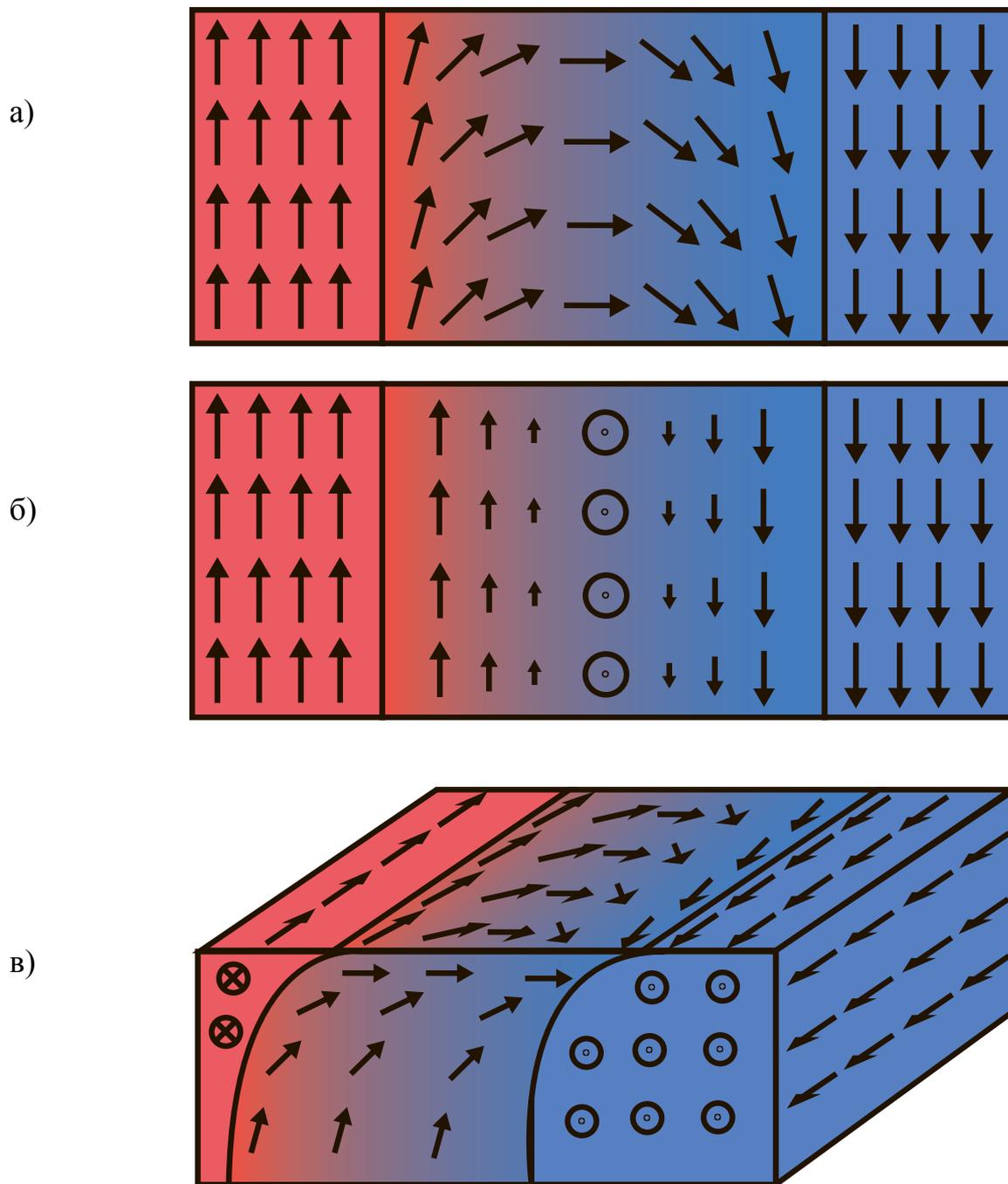


Рисунок 3- Модели доменных границ: а) неелевская б) блоховская
в) асимметричная доменная граница Хуберта

1.2 Адсорбция

Адсорбция представляет интерес для широкого круга научных и прикладных задач. Для исследования коррозии, процессов пассивации, влияния на физико-химическую структуру и многих других процессов важно знать, каким образом происходит адсорбция различных соединений, и как именно это взаимодействие изменяет свойства образцов. В вакуумной технологии адсорбция играет важнейшую роль, так как с одной стороны именно это явление позволяет откачивать газы из вакуумной камеры (в криогенных насосах), а с другой стороны создает проблему, так как при процессах откачки с поверхности вакуумной камеры начинают десорбироваться молекулы, которые ухудшают вакуум.

Ферромагнитные свойства железа, никеля, кобальта определяются частично заполненными 3d-орбиталями [8]. С другой стороны известно, что адсорбционные свойства переходных элементов так же связаны с частичным заполнением 3d-орбиталей, что обеспечивает взаимосвязь магнитных и адсорбционных свойств [9].

Традиционно адсорбцию принято разделять на слабую физическую адсорбцию ($<0,01$ эВ) и прочную химическую адсорбцию (до 10 эВ). Физическая адсорбция обусловлена ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность. При химической адсорбции молекулы адсорбата образуют химические соединения с атомами поверхности за счет обменных, ионных или координационных связей. Можно выделить адсорбцию посредством водородных связей в отдельную группу [10], хотя в некоторых источниках водородную связь относят к химическим [9].

Хемосорбция

В литературе много работ, раскрывающих влияние хемосорбированных молекул на магнитные характеристики образцов. При химической адсорбции происходит перераспределение электронной плотности в системе адсорбат-адсорбент, изменение числа неспаренных электронов изменяет намагниченность.

В работе [11] исследовалось влияние адсорбции на свойства кристаллов Fe (110) и Fe (100). Снимались кривые гистерезиса с помощью эмиссии вторичных поляризованных электронов и магнитооптического эффекта Керра, для разделения

вклада от поверхности (в первом случае) и от приповерхностной области (с помощью эффекта Керра). Было обнаружено изменение, более чем в полтора раза, коэрцитивной силы на поверхности при адсорбции кислорода и серы. Аналогичные работы были проведены и на никеле (110) [12].

Той же группой исследователей в работе [13] было обнаружено и исследовано индуцирование магнитного момента в атомах йода, при его адсорбции на поверхность тонких ферромагнитных пленок Fe(110). Взаимодействие магнитных моментов йода и железа является примером магнитного взаимодействия адсорбата с адсорбентом.

В работе [14] были исследованы переориентационные переходы в тонких пленках Co/Pd (111), индуцированные адсорбцией. В качестве адсорбатов использовались CO, NO, O, H. В работе было обнаружено уменьшение поверхностного тангенциального орбитального момента после адсорбции CO, при сохранении нормального орбитального момента, что по мнению авторов данной работы является причиной стабилизации перпендикулярной магнитной анизотропии.

Слабая адсорбция

Для того что бы обнаружить влияние слабой адсорбции на магнитные свойства материалов необходимы совершенно иные методики исследования, так как хемосорбированные молекулы существенно изменяют электронную и магнитную структуру образцов по сравнению со слабой адсорбцией. Так как известно, что доменные границы и различные их субструктурные элементы, такие как блоховские точки и блоховские линии, являются более чувствительными к изменению начальной магнитной восприимчивости, то логичным следствием являются эксперименты по изучению влияния слабосорбированных молекул на такие элементы. В работах [15, 16] были проведены эксперименты по изучению колебаний доменной границы в нитевидных монокристаллах железа. Ранее разработанная теория предполагала, что основной причиной потерь энергии, а соответственно и уменьшения амплитуды колебаний являются вихревые токи. Плотность вихревых токов вблизи поверхности значительно ниже чем в объеме, соответственно время затухания колебаний должно быть большим, нежели в объеме. Однако, в ходе

эксперимента было открыто anomальное торможение доменной границы на поверхности (большее, чем в объеме образца). Было показано, что основной вклад в торможение доменной границы на поверхности образцов вносит адсорбция молекул воды из окружающего воздуха, которая создает магнитные дефекты на поверхности.

Влияние слабой адсорбции не ограничивается изменением динамики доменных границ. Так в работе [17] показано, что при адсорбции молекул метилового спирта ширина доменов лабиринтной структуры в висмутсодержащих феррит-гранатовых пленках может изменяться до 50%, причем эффект является обратимым. На рис. 4 показано изменение ширины доменов, при напуске насыщенных паров метилового спирта, стрелками обозначены участки изображения, на которых проводились измерения ширины доменов. В работе [18] исследовалось

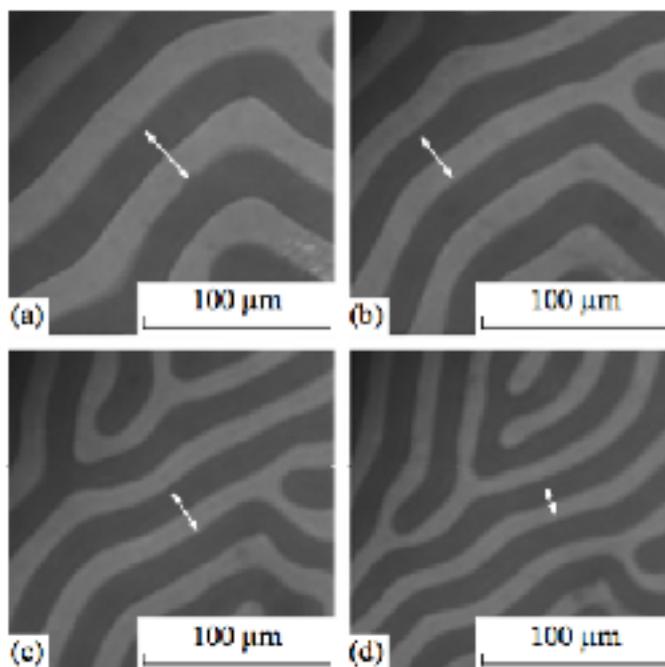


Рисунок 4 - Доменная структура феррит гранатовой пленки: а) в вакууме б) через 1 час с) через 3 часа д) через 8 часов.[17]

влияние адсорбции молекул воды и метилового спирта на магнитные свойства аморфных ферромагнетиков. Показано изменение доменной структуры, индуцированное появлением перпендикулярной магнитной анизотропии вследствие адсорбции. Также было показано, что в аморфном ферромагнетике под действием адсорбции наблюдается обратимое уменьшение частоты релаксации в

приповерхностной области доменной границы [19, 20]. На рис. 5 показана зависимость амплитуды колебаний доменных границ в приповерхностной области в вакууме и при напуске насыщенных паров метилового спирта (CH_3OH). Частота релаксации уменьшается более чем в 5 раз, с 13,5 кГц до 2,6 кГц.

