

ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ ОРИЕНТАЦИИ И НАПРЯЖЕННОСТИ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС КОРРОЗИИ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗА

А.С. Набоко, аспирант, *С.С. Маклаков, научный сотрудник,
*С.А. Маклаков, старший научный сотрудник, *И.А. Рыжиков, доцент,
Р.Х. Акчурун, профессор, *М.В. Седова, старший научный сотрудник

кафедра Материалов микро-, опто- и наноэлектроники
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Москва, 125412 Россия
e-mail: nas.webwork@gmail.com

Представлены результаты исследования скорости электрохимической коррозии тонких ферромагнитных пленок железа в присутствии внешнего однородного магнитного поля. Показано, что направление внешнего магнитного поля по-разному влияет на характер зависимости скорости коррозии от напряженности магнитного поля.

Ключевые слова: ферромагнитные тонкие пленки, коррозия, влияние магнитного поля, микро-рельеф, доменная структура.

Введение

Ферромагнитные тонкие пленки находят широкое применение для изготовления записывающих головок в современных жестких дисках, в СВЧ-системах, в качестве активных элементов микроиндукторов и микротрансформаторов. Пленки являются активным элементом датчиков магнитного поля и СВЧ-антенн. В последнее время эти объекты также представляют интерес в качестве радиопоглощающего материала.

К ферромагнитным тонким пленкам предъявляются строгие требования по качеству и магнитным характеристикам, среди которых: заданная коэрцитивная сила, малое поле перемагничивания, высокая магнитная проницаемость при высоких частотах, термическая стабильность магнитных свойств, низкие потери, высокая намагниченность насыщения, одноосная анизотропия. На длительную стабильность этих характеристик оказывает значительное влияние стойкость ферромагнитных пленок к коррозии в присутствии магнитных полей до 1000 Э. Вследствие коррозии полезные свойства магнитомягких пленок ухудшаются. Отсюда большое значение имеет изучение коррозии таких объектов и поиск способов ее ингибирования.

Проблемой коррозии ферромагнитных материалов в присутствии внешнего магнитного поля занимались многие исследователи. Так, обнаружено, что при травлении стальных шариков в кислой среде в присутствии внешнего магнитного поля на поверхности образца присутствуют области с разной скоростью коррозии [1]. При обработке тонких ферромагнитных пленок железа раствором уксусной кислоты в присутствии внешнего магнитного поля на поверхности формируется микро-рельеф, форма которого зависит от ориентации внешнего

магнитного поля [2]. Причиной возникновения рельефа на поверхности ферромагнитных образцов является различие скоростей коррозии смежных областей. Измерить скорость коррозии в локальных областях можно, определяя среднюю скорость коррозии по поверхности образца и анализируя изменение формы микро-рельефа при различной ориентации и напряженности внешнего магнитного поля.

Цель настоящей работы – установление влияния ориентации и напряженности внешнего магнитного поля на скорость коррозии ферромагнитных тонких пленок железа.

Экспериментальная часть

Исследования скорости электрохимической коррозии проводили методом кулонометрии в потенциостатическом режиме. Стенд по контролю скорости коррозии включал три основных блока: двухэлектродную электролитическую ячейку, потенциостат и электромагнит. Рабочий электрод ячейки – это исследуемый образец ферромагнитной тонкой пленки, нанесенной методом магнетронного распыления в вакууме [3]. В работе использовали пленки железа толщиной 150 нм, нанесенные на подложки двух типов: жесткую стеклянную и гибкую – из полиэтилентерефталата толщиной $h = 12$ мкм. Контакт пленки с внешней электрической цепью обеспечивался с помощью проводящего зажима. В качестве вспомогательного электрода служила платина. Оба электрода включены в электрическую цепь с внешним блоком питания Б5-47. Электромагнит обеспечивал магнитное поле высокой однородности в диапазоне от 0 до 1500 Э, которая достигалась за счет использования концентраторов напряженности магнитного поля, выполненных из магнитомягкого материала. Исследования скорости коррозии проводили в 0.1 М растворе уксусной кислоты (рН 2.4).

