08,05

Исследование структурных и гистерезисных свойств окисленных пленок пермаллоя

© И.В. Блинов, Ю.В. Корх, Т.В. Кузнецова, Д.И. Девятериков, И.К. Максимова, Р.М. Фалахутдинов, А.Ю. Истомина

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: blinoviv@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 февраля 2025 г.
В окончательной редакции 5 марта 2025 г.
Принята к публикации 6 марта 2025 г.

В работе представлены результаты исследования структурных и гистерезисных свойств пленок пермаллоя. Исследована кинетика формирования оксидов на поверхности пленок при различных условиях окисления. Получены новые экспериментальные данные о структуре и магнитных свойствах синтезированных соединений. В пленках пермаллоя, окисленных на воздухе, установлено, что по мере роста температуры термомагнитной обработки в образцах формируются преимущественно оксиды $NiFe_2O_4$ и аморфные оксигидроксидные группы железа. При дальнейшем повышении температуры отжига формирующиеся оксиды на поверхности пленок пермаллоя являются оксидами железа (преимущественно α-Fe_2O_3). Определены закономерности изменения гистерезисных свойств при варьировании температуры отжига. Установлены условия формирования обменного сдвига петли гистерезиса в окисленных пленках пермаллоя.

Ключевые слова: пермаллой, однонаправленная анизотропия, оксиды, термомагнитная обработка.

DOI: 10.61011/FTT.2025.03.60268.41-25

1. Введение

Современные магнитные наноматериалы, состоящие из ультратонких слоев ферромагнитных (ФМ) и антиферромагнитных (АФ) или ФИ(ферримагнитных) материалов привлекают большое внимание исследователей. Так, например, в таких слоистых структурах в ФМ слое, связанном с АФ слоем, в результате обменного взаимодействия на интерфейсе ФМ/АФ формируется однонаправленная магнитная анизотропия. Петля магнитного гистерезиса такой структуры имеет более высокую коэрцитивную силу (H_c) и оказывается смещенной по оси магнитного поля на величину поля обменного смешения (H_{ex}). Эффект однонаправленной анизотропии является основой для практических применений, прежде всего, в устройствах хранения информации, например, таких как магниторезистивная оперативная память и спиновые клапаны. В этих системах эффект обменного смещения имеет решающее значение, поскольку он обеспечивает устойчивое однородное намагниченное состояние [1–4]. Однако, для успешного практического применения слоистых структур с обменным смещением необходимо изучить зависимость структурных и магнитных свойств структур от характера и эффективности межслойной связи, которая в свою очередь определяется структурно-химическим состоянием слоев и межслойных границ.

В частности, в пленках пермаллоя $Ni_{80}Fe_{20}$ являющимися основой для приготовления различных функциональных магниторезистивных сред [1,5], ранее было показано, что в зависимости от условий приготовления, условий окисления и режимов отжига в пленках пермаллоя формируются АФ и ФИ оксиды железа разной валентности (Fe_2O_3, Fe_3O_4), а так возможно образование АФ и ФИ оксидов никеля (NiO, $NiFe_2O_4$), кроме того при окислении на воздухе дополнительно образуются гидроокиси Ni [6–10]. Таким образом в системах пермаллой-оксид возможно реализовать эффект обменного смещения. Один из известных способов формирования обменной связи АФ/ФМ в слоистых пленочных системах — это отжиг в магнитном поле.

Настоящая работа посвящена исследованию структурных и магнитных свойств в окисленных пленках пермаллоя при различных режимах термомагнитной обработки.

2. Эксперимент

Наноструктурные пленки $Ni_{80}Fe_{20}$ были приготовлены с помощью магнетронного напыления на напылительной системе MPS-4000-C6 Ulvac на подложки из монокристаллического сапфира $(10\bar{1}2)$ Al_2O_3. В качестве буферного и защитного слоя использован Ta толщиной 5 nm.

Были приготовлены следующие образцы:

1. Al_2O_3/Ta(5)/$Ni_{80}Fe_{20}$(20)/Ta(5);

2. Al_2O_3/Ta(5)/$Ni_{80}Fe_{20}$(20) далее выдержка в камере магнетрона при давлении кислорода 10 Pa в течение 30 min. После — напыление слоя Ta(5) для защиты от окисления.

3. Al_2O_3/Ta(5)/$Ni_{80}Fe_{20}$(20) — эти образцы не закрыты защитным слоем тантала.

Здесь и далее по тексту цифры в скобках обозначают толщины слоев в nm.