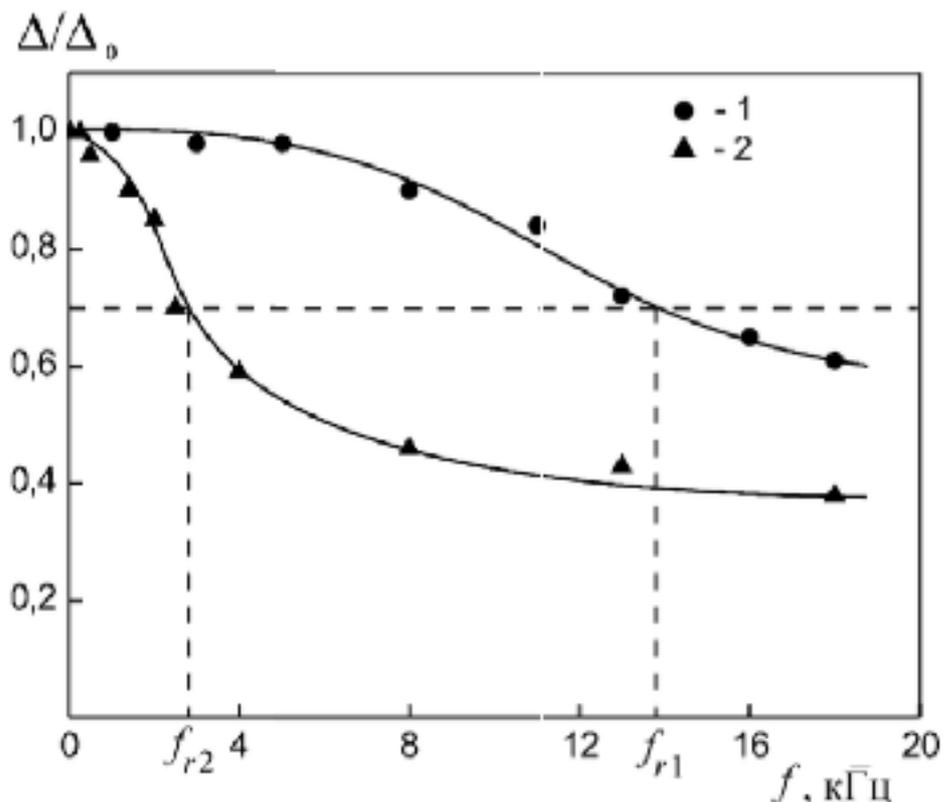


Рисунок 5 - Зависимость амплитуды колебаний доменной границы на поверхности аморфного ферромагнетика: 1) в вакууме 2) при адсорбции насыщенных паров метилового спирта [19, 20]

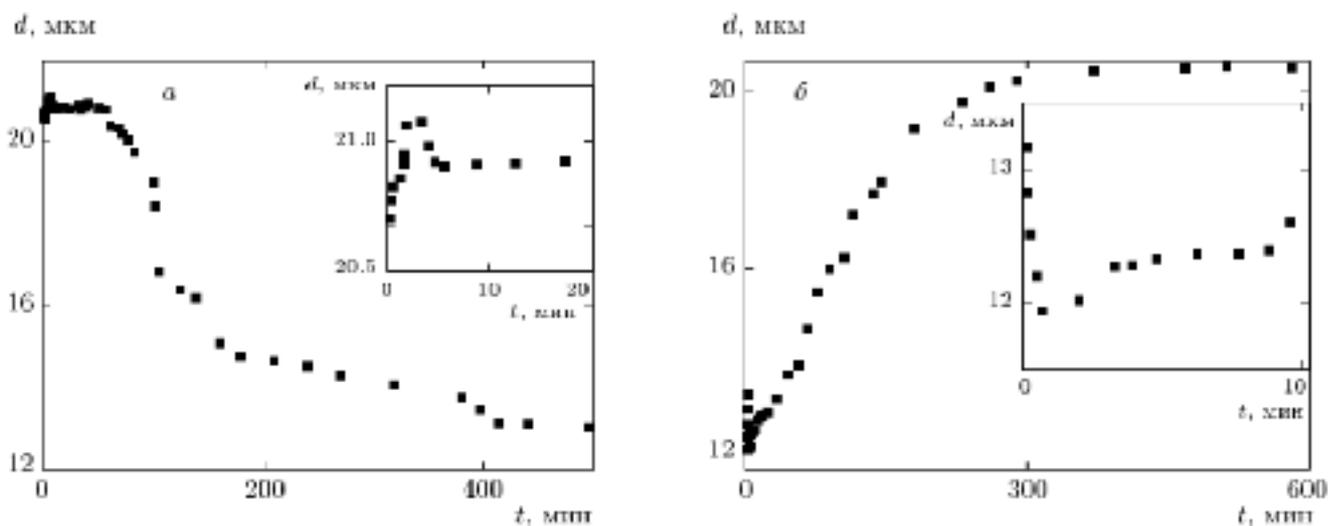


Рисунок 6 - Зависимость доменов ширины феррит-гранатовой пленки от времени после напуска а) и при откачке б) [32]

В работе [21] было показано, что слабая адсорбция существенно изменяет доменную структуру феррит-гранатовых пленок. Результат объяснен влиянием адсорбции на эффективное поле перпендикулярной магнитной анизотропии. Характерные времена установления доменной структуры при адсорбции и десорбции составляли порядка 2-3 часов. (рис. 6)

Адсорбция на реальной поверхности

Поверхность является дефектом структуры кристалла. Многие свойства кристалла определяются его трехмерной периодичностью, и нарушение этой периодичности на поверхности приводит к существенному отличию объемных и поверхностных свойств. У поверхностных атомов отсутствуют ближайшие соседи с одной стороны, что говорит о наличии ненасыщенных химических связей на поверхности. Более того, любая реальная поверхность является существенно неоднородной: геометрическая неоднородность, макроскопические дефекты (полосы роста, поры), точечные дефекты (вакансии, атомы внедрения, атомы замещения и т.д.). Такие возмущения, связанные с поверхностью, приводят к иным равновесным положениям поверхностных атомов, что в конечном итоге приводит к изменениям свойств поверхности [2].

Под термином реальная поверхность подразумевается поверхность твердого тела, контактирующая с окружающей средой и не подвергавшаяся специальной очистке. При таких условиях все активные центры заняты хемосорбированными молекулами, и дальнейшее образование химических связей на поверхности не происходит. На реальной поверхности обычно образуется пленка оксида [9].

Дальнейшая адсорбция воды протекает по двум механизмам: образования координационных и водородных связей. Первоначально преобладает адсорбция по механизму координационных связей. Центральную роль в адсорбционных процессах на реальной поверхности играет протонно-донорный центр (ПД-центр). Происходит затягивание электронного облака неподеленной электронной пары (НЭП) кислорода от координационно-связанной молекулы воды на внутренние орбитали атома-акцептора. Это приводит к ослаблению валентных связей в адсорбированной молекуле. У молекулы появляются кислотные свойства, и она по

химической классификации превращается в ПД-центр. Молекулы воды адсорбируются на гидратированных атомах, являющихся ПД-центрами. Протонизация (присоединение H^+) таких центров значительно выше чем у OH -групп, а значит они являются более активными центрами адсорбции. После заполнения активных центров координационно-сорбированными молекулами, которыми могут быть не только молекулы воды, но и молекулы спиртов, аммиака и другие [9], дальнейшая адсорбция протекает по механизму взаимодействия с активными центрами посредством водородных связей. Координационно связанные

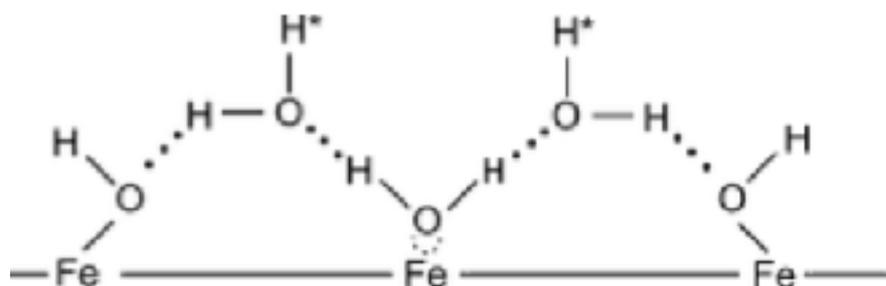


Рисунок 7 - схема, показывающая адсорбцию молекул воды на поверхности образца[19] с образованием цепочки в 1 молекулу.

молекулы $(H_2O)_c$ могут образовывать две водородные связи с молекулами воды H_2O , которые так же могут присоединять другие молекулы воды. Упрощенная модель адсорбции показана на рис. 7 [19].

Вода и водородные связи

Воздействие воды на поверхности различного типа представляют широкий интерес для исследователей различных областей, от физики твердого тела, до геологии и физической химии. Большое количество объектов, использующихся в прикладных задачах, не подвергаются специальной очистке, и более того в процессе эксплуатации поверхность оборудования так или иначе загрязняется. Находясь на воздухе поверхность адсорбирует большое количество молекул различных соединений. Воздух содержит 78% азота, который химически инертен, 21% кислорода и около 1% аргона. Так же воздух всегда содержит пары воды, которые

при нормальных условиях имеют концентрацию порядка 5 грамм на кубический метр воздуха, и 10 гр/м^3 при $+10^\circ\text{C}$.

Рассмотрение взаимодействия воды с поверхностью следует начать с выяснения её параметров в газовой фазе. Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода, соединенных ковалентной связью, и обладает дипольным моментом. Из теории валентных связей следует, что связь в молекуле H_2O определяется $2s$ -, $2p$ -электронами атомов кислорода и $1s$ -электронами водорода. Не участвующие в образовании ОН-связей валентные электроны образуют две НЭП, дающие возможность молекуле воды связываться с другими молекулами. При этом молекула воды проявляет свойства электронного донора [36].

Водородная связь (Н-связь) представляет собой особую разновидность взаимодействия, при участии группы X—H и атома Y , имеющего НЭП. В итоге атомы X и Y оказываются связаны с помощью атома водорода. Так как атом водорода не может иметь на внешней оболочке более двух электронов, электроны от донора не принимаются, в отличие от координационных связей. Для рассмотрения вопроса о механизмах Н-связи используются квантовохимические методы. Н-связь полагается единой квантовохимической системой. При образовании соединения происходит перенос электронов с донора на акцептор, причем в перераспределении зарядов участвуют не только атомы, образующие комплекс, но и остальные атомы обеих молекул. Молекула донор становится положительно заряженной, молекула акцептор - отрицательно, образуется донорно-акцепторная связь. Во время образования водородной связи, атом кислорода ОН группы получает дополнительный отрицательный заряд. Таким образом, механизм образования водородной связи состоит в переносе заряда и кулоновском взаимодействии.