Контроль скорости коррозии осуществляли путем регистрации тока, проходящего через ячейку в течение всего времени травления, после чего строили зависимость плотности тока от времени. Окончание процесса растворения определяли по резкому снижению плотности тока. Суммарный заряд (Q) всего процесса [Кл] определяли интегрированием полученных кривых. Скорость коррозии железа рассчитывали по формуле:

$$V = \left[\frac{Q_{\text{yd}}}{nq_e} Ar(\text{Fe})k \right] / t,$$

где Q_{yd} [Кл] – удельный заряд полного травления, n – число отданных в полуреакции окисления железа электронов, q_e [Кл] – заряд электрона, $Ar(\text{Fe})$ – относительная атомная масса железа, k – коэффициент пропорциональности, t [с] – время полного травления пленки. При проведении эксперимента использовали разницу потенциалов между рабочим и вспомогательным электродом $\Delta U = 3.0 \pm 0.1$ В. Количество электронов n принимали равным 3 (реакция $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), поскольку использованное напряжение заведомо превышает потенциал перепассивации для железа.

Скорость коррозии определяли для каждого значения напряженности магнитного поля от 0 до 1000 Э с шагом 100 Э в полях, перпендикулярном и параллельном плоскости пленки. Затем строили зависимости скорости травления от напряженности внешнего магнитного поля для двух разных направлений магнитного поля: параллельного и перпендикулярного.

Результаты и их обсуждение

Нами установлено, что для пленок, нанесенных на стеклянную подложку, скорость коррозии в параллельном магнитном поле практически не меняется с ростом напряженности внешнего магнитного поля (рис. 1а). В перпендикулярном поле, напротив, с ростом напряженности внешнего магнитного поля скорость коррозии монотонно возрастает (рис. 1б).

В диапазоне напряженности 200–400 Э наблюдается нарушение монотонности полученной зависимости. Это явление, вероятно, связано с процессами, происходящими в ферромагнетике при достижении магнитного насыщения. Среди таких процессов важное место занимает изменение механических напряжений в объеме пленки.

Зависимости скорости коррозии от магнитного поля для лавсановой подложки аналогичны (рис. 2). Разница заключается в отсутствии участка нарушения монотонности в диапазоне 200–300 Э для пленок на гибкой подложке, а также в более высокой скорости коррозии во всем диапазоне напряженности для пленок на жесткой подложке. Возможно, это

связано с тем, что перераспределение механических напряжений в объеме ферромагнетика при достижении состояния насыщения для полимерной подложки происходит иначе. В пленке железа на стекле осложнена релаксация напряжений решетки в подложку, и она в целом более напряжена.

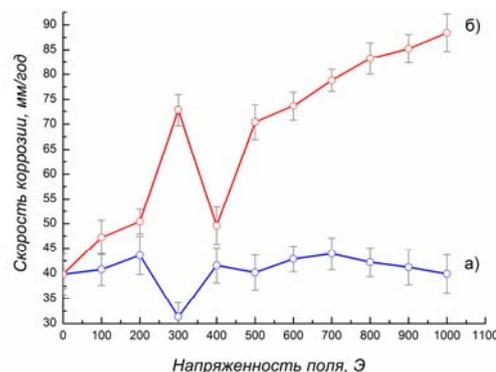


Рис. 1. Зависимость скорости травления пленок железа на стеклянной подложке от напряженности внешнего магнитного поля: а) линии магнитной индукции поля ориентированы параллельно плоскости пленки; б) линии магнитной индукции поля ориентированы перпендикулярно плоскости пленки.

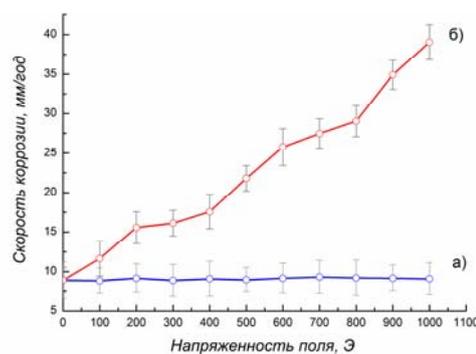


Рис. 2. Зависимость скорости травления пленок железа на лавсановой подложке от напряженности внешнего магнитного поля:

а) параллельного, б) перпендикулярного.