Структурные исследования проводились с помощью рентгеновского дифрактометра PANalytical Empyrean в излучении CoK_α.

Для получения топографии поверхности и магнитной микроструктуры использовался сканирующий зондовый микроскоп Solver Next, обработка полученных изображений рельефа поверхности выполнялась в программе Image Analysis. Исследования были выполнены при комнатной температуре и влажности 25–30%, использовались кремниевые зонды с магнитным покрытием из CoCr с характерным радиусом кривизны острия менее 30 nm и резонансной частотой кантилевера 75 kHz. Магнитносиловые изображения получены в бесконтактном режиме с использованием двухпроходной методики, позволяющей визуализировать неоднородность магнитных сил, действующих на зонд с поверхности образца, без артефактов, вызванных топографией образца. Во время второго прохода в каждой точке сканирования кантилевер поднимался на расстояние $d_z = 200$ nm от поверхности образца. Дальнодействующие магнитные силы вносят вклад в изменение фазы колебаний кантилевера на втором проходе и формируют распределение z-компоненты градиента магнитной силы по поверхности образца.

Для исследования кинетики формирования оксидов в образцах была использована рамановская спектроскопия. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измерялись с помощью конфокального рамановского микроскопа Confotec MR200 (SOL Instruments) с лазерным возбуждением на длине волны 532 nm. Мощность лазера, падающего на поверхность образца, составляла 76 mW. Время накопления сигнала составляло 30–40 s, количество усреднений 5. Использовался объектив 40× (Olympus) с числовой апертурой 0.75. Диаметр конфокального отверстия составлял 100 mm. Для регистрации спектров использовали дифракционную решетку 1200/600 линий и электрически охлаждаемый детектор с зарядовой связью.

Термомагнитная обработка образцов группы 2 выполнялась в установке оригинальной конструкции при давлении 10–4 Pa в постоянном магнитном поле напряженностью 2 kOe, приложенном в плоскости образца в интервале температур 150–550 °C в течение 30 min. В этой же установке проводилось окисление образцов группы 3 в интервале температур 150–300 °C при атмосферном давлении. Время термомагнитной обработки составляло 1 h.

Исследование гистерезисных свойств пленок было выполнено на автоматизированном вибрационном магнитометре АВМ-1 в автоматическом режиме при комнатной температуре. Коэрцитивная сила H_c и поле смещения H_{ex} определялись из петель гистерезиса как половина ширины петли и сдвиг центра петли гистерезиса относительно нуля по оси магнитного поля. Направление магнитного поля при измерении совпадало с направлением магнитного поля, приложенного при термомагнитной обработке.

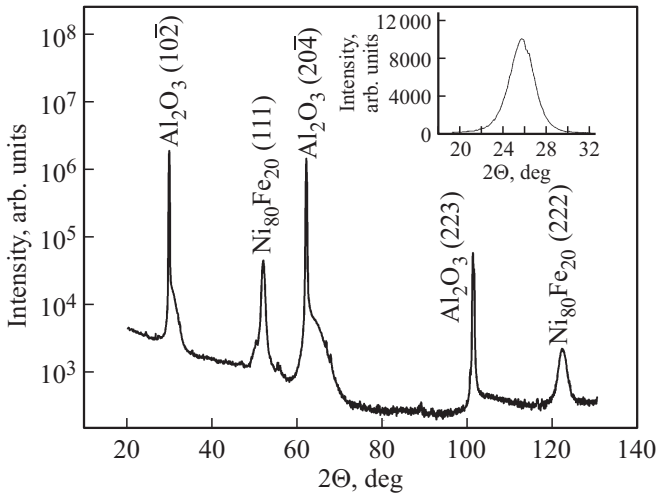


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца Al_2O_3/Ta(5)/$Ni_{80}Fe_{20}$(20)/Ta(5) На вставке представлена кривая качания, измеренная на дифракционной линии (111) $Ni_{80}Fe_{20}$.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показана рентгеновская дифрактограмма образца 1 Al_2O_3/Ta(5)/$Ni_{80}Fe_{20}$(20)/Ta(5). На дифрактограмме кроме рефлексов от подложки Al_2O_3, присутствуют только один интенсивный рефлекс (111) от ГЦК — решетки $Ni_{80}Fe_{20}$, свидетельствующий о кристаллической текстуре слоя пермаллоя типа ⟨111⟩. Параметр ГЦК решетки $Ni_{80}Fe_{20}$ $a = 0.355$ nm соответствует пермаллою [11]. Размер кристаллитов, определенный из формулы Шеррера [12], составляет приблизительно 20 nm.