Водородные связи разделяют в зависимости от энергии образования на три типа: сильные, слабые и промежуточные. Энергии связи составляют $0,1-0,3 \text{ эВ}$, иногда достигают $0,8 \text{ эВ}$, что значительно меньше энергии обычных ковалентных связей ($3-5 \text{ эВ}$) [22].

Если молекулы жидкости, участвующие в образовании водородных связей, имеют группу, проявляющую как акцепторную, так и донорную способность, например гидроксильную группу, то такие соединения являются ассоциированными

жидкостями, с повышенной температурой кипения. Обычно при ассоциации образуются цепи из водородных связей, причем чем больше молекул участвует в образовании цепи, тем выше энергия связи каждого элемента с соседними [21]. Способность соединений к ассоциации зависит от пространственной доступности тех участков молекул, которые участвуют в образовании связей. В парах, за исключением некоторых материалов, соединения не ассоциированы [22].

При адсорбции молекул воды с помощью координационного взаимодействия происходит деформация растяжения, а при адсорбции молекул воды по механизму образования водородных связей – деформация сжатия поверхности [23].

Термическая десорбция

Процесс, в результате которого адсорбированные атомы получают достаточное количество энергии от тепловых колебаний атомов поверхности, что бы преодолеть потенциальный барьер и покинуть поверхность, называется термической десорбцией. Этот процесс описывается в первую очередь скоростью десорбции r_{des} , которая равна количеству молекул оторвавшихся от единицы площади поверхности в единицу времени. В самой общей формулировке скорость десорбции описывается следующим уравнением [3].

$$r_{des} \sim f^*(\Theta) e^{\frac{-E_{des}}{k_B T}}$$

где $f^*(\Theta)$ описывает зависимость от покрытия, Θ – степень покрытия поверхности, E_{des} — энергия активации десорбции.

Энергия активации десорбции связана с энергией связи адсорбата с адсорбентом. Для того что бы имела место обратимая адсорбция при комнатной температуре, энергия десорбции должна быть на порядок больше энергии тепловых колебаний. $k_B T$ при комнатной температуре составляет примерно 0,03 эВ. При физической адсорбции скорость будет слишком большой, времена десорбции малы, и адсорбция неустойчива. Химически сорбированные молекулы имеют энергию связи в несколько эВ, поэтому для десорбции образцов с хемосорбированными молекулами требуется отжиг с температурами порядка 1000К. Энергия водородной

связи составляет 0,1 - 0,3 эВ, времена десорбции порядка часа при комнатной температуре, что является оптимальными условиями для проведения эксперимента.

1.3 Антиферромагнетики со слабым ферромагнетизмом

Антиферромагнетики, в которых существует спонтанный ферромагнитный момент, называют антиферромагнетиками со слабым ферромагнетизмом. Величина такого момента существенно меньше намагниченности каждой из подрешеток антиферромагнетика. С момента открытия слабого ферромагнетизма в природных кристаллах гематита [24], долгое время это явление считалось следствием наличия магнитных примесей в образцах, пока то же явление не было обнаружено в химически чистых образцах NiF_2 [25]. А также в работах Боровика-Романова в MnCO_3 и CoCO_3 , в которых было высказано предположение, что наличие слабого магнитного момента обусловлено тем, что различные подрешетки не полностью компенсируют друг друга [26]. Построенная в 1957 году Дзялошинским И.Е. термодинамическая теория слабого ферромагнетизма вводит дополнительный параметр, характеризующий скос подрешеток антиферромагнетика и приводящий к возникновению слабого ферромагнитного момента — эффективное поле Дзялошинского [27]. Модель скошенных подрешеток показана на рис. 8. Вектор \vec{L} , где поле H_D — эффективное поле Дзялошинского, определяет слабый ферромагнетизм и направлен перпендикулярно вектору антиферромагнетизма, поэтому намагниченности подрешеток отклоняются на небольшой угол, а не направлены антипараллельно.

$$\vec{L} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2 \qquad \vec{m} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2$$

где L - вектор антиферромагнетизма, m - вектор слабого ферромагнетизма

Слабый ферромагнетизм возникает в таких структурах, которые допускают одновременно и антиферромагнитное, и ферромагнитное упорядочение. Такой класс веществ характеризуется определенной магнитной анизотропией. Вектор слабого ферромагнетизма направлен либо вдоль одного из кристаллографических направлений, либо в базисной плоскости, перпендикулярной главной оси гексо- и

тетрагональных кристаллов. Слабый ферромагнетизм определяется спин-орбитальным взаимодействием и является релятивистской поправкой к обменному взаимодействию.

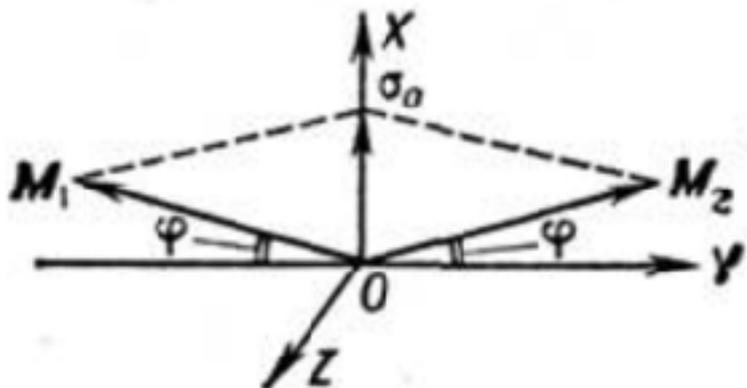


Рисунок 8 - Образование слабого ферромагнетизма за счет скоса векторов намагниченности в двухподрешеточном антиферромагнетике

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ И ОБРАЗЦЫ

2.1 Вакуумный магнитооптический магнитометр.

В данной работе было проведено исследование образцов с помощью модуляционной методики измерения магнитооптического эффекта Фарадея. Фиксировались изменения интенсивности света, прошедшего через образец, при перемагничивании образца внешним магнитным полем.

Магнитооптический эффект Фарадея

При взаимодействии света с намагниченным образцом, наблюдаются изменения в интенсивности, поляризации, сдвиг фазы, двулучепреломление света. Эти эффекты носят названия магнитооптические. Магнитооптические эффекты можно разделить по характеру зависимости от намагниченности: линейные и квадратичные; по взаимному расположению вектора намагниченности и направлению распространения света на продольные (эффект Фарадея) и поперечные (эффект Фохта). Логично так же разделить эффекты на эффекты в отраженном свете (эффекты Керра) и в прошедшем (эффект Фарадея и Фохта). Используемый в работе эффект Фарадея заключается в повороте поляризации линейно поляризованной электромагнитной волны, при прохождении через продольно намагниченную среду (рис. 9). Линейно поляризованную волну можно разложить на право- и левоциркулярно поляризованные, эффект Фарадея заключается в разности показателей преломления среды для этих волн. При прохождении светом расстояния l между волной n_+ и n_- появляется разность фаз из-за разности фазовых скоростей. Соответственно плоскость поляризации поворачивается на угол

$$\alpha_F = \frac{\omega}{c}(n_+ - n_-)l$$

ω — частота электромагнитной волны, c — скорость света.

Отличие магнитооптического эффекта Фарадея от эффекта Фарадея в средах с естественной оптической активностью состоит в том, что магнитооптический аналог является невзаимным: при прохождении света сквозь образец сначала в одном, а потом в обратном направлении суммарный угол поворота плоскости поляризации удвоится.

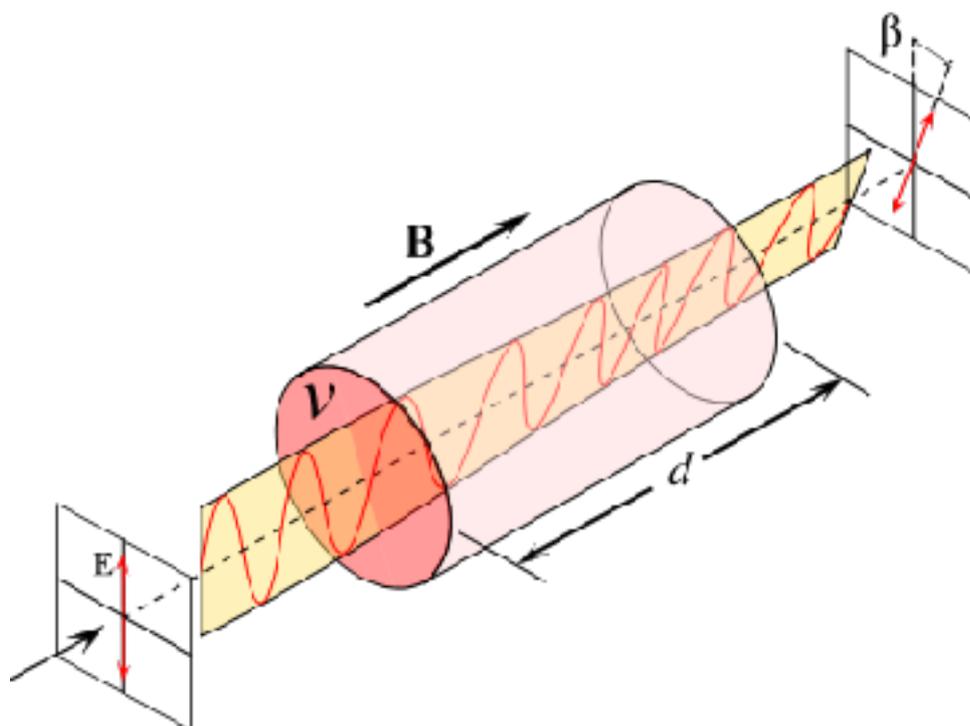


Рисунок 9 - Продольный магнитооптический эффект Фарадея

При смещении доменных границ под действием внешнего поля, происходит изменение площадей доменов, в которых поворот плоскости поляризации имеет разные знаки. При прохождении света сквозь образец, поворот плоскости поляризации определяется суммарной проекцией намагниченности на направление распространения света. Далее поворот поляризации преобразуется в изменение интенсивности с помощью анализатора. Таким образом изменение соотношения площадей доменов приводит к изменению интенсивности регистрируемого сигнала.

Магнитооптический магнитометр

Измерения проводились с помощью магнитооптического микромагнитометра (МОММ). Впервые МОММ был предложен Г.С. Кринчиком, для изучения магнитных свойств образца с помощью металлографического отражательного микроскопа с высоким разрешением. Использование модуляционных методик позволяет существенно повысить чувствительность. Перемагничивание образца в переменном магнитном поле фиксируется как изменение интенсивности света прошедшего или отраженного от образца. Регистрация интенсивности света с помощью фотоумножителя соответствует изменению намагниченности освещаемого участка поверхности.