Причины различия характера зависимости скорости коррозии для разных ориентаций магнитного поля, вероятно, обусловлены действием, по крайней мере, двух процессов. Первый процесс протекает в приповерхностной области раствора и связан с диффузией парамагнитных продуктов реакции и реагентов под действием внешнего магнитного поля. Он также способствует формированию микрорельефа из слабо-растворимых продуктов на поверхности пленки в процессе травления. Второй процесс связан с неравномерным распределением свободной поверхностной энергии по площади пленки, вызванной локальными напряжениями кристаллической решетки в области доменных границ.

Изменение ориентации внешнего магнитного поля повышает площадь активных участков поверхности, в которых облегчена коррозия. Это наблюдается для ориентации поля перпендикулярного плоскости пленки и увеличивает скорость коррозии пленки в целом. В то же время вблизи поверхности пленки происходит вынужденная диффузия парамагнитных продуктов реакции, которая определяется сочетанием собственного поля рассеяния пленки и налагаемого внешнего поля.

Объяснить характер кривых, представленных на рис. 1 и 2, можно, анализируя микрорельеф, формирующейся в перпендикулярном и параллельном магнитных полях. Как было обнаружено в работе [1], микрорельеф, полученный на поверхности ферромагнитных пленок железа после их обработки в уксусной

кислоте, отражает доменную структуру этой пленки на момент обработки. Форма элементов микрорельефа стремится повторить конфигурацию доменов. Так, в результате обработки в параллельном магнитном поле на поверхности пленки формируются элементы, имеющие вытяженный в направлении действия поля характер. При этом плотность границ этих элементов к общей площади пленки не высока. В случае обработки в перпендикулярном магнитном поле форма элементов микрорельефа претерпевает ряд изменений, в результате чего вытяженные области дробятся на более мелкие, имеющие круглую форму (рис. 3). В результате такой перестройки общий периметр фигур микрорельефа увеличивается в несколько раз по сравнению с параллельным полем.

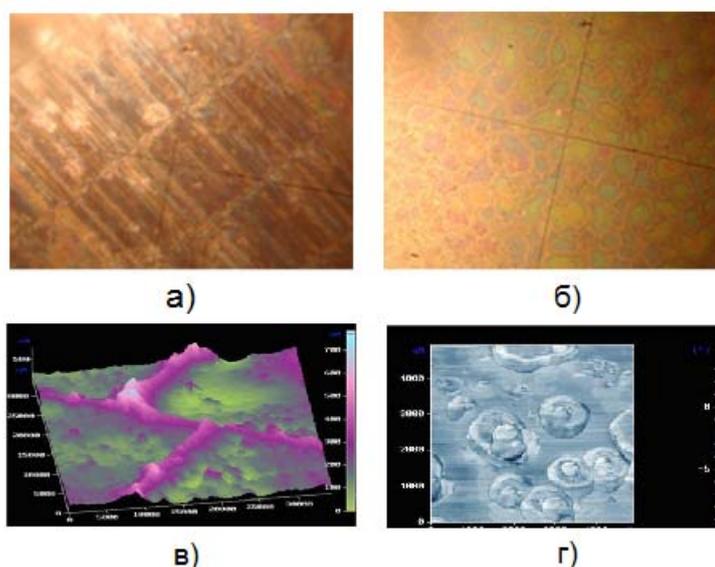


Рис. 3. Фотография микрорельефа на поверхности железной пленки: а) параллельное магнитное поле, оптический микроскоп; б) перпендикулярное поле, оптический микроскоп; в) параллельное магнитное поле, атомно-силовой микроскоп; г) перпендикулярное магнитное поле, атомно-силовой микроскоп.

Профиль рельефа представляет собой выступ высотой 35 нм, сформированный малорастворимыми продуктами (рис. 4).

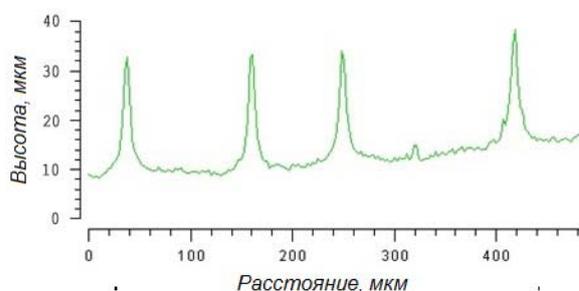


Рис. 4. Профиль микрорельефа, полученный при помощи интерференционного топографа Zygo NewView 7300.