Для оценки степени совершенства текстуры ⟨111⟩ использовался метод кривых качания. На вставке рис. 1 показана кривая качания, полученная при фиксировании угла 2θ на значении, соответствующем рефлексу (111) $Ni_{80}Fe_{20}$, и изменении угла падения первичного пучка ω. Форма кривой качания соответствует аксиальной текстуре ⟨111⟩. Параметр γ, определенный из кривой качания, как ширина на полувысоте и характеризующий совершенство текстуры или угол разориентации осей [111] кристаллитов от оси текстуры, составляет 2.9°, что соответствует высокосовершенной текстуре ⟨111⟩, сформированной в исследуемых образцах.

Известно, что состояние поверхности нанокристаллических пленок оказывает значительное влияние на их гистерезисные свойства [13]. Неоднородность рельефа в слоистых поликристаллических плёнках может быть обусловлена размером отдельных кристаллитов, а также состоянием поверхности подложки или нижележащих

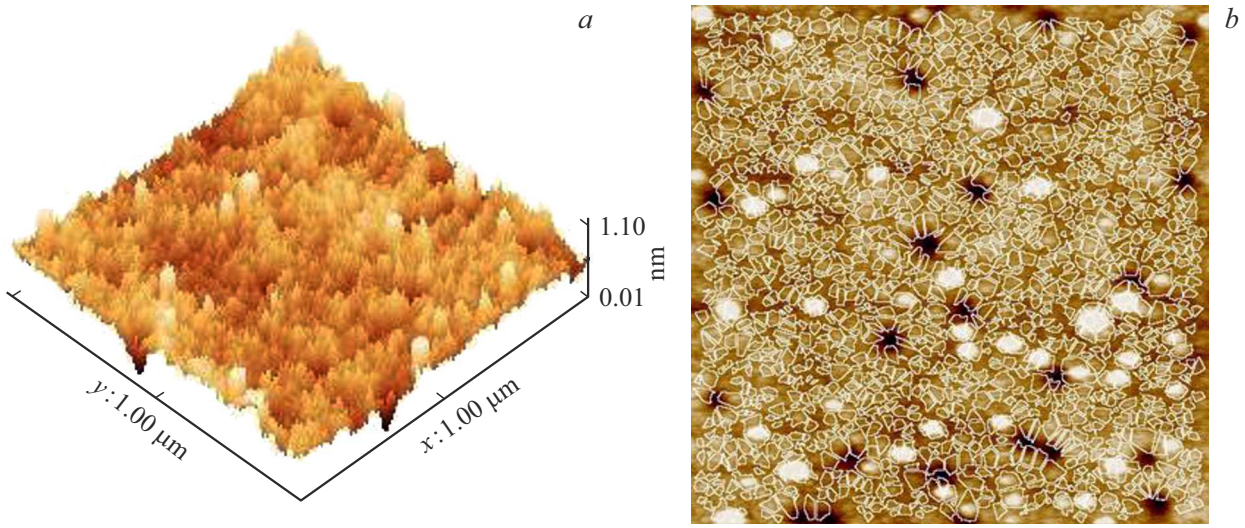


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности образца $Al_2O_3/Ta(5)/Ni_{80}Fe_{20}(20)/Ta(5)$: ($a$) — исходное состояние; (b) — обработка в программе Image Analysis. Размер области сканирования $1 \times 1\,\mu$m.

слоёв. Из-за небольшой толщины защитного слоя тантала можно утверждать, что он повторяет рельеф расположенного под ним слоя пермаллоя, и таким образом в пленках с помощью АСМ возможно получение косвенной информации о их микроструктуре. В качестве оценки состояния поверхности использовано количественное описание рельефа поверхности — среднеквадратичная шероховатость поверхности R_q.

На рис. 2 показано изображение поверхности образца 1 и приведен пример обработки поверхности для определения среднего размера кристаллитов. Образцы характеризуются низкой среднеквадратичной шероховатостью поверхности $R_q = 0.25$ nm, средний размер зерен составляет 20.8 nm, что согласуется с данными, определенных из рентгенографических измерений.