Установка, собранная на базе металлографического микроскопа МИМ-8, позволяет регистрировать различные магнитооптические эффекты для изучения распределения намагниченности образцов. Изменяя геометрию эксперимента, как то ориентация образца, плоскость падения света и др. можно добиться необходимых условий для проведения эксперимента. МОММ был переоборудован для измерения эффекта Фарадея. Предполагалось, что эффект воздействия адсорбции будет слабым, поэтому для увеличения чувствительности установки был удален объектив. Магнитооптический магнетометр был также дополнен вакуумной системой [16].

Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 10. В качестве источника света использовалась дуговая ксеноновая лампа ДКСШ 120. Питание лампы производилось от стабилизированного источника тока Б5-21. После прохождения света сквозь образец, он направлялся на анализатор, повернутый на 45° относительно поляризатора. Затем, через микрометрическую щель, попадал на фотоумножитель ФЭУ-79. Сигнал с фотоумножителя поступал одновременно на усилитель постоянного тока (J_0) и через селективный усилитель У2-8 на фазовый детектор В9-2 (ΔJ_0), с выхода которого снимается постоянный сигнал пропорциональный изменению интенсивности падающего света.

Величина магнитооптического эффекта определяется соотношением сигналов.

$$\delta = \frac{I_{\sim}}{I_0} = \frac{\Delta J_0}{J_0}$$

I_0 - интенсивность прошедшего света в отсутствии магнитного поля. I_{\sim} -глубина модуляции света, вследствие перемагничивания образца переменным магнитным полем.

Основными источниками случайных погрешностей в МОММ являются шумы ФЭУ и нестабильность лампы. Для уменьшения этих погрешностей была выбрана ксеноновая лампа со стабильной дугой, а так же экземпляр фотоэлектронного умножителя с низким собственным шумом.

Систематические ошибки в эксперименте являются следствиями нестабильности коэффициента усиления, генератора, фазовращателей. Для уменьшения такого рода погрешностей, перед каждым измерением проводилась калибровка всей измерительной цепи по фазе и амплитуде.

В магнитооптических измерениях крайне важна геометрия пучка света и ориентация образца, ошибки в определении которых могут приводить к серьезным погрешностям эксперимента. Соответственно, проводилась юстировка падающего на образец светового пучка, образец ориентировался под углом 45° к направлению падающего на образец пучка света. Погрешность в измерении ориентации образца составляет не более 1° . Намагничивание образца осуществлялось с помощью соленоида. Неоднородность поля в области образца составляла не более 1%

Общая систематическая погрешность эксперимента в данной методике составляла не более 5%

Технические характеристики установки

- Диапазон частот усилителя 20Гц - 200кГц
- Коэффициент усиления имеет ступенчатую регулировку через 10 Дб в диапазоне от 0 до 120 Дб
- Диапазон частот преобразуемых сигналов В9-2: 20Гц - 30кГц
- Опорное рабочее напряжение В9-2: 1-2В
- Область спектральной чувствительности ФЭУ-79: 160-600 нм
- Номинальная мощность лампы ДКСШ 120: 120Вт
- Спектральный диапазон ДКСШ 120: непрерывный спектр в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях

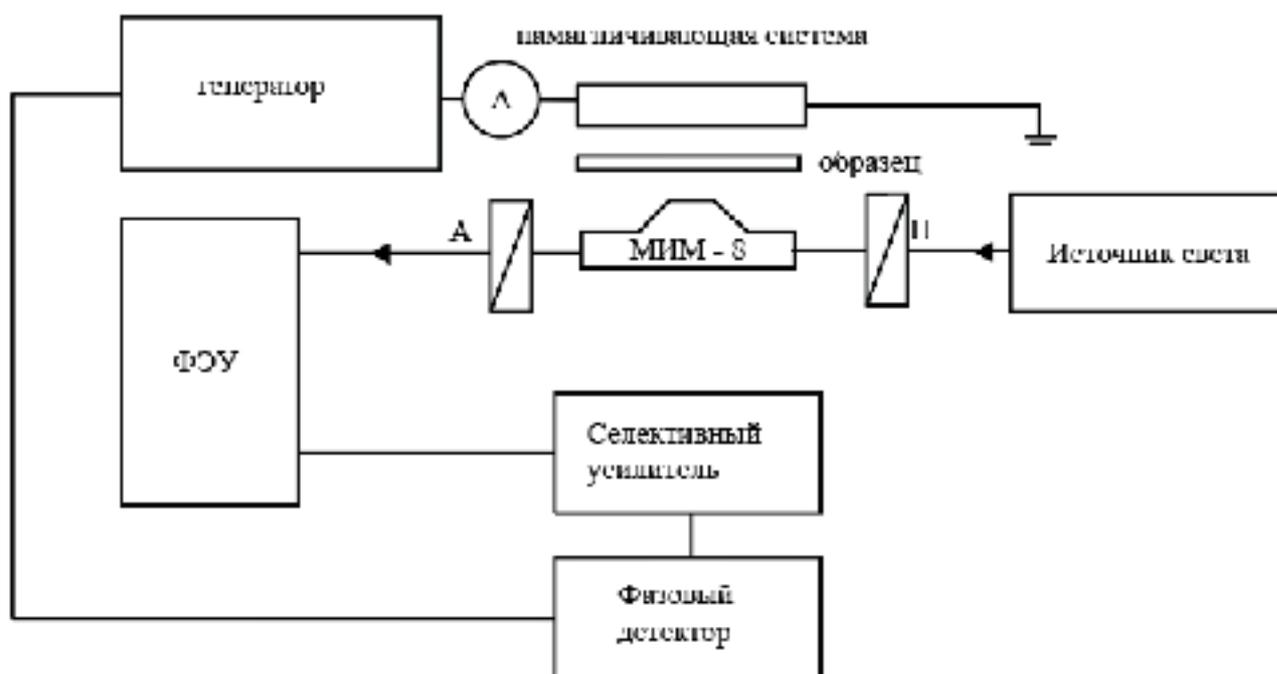


Рисунок 10 - Блок-схема магнитооптического магнитометра

Вакуумная система

Для изучения влияния адсорбции, МОММ был дополнен вакуумной системой с форвакуумным насосом. Предыдущие исследования адсорбционных процессов в нашей лаборатории показали, что увеличение вакуума свыше 10^{-2} мм рт. ст. дает пренебрежимо малый вклад в результаты адсорбционных экспериментов. Поэтому форвакуумного насоса достаточно для проведения исследований. Давление в оптической вакуумной ячейке можно изменять от атмосферного до 10^{-2} мм.рт.ст. Измерение давления производилось с помощью термопарной лампы, позволяющей измерять давления от 10^{-1} до 10^{-3} мм.рт.ст с точностью 10^{-3} мм.рт.ст. Наличие сильфона создает необходимую подвижность вакуумной ячейки, для возможности снятия с микроскопа и установки образцов. Для напуска паров H_2O , в систему впаяна ампула с дистиллированной водой. Схема вакуумной установки представлена на рис. 11. Контроль времени напуска позволяет варьировать давление паров воды в вакуумной ячейке. Так как намагниченность в борате железа лежит в базисной плоскости кристалла, образцы устанавливались в вакуумную ячейку с помощью специального держателя, обеспечивающего угол 45° между плоскостью образца и направлением распространения света. Поворот направления распространения света осуществляется с помощью стеклянной призмы благодаря эффекту полного внутреннего отражения. Место крепления образца дополнено намагничивающей системой. Поле в соленоиде отградуировано, контроль магнитного поля осуществлялся благодаря регистрации тока в катушке. Схема вакуумной ячейки представлена на рис. 12.

Технические характеристики вакуумметра ионизационно-термопарного типа ВИТ-1

- Общий диапазон давлений: от 10^{-1} до 10^{-7} мм.рт.ст. от 10^{-1} до 10^{-3} измерения осуществляются термопарным манометром
- Точность определения давления 15% по ионизационной и термопарной части
- Вакуумметр отградуирован по сухому воздуху

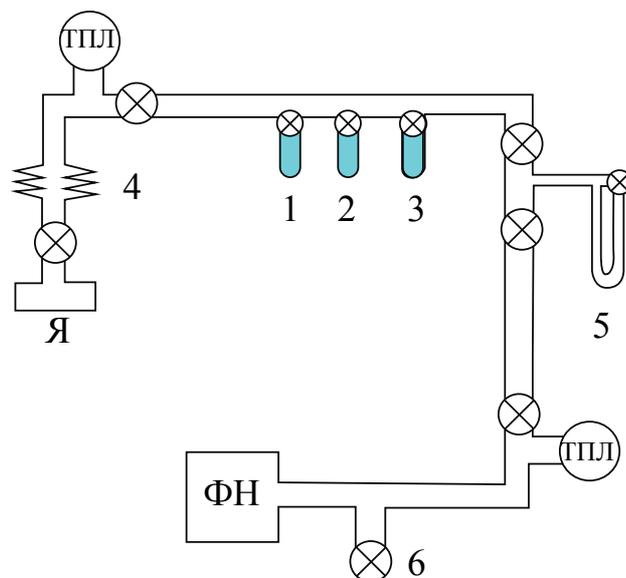


Рисунок 11 -. Вакуумная установка для изучения образца в вакууме и для напуска адсорбатов. ФН – форвакуумный насос, ТПЛ – термопарная лампа, М – манометр, Я – ячейка с образцом, 1 – ампула с дистиллированной водой, 2,3 – дополнительные ампулы 4 – сильфон 5 – масляный U-образный манометр, 6 – кран для установления атмосферного давления в системе,

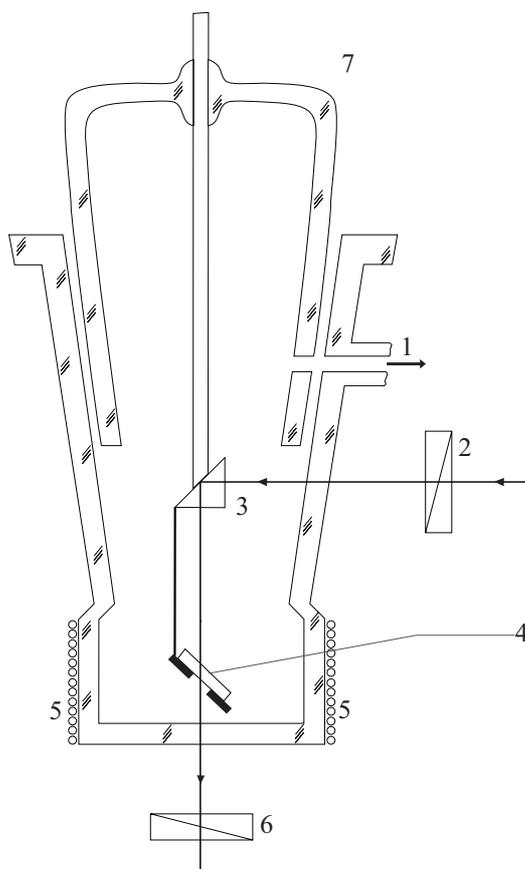


Рисунок 12 - Вакуумная ячейка с образцом. 1 – к вакуумному насосу, 2 – поляризатор, 3 – стеклянная призма, 4 – образец, 5 – намагничивающая катушка, 6 – анализатор, 7 – вакуумная ячейка.