Окислению подвергается вся поверхность пленки, но реакции проходят более интенсивно на границе доменов. При действии перпендикулярного магнитного поля перестройка до-

менной структуры происходит в сторону преобладания цилиндрических доменов, имеющих протяженность вдоль действия поля (вдоль нормали к пленке) и слабо развитую площадь в плоскости пленки [4]. Таким образом, с увеличением напряженности параллельного магнитного поля происходит перестройка доменной структуры, практически не увеличивающая суммарный периметр доменных границ, а, следовательно, и областей интенсивного протекания реакций окисления. В случае же увеличения напряженности перпендикулярного магнитного поля происходит не разрастание доменов, а, напротив, дробление на более мелкие области, принимающие округлую форму. С увеличением напряженности внешнего магнитного поля плотность таких цилиндрических доменов увеличивается и суммарный периметр их границ – областей интенсивного протекания реакций окисления – растет.

Заключение

Показано, что скорость химической коррозии ферромагнитных пленок железа в магнитном поле зависит от направления и величины внешнего магнитного поля. Указанные факторы оказывают непосредственное влияние на доменную структуру ферромагнитной пленки, ключевые элементы которой, в свою очередь, влияют на скорость окисления. Во внутренних областях доменов скорость окисления относительно невелика, в то время как у границ доменов окисление происходит гораздо быстрее, что и объясняет формирование

выступов на поверхности пленки. Под действием внешнего магнитного поля эти границы изменяют свою форму таким образом, что в случае перпендикулярного магнитного поля они стремятся сформировать рельеф, состоящий из замкнутых областей малой площади, близких по форме к окружностям, а в случае действия параллельного магнитного поля – сохраняют лентообразную конфигурацию, направленную вдоль действия внешнего магнитного поля.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №13-08-12112 ОФИ_М и №14-02-31427 МОЛ_А.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Агапонова А.В., Быков И.В., Маклаков С.А., Маклаков С.С., Пухов А.А., Рыжиков И.А., Седова М.В., Шалыгина Е.Е., Якубов И.Т. Визуализация доменной структуры ферромагнитных пленок с использованием магнетохимического эффекта // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 5. С. 951–955.
2. Pchenko M.Yu., Gorobets O.Yu., Bondar I.A., Gaponov A.M. Influence of external magnetic field on the etching of a steel ball in an aqueous solution of nitric acid // J. Magnetism & Magnetic Materials. 2010. № 322. P. 2075–2080.
3. Майссел Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок : справочник в 2-х т. – М.: Сов. Радио, 1977. Т. 1. 664 с.
4. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1971. 1032 с.

THE INFLUENCE OF THE ORIENTATION AND STRENGTH OF THE EXTERNAL MAGNETIC FIELD ON THE CORROSION PROCESS OF FERROMAGNETIC THIN FILMS OF IRON

A.S. Naboko[@], *S.S. Maklakov, *S.A. Maklakov, *I.A. Ryzhikov, R.H. Akchurin, *M.V. Sedova

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia
Institute of Theoretical and Applied Electromagnetics RAS, Moscow, 125412 Russia

[@]Corresponding author e-mail: nas.webwork@gmail.com

The results of a study on the rate of galvanic corrosion of thin ferromagnetic iron films in an external uniform magnetic field are presented. It is shown that the direction of the external magnetic field has different influence on the corrosion rate in the presence of a magnetic field. The shape of the micro-relief surface iron film subjected to a short-term treatment with a solution of acetic acid was studied. The relief is formed on the surface due to the heterogeneity of the corrosion rate on the surface of the film. Areas of high corrosion rates correspond to areas of the domain boundaries of the ferromagnetic film. When the orientation of the external magnetic field is changed, the domain structure changes, which is reflected in the change of the average rate of corrosion.

Key words: *ferromagnetic thin films, corrosion, magnetic field effect, domain structure.*