Исследование магнитных свойств образца 1 показало, что намагниченность насыщения M_s составляет 86 emu/g, а коэрцитивная сила $H_c = 1.5$ Oe. Полученные значения типичны для пленок пермаллоя, полученных магнетронным напылением [14].

Для формирования оксидного слоя на поверхности пермаллоя использовался метод, авторы которого успешно применили его для системы Fe/FeO [15]. Он заключается в формировании окисленного слоя на поверхности пленки, путем выдержки в камере напыления магнетронной установки в газовой смеси при определенных условиях. Авторами показано, что при этом на поверхности пленки Fe формируется слой FeO толщиной около 2 nm. Подобный способ был использован в работе для окисления многослойных пленок $Ni_{95}Fe_5$/NiFeO [6]. В структурах группы 2 после нанесения слоев тантала и пермаллоя, в камеру напыления магнетронной установки напускался рабочий газ — кислород и после выдержки и последующей откачки был напылен слой Ta для защиты слоистой структуры от окисления.

Исследование магнитных свойств образцов группы 2 показало, что намагниченность насыщения ($M_s = 79$ emu/g) незначительно уменьшилась по сравнению с M_s образца 1, при этом коэрцитивная сила не изменилась $H_c = 1.5$ Oe. Полученные данные могут косвенно свидетельствовать о об уменьшении объемной доли пермаллоя в окисленных образцах из-за окисления его поверхности, и по-видимому, толщина оксидного слоя не превышает 2 nm [6,8]. Исследования топографии поверхности пленок (средний размер зерен 20.4 nm, $R_q = 0.23$ nm) дали схожие результаты по сравнению с образцами группы 1. По данным рентгеновской дифракции на дифрактограмме, какие-либо дополнительные рефлексы, кроме рефлекса (111) от ГЦК-решетки $Ni_{80}Fe_{20}$ отсутствуют, что вероятно обусловлено рентгеноаморфным состоянием образовавшихся оксидов.

Для подтверждения формирования оксидов была использована рамановская спектроскопия. Поскольку сфокусированный лазерный пучок в методе рамановской спектроскопии частично может проникать под поверхность детектирования через тонкий защитный слой Ta, то оказалось возможным получение информации о наличии колебаний оксидов пленки $Ni_{80}Fe_{20}$. На поверхности исследуемых образцов были детектированы пики комбинационного рассеяния света, соответствующие колебаниям следующих основных фаз: α-Fe_2O_3, Fe_3O_4, $NiFe_2O_4$. На рис. 3 приведены спектры комбинационного рассеяния света исследуемых групп образцов 1, 2, 3 после напыления.

В образцах группы 1 $Al_2O_3/Ta(5)/Ni_{80}Fe_{20}(20)/Ta(5)$ (спектр a на рис. 3) выраженных рамановских пиков не обнаружено, что указывает на отсутствие оксидных фаз на поверхности пленки пермаллоя. В свою очередь, на поверхности образца группы 2 (спектр b на рис. 3) возникают рамановские пики, наиболее интенсивными

из которых являются пики колебаний на частотах 557 и 678 cm^{-1}, соответствующие фазе $NiFe_2O_4$ [16,17] и подтверждающие окисление поверхности пермаллоя. Также обнаружены пики колебаний фаз α-Fe_2O_3, Fe_3O_4, обусловленные взаимодействием атомов железа (одного из компонентов пленки $Ni_{80}Fe_{20}$) с кислородом и образованием оксидов железа разной валентности [18]. Колебаний фаз оксигидроксидов FeOOH не обнаружено. Таким образом можно утверждать, что на поверхности слоя $Ni_{80}Fe_{20}$ при окислении в камере магнетрона в атмосфере особо чистого кислорода образуются оксиды α-Fe_2O_3, Fe_3O_4, $NiFe_2O_4$, с преобладанием $NiFe_2O_4$. Поскольку тип магнитного упорядочения сформированных оксидов отличается от ФМ (α-Fe_2O_3-антиферромагнетик, а Fe_3O_4, $NiFe_2O_4$ — являются ферримагнетиками, то в образцах группы 2 можно ожидать формирования однонаправленной анизотропии при отжиге образцов в магнитном поле. Для этого была проведена термомагнитная обработка структур в интервале температур от 100 до 550 °C в течение 30 min.