2.2 Образцы

В работе исследовались кристаллические образцы антиферромагнетика со слабым ферромагнетизмом FeVO_3 , полученные в Крымском Федеральном Университете имени В.И. Вернадского. Образцы получены методом кристаллизации из раствора в расплаве. Кристаллизация из раствора в расплаве позволяет получить тонкие пластины 0,05-0,1 мм вдоль оси C_3 и до 10 мм в базисной плоскости [28,29]. Для детального исследования были выбраны два образца. К образцам прикладывалось небольшое по амплитуде переменное магнитное поле, необходимое для регистрации смещения доменной границы. Однородность образцов подтверждалась визуальным наблюдением плавного движения доменной границы при перемагничивании образца.

Кристаллическая структура бората железа

Борат железа изоструктурен минералу кальциту CaCO_3 . Структурные параметры точно определены Дилом в 1975 году [30]. Точечная группа симметрии D_{3d} , пространственная группа D_{3d}^6 . В элементарной ячейке с параметрами $a_r=5,520\text{\AA}$, $\alpha_r=49,54^\circ$, $V_r=89,52\text{\AA}^3$, представленной на рис. 13, содержится две формульные единицы: 2 атома железа, 2 атома бора и 6 атомов кислорода. В гексагональной установке параметры элементарной ячейки $a=4,626\text{\AA}$, $c=14,493\text{\AA}$, $V=268,57\text{\AA}^3$. Ионы железа находятся в октаэдрических комплексах анионов. В качестве анионов находятся плоские треугольные группы VO_3^{3-}

Магнитная структура FeVO_3

В борате железа FeVO_3 при комнатной температуре реализуется антиферромагнитная структура со слабым ферромагнетизмом. Имеются две подрешетки ионов Fe^{3+} , почти антипараллельные друг другу. Небольшое отклонение векторов M_1 и M_2 от антипараллельности приводит к возникновению слабого ферромагнитного момента. Угол скоса подрешеток равен примерно 55° . Суммарный слабоферромагнитный момент и моменты подрешеток лежат в базисной плоскости кристалла. Магнитная анизотропия в базисной плоскости очень мала, при комнатной температуре эффективное поле анизотропии составляет менее 0,1 Э [32]. Спонтанная намагниченность определена в работе [31] и составляет $4\pi M = 115$ Гс,

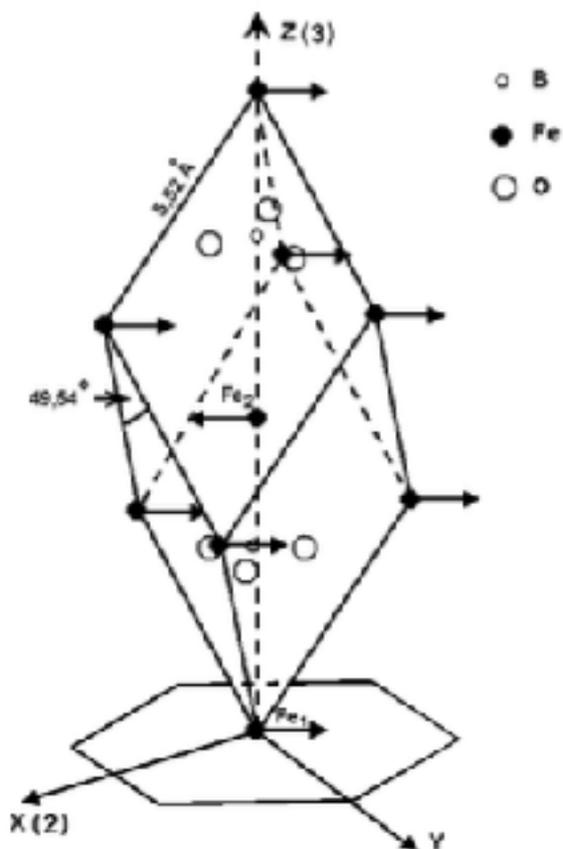


Рисунок 13 - Элементарная ячейка $FeBO_3$ в ромбоэдрической установке. Ось X совпадает с осью симметрии второго порядка (C_2). Ось Z с осью третьего порядка (C_3)

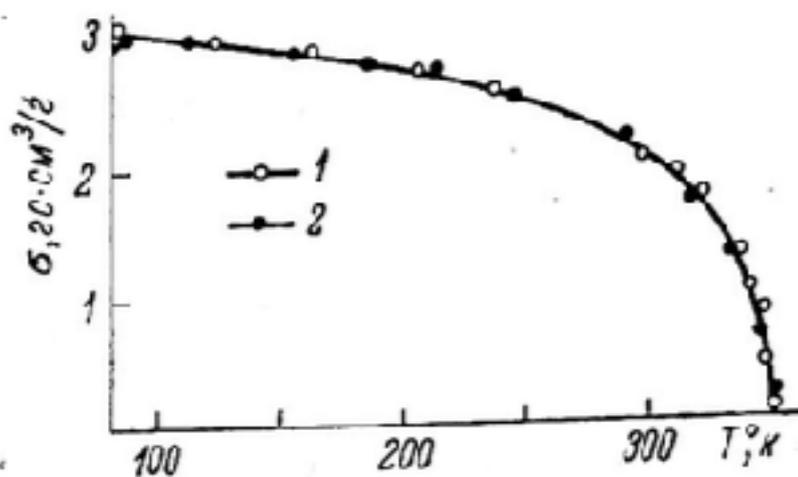


Рисунок 14 - Температурная зависимость спонтанного магнитного моменты [31]

при $T=300\text{K}$. Температура Нееля - 348K (рис. 14). Эффективное обменное поле $H_E=3000$ кЭ. Эффективное поле Дзялошинского $H_D=100$ кЭ

Доменная структура.

В силу симметрии в ромбоэдрических кристаллах типа бората железа возможны 60- 120- и 180-градусные доменные границы [33]. Ориентация доменных границ в основном определяется магнитоупругой энергией, которая превосходит энергию анизотропии в базисной плоскости и магнитостатическую энергию. Доменные границы должны быть расположены таким образом, чтобы магнитострикция не приводила к росту свободной энергии. В работе [33] показано, что это условие выполняется, только если магнитоупругая энергия одинакова в соседних доменах. На рисунке 15 представлена схема доменной структуры и распределение намагниченности в борате железа в отсутствии внешнего магнитного поля. В образце присутствуют два слоя, доменные границы в разных слоях ориентированны под углом 60° друг к другу. Данная структура подтверждена в работе [35] (рис.16).

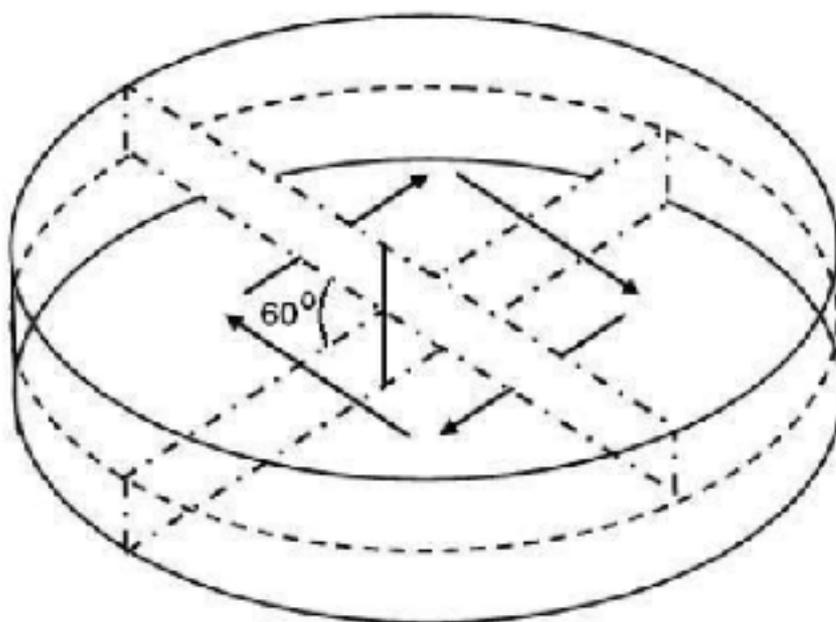


Рисунок 15 - Схема доменной структуры в $FeBO_3$

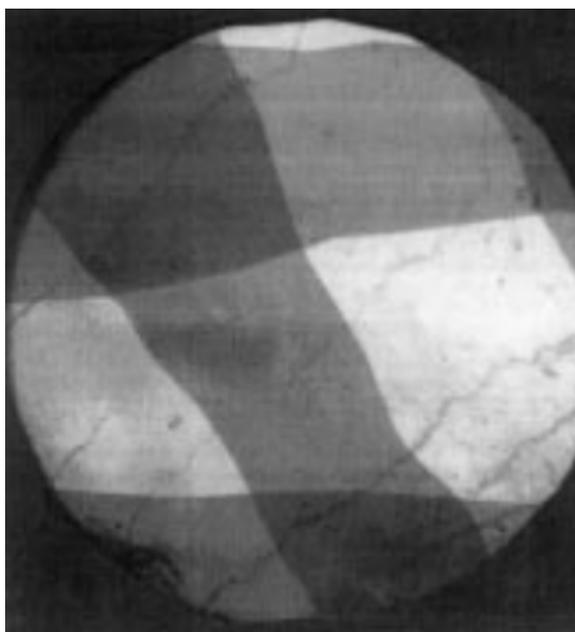


Рисунок 16 - Типичный вид доменной структуры в образцах бората железа [35]

Скоттом было установлено [34], что в базисных пластинках бората железа, при приложении к ним однородного механического напряжения сжатия, параллельного базисной плоскости, доменные границы и намагниченность устанавливаются перпендикулярно направлению механического сжатия.

Влияние неоднородных упругих напряжений было исследовано в работе [35]. Образец одним из своих углов крепился с помощью клея к медной шайбе. По мере уменьшения температуры возникала температурная деформация шайбы, которая создавала неоднородные напряжения в образце. На рис. 17 штриховыми линиями выделены направления механических деформаций, штриховой областью обозначена капля клея, на который крепиться шайба.