В результате были получены петли магнитного гистерезиса и определены температурные зависимости гистерезисных свойств. Оказалось, что при повышении температуры отжига коэрцитивная сила изменяется незначительно, и смещение петли магнитного гистерезиса, свидетельствующее о наличии обменной связи на интерфейсе, отсутствует. Наличие обменной связи с АФ привело бы к появлению смещенной петли гистерезиса и/или увеличению коэрцитивной силы ферромагнитного слоя. Небольшой рост H_c до 10 Oe, при температуре отжига 550 °C, по-видимому, обусловлен изменениями в микроструктуре пленки [19,20]. Так же при повышении температуры отжига отношение $\Delta M_s/M_s^0$ ($\Delta M_s = M_s - M_s^0$, M_s — намагниченность насыщения образца после термомагнитной обработки, M_s^0 — намагниченность насыщения исходного образца) не изменяется, показывая, что объемная доля пермаллоя при отжиге остается неизменной, таким образом взаимная диффузия на интерфейсе пермаллой-оксид исключается. Отсутствие смещения петли гистерезиса может быть связано с малой толщиной оксидного слоя. Согласно модели Майкледжона и Бина [5] обменный сдвиг петли гистерезиса возникает при выполнении условия $K_{AF} \cdot t_{AF} \rangle J_{ex}$, где K_{AF} — константа анизотропии АФ, t_{AF} — толщина АФ, J_{ex} — поверхностная плотность энергии обменного взаимодействия. Если это условие не выполняется, то сдвиг петли не будет, но будет возрастать коэрцитивная сила. Однако, увеличения H_c так же не происходит. Вероятной причиной такого эффекта является неупорядоченное магнитное состояние образовавшихся оксидов и поэтому они не вносят вклад в рост H_c.

Характер изменения структурных и магнитных свойств значительно изменяется в образцах группы 3 $Al_2O_3/Ta(5)/Ni_{80}Fe_{20}(20)$ при окислении поверхности пермаллоя на воздухе и последующей термообработки. Спектр КРС образца 3 качественно похож на спектр

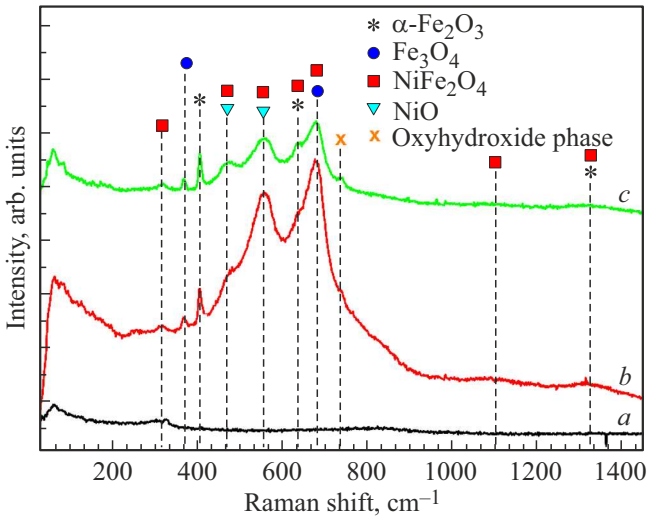


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света образцов $Al_2O_3/Ta(5)/Ni_{80}Fe_{20}(20)$: *a*) группа 1, *b*) группа 2, *c*) группа 3.

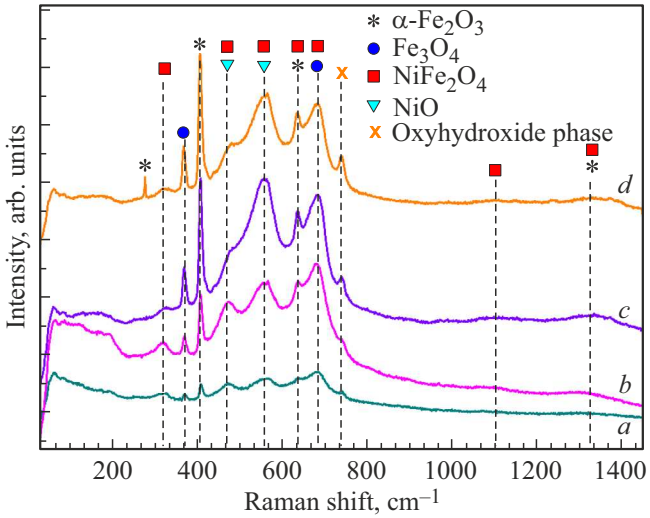


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света пленок $Al_2O_3/Ta(5)/Ni_{80}Fe_{20}(20)$ после термообработки: *a*) 200 °C, *b*) 250 °C, *c*) 280 °C, *d*) 300 °C — 60 min.