. В случае неоднородных напряжений перпендикулярно направлению локального сжатия [35].

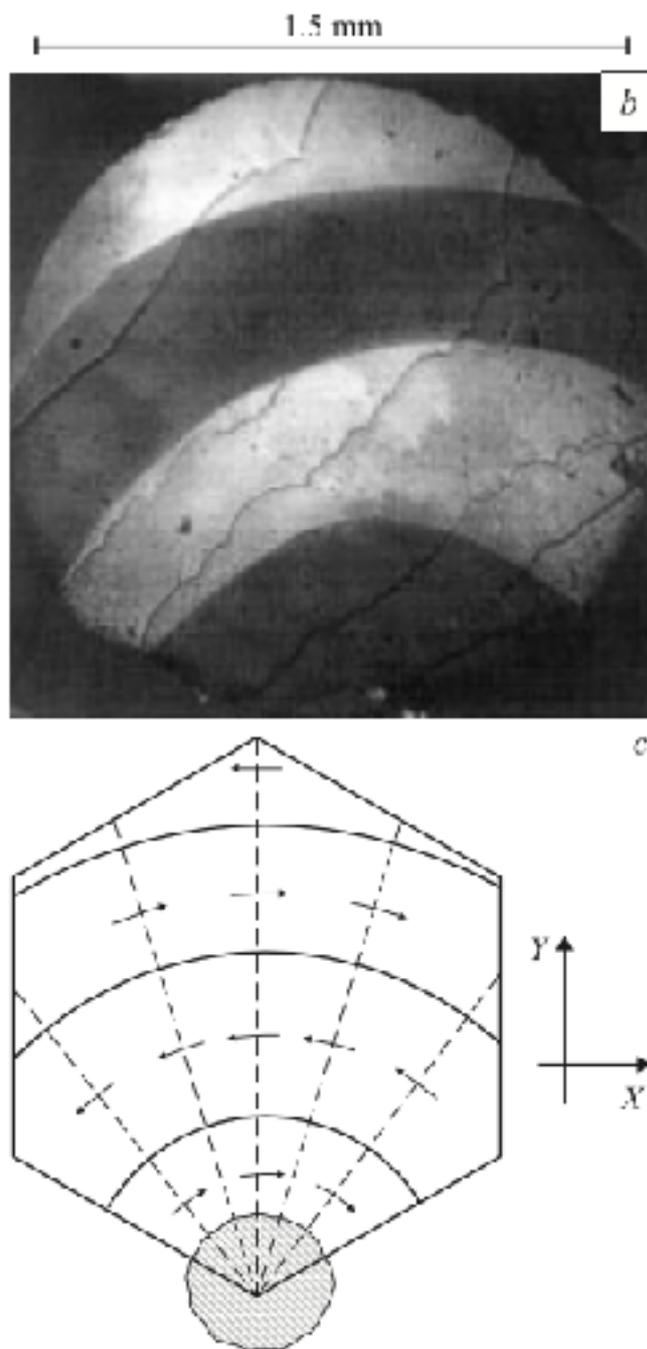


Рисунок 17 - а) изображение доменной структуры кристалла Бората железа под действием внешних напряжений б) распределение намагниченности [35]

Оптические свойства FeBO_3

Кристаллы прозрачны в видимой области спектра. На рис. 18 представлены оптические спектры бората железа. Видно, что наименьшее поглощение приходится на длину волны 514 нм, что соответствует зеленой длине волны.

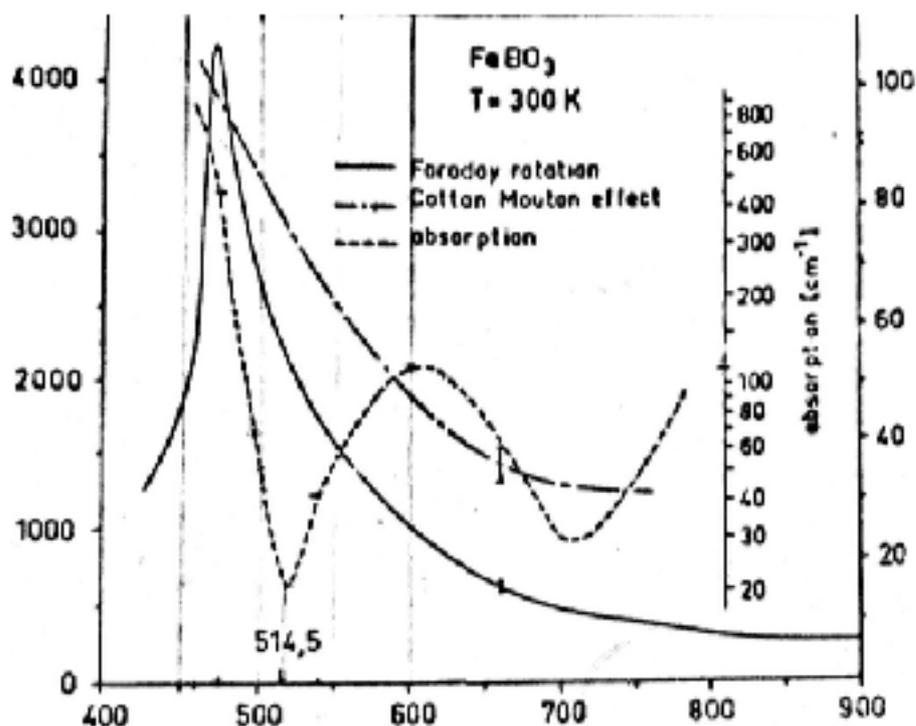


Рисунок 18 - Поглощение, Фарадеевское вращение и эффект Коттон-Мутона в борате железа в видимом диапазоне длин волн [30]

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Полевые зависимости

Были исследованы процессы намагничивания в образце слабого ферромагнетика FeVO_3 . На рис. 19 представлены кривые распределения Эффекта Фарадея в зависимости от амплитуды внешнего переменного магнитного поля, с амплитудой от 0,34 Э до 1,7 Э. Данные получены для частоты 0,6 кГц. Полученные результаты позволяют определить поле, при котором образец переходит в однодоменное состояние ($H \sim 1 \text{ Э}$), а так же линейный участок полевой зависимости, и в дальнейшем проводить измерения при амплитудах поля, соответствующих середине этого участка.

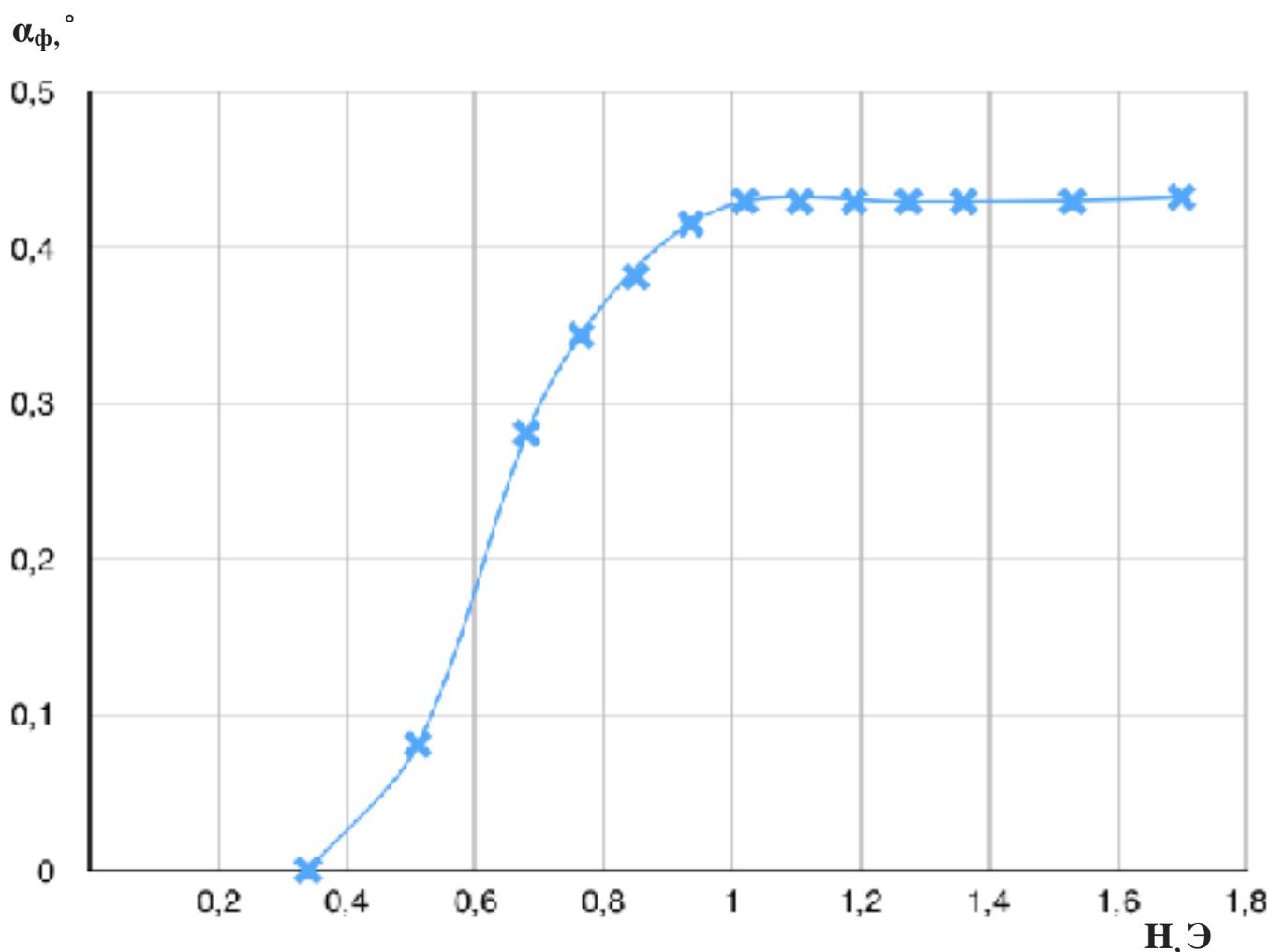


Рисунок 19 - полевая зависимость эффекта Фарадея при 600 Гц.

Также была снята зависимость эффекта Фарадея от внешнего переменного магнитного поля после адсорбции насыщенных паров воды. Сравнение графиков позволяет утверждать, что существует такой диапазон полей, при котором адсорбция воды не влияет на характер намагничивания образца.

3.2 Частотные характеристики

Исследовано влияние адсорбции молекул воды на частотные характеристики намагниченности бората железа $FeBO_3$. Измерения проводились в переменном поле амплитудой 0,85 Э, и частотой от 600 Гц до 30 кГц. Для исследования влияния паров воды до напуска система была откачана до $\sim 10^{-2}$ мм. рт. ст. Затем производился напуск паров воды в течение 5 минут, что обеспечивает давление в вакуумной ячейке равное давлению насыщенных паров воды. Повторные измерения с адсорбированной водой проводились через 3 часа после установления равновесного давления в вакуумной системе. Данное время выбрано исходя из результатов адсорбционных исследований феррит-гранатовых пленок, в которых установление равновесия в системе адсорбат-адсорбент занимало более 2 часов [21].

На рис. 20 представлена приведенная зависимость эффекта Фарадея в вакууме и после адсорбции воды. Наблюдается релаксационная зависимость эффекта Фарадея. По аналогии с механическими колебаниями груза на пружине релаксационная частота характеризует величину эффективного трения. Движение доменной границы в переменном магнитном поле можно описать с помощью уравнения гармонического осциллятора, с учетом того что слагаемое с эффективной массой доменной границы пренебрежимо мало. В этом случае

$$b \dot{x} + kx = 2I_s H_0 \cos(\omega t) \quad (1)$$

где b - коэффициент вязкого трения, k - постоянная эффективной возвращающей силы, I_s - намагниченность насыщения.

Решение ищется в виде $x = a_0 \cos(\omega t + \varphi)$

$$\frac{I(\omega)}{I(0)} = \frac{a_0^2(\omega)}{a_0^2(0)} = \frac{1}{1 + \left(\frac{2\pi fb}{k}\right)^2} \quad (2)$$

Релаксационная частота определяется из условия уменьшения интенсивности сигнала вдвое. Экспериментальные данные на рис. 20 качественно соответствуют теоретически полученному уравнению (2).

Определена релаксационная частота полученных кривых. ($f=11$ кГц) Влияние адсорбции на релаксационную частоту не наблюдалось.

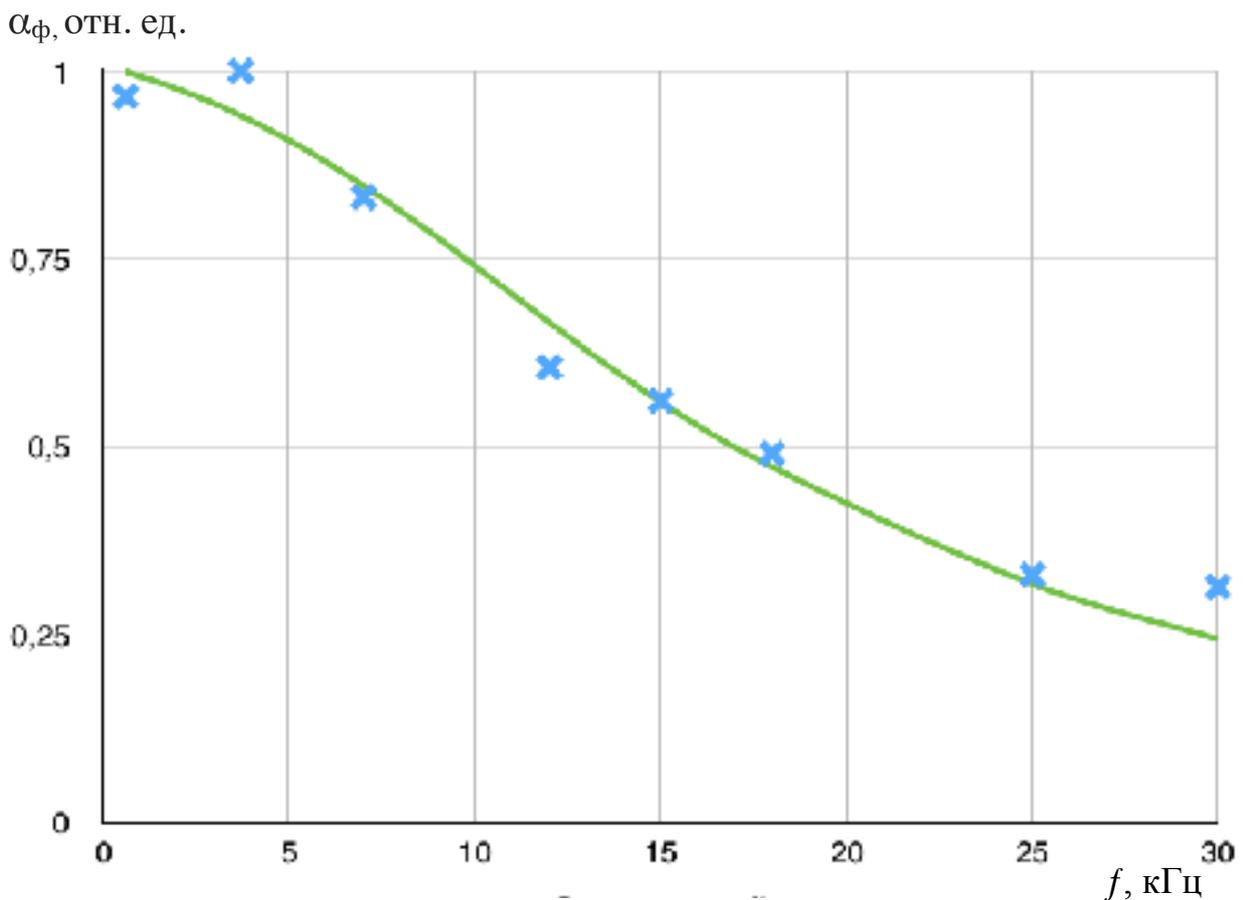


Рисунок 20 - Приведенная частотная зависимость эффекта Фарадея в вакууме и при напуске насыщенных паров воды

3.3 Зависимость восприимчивости от времени

Так как временные зависимости снимались при частоте внешнего поля в 600 Гц, а так же все измерения проводились на линейном участке полевой зависимости, можно сделать вывод: адсорбция воды изменяет начальную квазистатическую магнитную восприимчивость. На рис. 21 представлены зависимости от времени

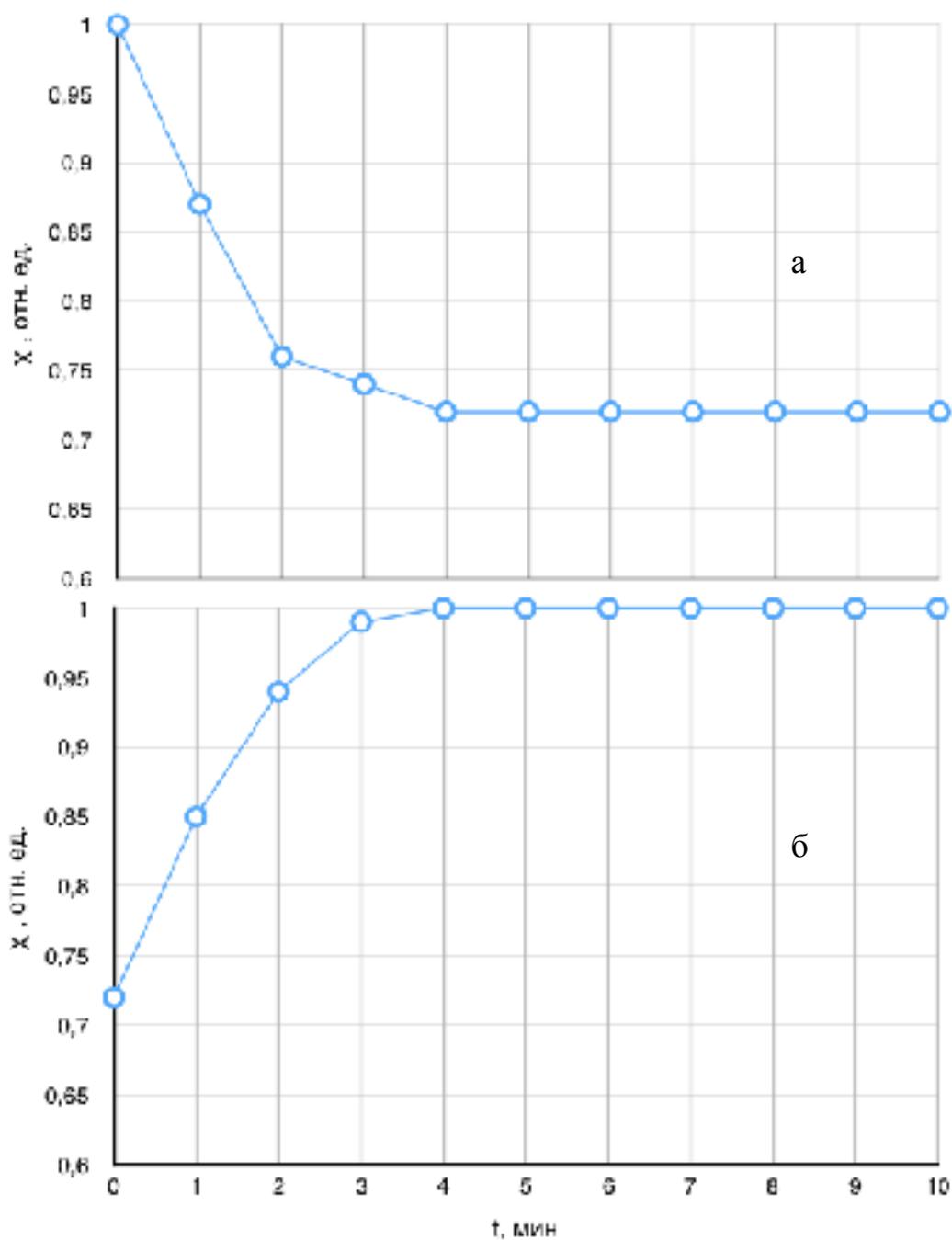


Рисунок 21 - Временные зависимости восприимчивости а) при напуске паров воды
б) при откачке

магнитной восприимчивости после напуска насыщенных паров воды в вакуумную ячейку и после откачки.

Видно, что после напуска паров воды величина сигнала плавно уменьшается примерно на 30%. После откачки величина измеряемого сигнала возвращается к исходному значению. По графикам установлены характерные времена установления равновесия: $\tau_{адс} \sim 1,5$ мин, $\tau_{дес} \sim 0,7$ мин. Характерное время установления равновесия определяется как время, в течение которого изменение величины сигнала составляет 0,7 от своего максимального изменения.

3.4 Обсуждение результатов

Для объяснения влияния адсорбции на магнитные характеристики бората железа был предложен следующий механизм.

Как указывалось выше, слабая адсорбция, протекающая по механизму образования водородных связей, приводит к появлению напряжения сжатия поверхности. В согласии с работами [33, 34] сжатие поверхности, индуцируемое слабой адсорбцией в $FeVO_3$, 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 $FeVO_3$, индуцированного адсорбцией. На поверхности базисных граней $FeVO_3$ отчетливо наблюдались параллельные полосы роста, расположенные на расстоянии 10–20 мкм друг от друга. Фотография поверхности образца представлена на рис. 22. 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.

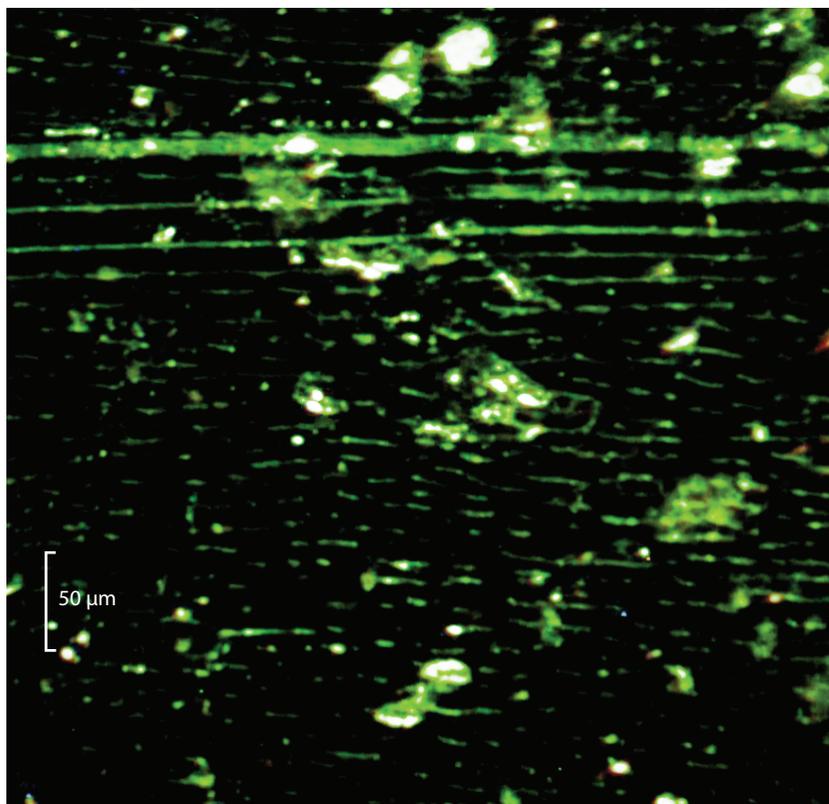


Рисунок 22 - Фотография поверхности образца бората железа.

В работе [21] 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 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 FeVO_3 .

Время установления магнитных свойств при десорбции воды в FeVO_3 , как и в феррит-гранатовых пленках [21], 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 [21]. 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 ОН-группы, адсорбированной на поверхности. После присоединения второго конца цепочки к атому кислорода ОН-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. .

4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Впервые экспериментально обнаружено обратимое влияние слабой адсорбции на магнитную восприимчивость бората железа FeBO_3 при комнатной температуре.
- Эффект состоит в уменьшении начальной магнитной восприимчивости на $\sim 30\%$ в насыщенных парах воды.
- Эффект объяснен появлением упругих напряжений, индуцированных адсорбцией и приводящих к возникновению поверхностной одноосной магнитной анизотропии.
- Направление легкой оси анизотропии связано с ориентацией полос роста на поверхности образца. Полосы роста на поверхности зарегистрированы оптическим методом.
- Определены характерные времена установления нового магнитного состояния в образцах после напуска насыщенных паров воды и после откачки ($\tau_{\text{ads}} \sim 1,5$ мин, $\tau_{\text{des}} \sim 0,7$ мин).
- Предложен механизм объясняющий отличие времен адсорбции и десорбции в два раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе экспериментально обнаружено обратимое влияние слабой адсорбции воды на магнитные характеристики бората железа. Степень воздействия адсорбции на образцы позволяет сделать вывод, что адсорбированные посредством водородных связей молекулы воды из атмосферы могут значительно изменить магнитные свойства образцов бората железа, что следует учитывать при их возможном использовании в технических устройствах.

Используемые методы были выбраны корректно, все цели и задачи данной работы полностью выполнены.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение хочу выразить глубокую благодарность научным руководителям доктору физико-математических наук, профессору Зубову Виктору Евгеньевичу и кандидату физико-математических наук, старшему научному сотруднику Кудачову Андрею Дмитриевичу за интересную тему дипломной работы, за постоянную помощь и плодотворное обсуждение результатов в процессе выполнения работы.

Выражаю свою искреннюю признательность Стругацкому Марку Борисовичу за предоставленные образцы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petek, H. Real-time observation of adsorbate atom motion above a metal surface/
Petek, H. [et al.]//Science, 2000, 5740, p.1402
2. Праттон М. Введение в физику поверхности./ Праттон М.// «Регулярная и хаотическая динамика», 2000, с.256
3. Оура К. Введение в физику поверхности./ Оура К. и др// М.: Наука, 2006, с. 490
4. Néel L. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation. / Néel L. // J. Phys. Radium, 1954, 15(4), p. 225–239
5. Cerri A. Surface magnetization and hydrogen chemisorption on Gd: A spin polarized photoemission study./ Cerri A [et al.]// Phys. Rev. B., 1983, 27 №10, p. 6526
6. Landau L. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies./Landau L.[et al.]// Pys. Z. Sojet, 1935, Bd.8 №1, p.153-169
7. Хуберт А. Теория доменных стенок в упорядоченных средах./ Хуберт А. // М.: Мир, 1977. с. 308
8. Вонсовский С.В. Магнетизм./ Вонсовский С.В. // М.: Наука, 1971, 1032 с
9. Крылов О.В.Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах./ Крылов О.В. и др// М., Химия, 1981, с.286
- 10.Физическая энциклопедия, М.: Научное изд-во «Большая Российская энциклопедия», Т.3, 1992, с. 80
- 11.Bansmann J. Surface Hysteresis Curves of Fe (110) and Fe (100) Crystals in Ultrahigh Vacuum - Evidence of Adsorbate Influences / Bansmann J. [et al.]//J. Magn. Mater., 1992, 117, p. 38
- 12.Donath M. Influence of Surface Roughness and Chemisorption on Magnetic Hysteresis Curves of a Ni(110)-Surface Observed by Spin-Resolved Inverse Photoemission/ Donath M.[et al.]// Appl. Phys.,1990, A 50, p.49
- 13.Getzlaff M. Iodine on a magnetized iron film - evidence for a magnetic coupling / Getzlaff M. [et al.]//Phys. Lett. A,1993, 182, p. 153
- 14.Toshihiko Y. Spin reorientation transitions of ultrathin Co/Pd(111) films induced by chemisorption: x-ray magnetic circular dichroism study/ Toshihiko Y. [et al.]// Journal of Physics: Condensed Matter, 2003, Vol.15, №5

15. Zubov V.E. Influence of adsorption-desorption processes on dynamics of 180-degree domain wall in iron. / Zubov V.E. [et al.]// J. Magn. Magn. Mater., 1995, p. 140-144
16. Зубов В.Е., Кудаков А.Д., Левшин Н.Л., Пилипенко В.Н., Письма в ЖТФ, т.20 (1994) с.69.
17. Зубов В.Е. Изменение ширины доменов в феррит-гранатовых пленках под влиянием обратимой адсорбции / Зубов В.Е. и др.// Письма в ЖЭТФ, 2011, 94, с. 45-47
18. Zubov V.E. Perpendicular surface magnetic anisotropy in an amorphous ferromagnet induced by adsorption occurring through the mechanism of formation of hydrogen bonds. / Zubov V.E. [et al.]// JETP Letters, 2009, p. 292-296
19. Зубов В.Е. Изменение релаксационной частоты доменной границы в аморфном ферромагнетике при адсорбции молекул метанола. / Зубов В.Е. и др.// Вестник Московского университета, 2004, с. 49-51
20. Зубов В.Е. Влияние обратимой адсорбции метилового спирта на процесс перемагничивания ферромагнетика. / Зубов В.Е. и др.// Журнал технической физики, 2005, с. 134-136
21. Зубов В.Е. Влияние обратимой адсорбции на магнитные свойства феррит-гранатовых пленок. / Зубов В.Е. и др.// ЖЭТФ, 2013, с.885-894
22. Днепроvский А.С. Теоретические основы органической химии. Учебник для вузов/ Днепроvский А.С. и др.// Химия, 1991.
23. Киселев В. Ф. Основы физики поверхности твердого тела, /Киселев В. Ф. и др.// Изд-во Мос- ковского университета. Физический факультет МГУ, 1999.
24. Smith I. The magnetic properties of hematite. / Smith I.// Phys. Rev., 1916, 8, p. 721
25. Matarrese L. M. Magnetic anisotropy of NiF₂ / Matarrese L. M. [et al.]//Phys. Rev., 1954, v.94, p. 1792
26. Боровик-Романов А. С. Магнитные свойства карбонатов кобальта и марганца, / Боровик-Романиов А.С. и др.// ЖЭТФ, 1956, 31, с. 579
27. Дзялошинский И. Е. Термодинамическая теория «слабого» ферромагнетизма антиферромагнетиков / Дзялошинский И. Е. // ЖЭТФ, 1957, 32, с. 1547

28. Yagupov S. $\text{Fe}_x\text{Ga}_{12-x}\text{BO}_3$ single crystals: synthesis and characterization/ Yagupov S. [et al.]// Applied Physics A, 2015, p. 179–185
29. Прокопов А.Р., Селезнев В.Н., Стругацкий М.Б., Усков В.В., Ягунов С.В. Тезисы 2-го Семинара по функциональной электронике. – Красноярск, 1986, С.39.
30. Diehl R. Crystal Structure Refinement of Ferrit Borate, FeBO_3 / Diehl R. // Sol.Stat.Com. 1975, 17, p. 743-745
31. Кадомцева А.М. Магнитные и магнитоупругие свойства монокристалла FeBO_3 / Кадомцева А.М. и др.// ФТТ, 1972, 14, p. 214-217
32. Дорошев В.Д. Базисная магнитная анизотропия слабого ферромагнетика FeBO_3 / Дорошев В.Д. и др.// Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, с. 286
33. Фарздинов М.М. Физика магнитных доменов в антиферромагнетиках и ферритах/ Фарздинов М.М.// Наука, М. 1981
34. Scott G.B. Magnetic domain properties of FeBO_3 / Scott G.B. // J. Phys. D: Appl. Phys., 1974, p.1574
35. Соколов Б.Ю. Влияние неоднородных механических напряжений на доменную структуру бората железа Физика твердого тела / Соколов Б.Ю.// 2005, с. 1644-1650
36. Кузнецов А.М. Адсорбция воды на металлических поверхностях./ Кузнецов А.М.// Боровский образовательный журнал, 2000, с.45-51