образца группы 2 (рис. 3, спектры *b* и *c*), однако пики колебаний на частотах 558 и 680 cm^{-1} фазы $NiFe_2O_4$ менее интенсивные и более широкие по сравнению с пиками $NiFe_2O_4$ в образце 2, что свидетельствует о меньшей концентрации оксидов $NiFe_2O_4$ на поверхности пленки пермаллоя при естественном окислении на воздухе. Так же детектированы пики колебаний фаз α-Fe_2O_3, Fe_3O_4, связанные с взаимодействием атомов железа пленки пермаллоя с воздухом. Кроме того, возникает дополнительный пик на частоте 739 cm^{-1}, обусловленный колебаниями аморфных оксигидроксидных групп железа [21].

На рис. 4 показаны рамановские спектры образца 3 после отжига при температурах 200 °C, 250 °C,

280 °C, 300 °C — 60 min. Так, после отжига при температуре (T_a) = 200 °C спектр КРС (рис. 4, спектр *a*) схож со спектром пленки после напыления (рис. 3, спектр *c*): наиболее интенсивным является пик на частоте 680 cm^{-1} фазы $NiFe_2O_4$, так же присутствует пик оксигидроксидов. Однако, интенсивность пика, обусловленная колебанием фазы $NiFe_2O_4$ на частоте 324 cm^{-1} становится выше, что явно указывает на рост концентрации данного оксида при отжиге.

При дальнейшем повышении T_a вид рамановских спектров существенно изменяется. Происходят изменения в положении и высоте пиков, что однозначно указывает на различия в структуре и составе пленок при повышении температуры термообработки (спектры *b, c, d* на рис. 4). Так, при $T_a = 250$ °C наиболее интенсивным пиком еще является пик на частоте 680 cm^{-1}, соответствующий фазе $NiFe_2O_4$, но в то же время существенно увеличиваются интенсивности пиков оксидов Fe_3O_4 и α-Fe_2O_3 (370 и 408 cm^{-1}), что свидетельствует о росте концентрации оксидов железа разной валентности. Пик оксигидроксидов на частоте 740 cm^{-1} выражен слабо. Рамановский спектр пленки после термообработки при $T_a = 280$ °C характеризуется резким ростом интенсивности пиков Fe_3O_4 и α-Fe_2O_3 на частотах 370 и 408 cm^{-1}, а также увеличением интенсивности колебаний оксидногидроксидных фаз на частоте 740 cm^{-1}, что указывает на рост оксидных фаз железа при увеличении температуры отжига. Наибольшую интенсивность имеют пики колебаний α-Fe_2O_3 (407 cm^{-1}) и колебания группы NiO [22,23] в фазе $NiFe_2O_4$ (559 cm^{-1}), что указывает на формирование оксидов железа и никеля (отдельных компонент пленки $Ni_{80}Fe_{20}$). Для пленки, отожженной при $T_a = 300$ °C, наибольшую интенсивность имеет пик α-Fe_2O_3 на частоте 407 cm^{-1}, также возникает дополнительный пик α-Fe_2O_3 на частоте 277 cm^{-1}. Существенно увеличивается и сужается пик колебаний оксигидридных групп на частоте 740 cm^{-1}. При этом пики на частотах 553 и 682 cm^{-1}, соответствующие оксиду $NiFe_2O_4$, при $T_a = 300$ °C уширяются по сравнению с образцом при $T_a = 280$ °C, что говорит о меньшей степени кристалличности и наличии деформации фазы $NiFe_2O_4$ при росте температуры отжига. Расщепление пика на частоте 553 cm^{-1} является интересной находкой, связанной с искажением колебаний при различной длине связей атомов Fe-O и Ni-O в составе структуры $NiFe_2O_4$ [24]. Рост интенсивности и сужение пиков, соответствующих фазе α-Fe_2O_3, при $T_a = 300$ °C указывает на рост концентрации данной фазы на поверхности образца. Таким образом, по данным рамановской спектроскопии установлено, что по мере роста температуры отжига до 250 °C в образцах формируются преимущественно оксиды $NiFe_2O_4$. При дальнейшем повышении температуры отжига до 300 °C формирующиеся оксиды на поверхности пленок $Ni_{80}Fe_{20}$ являются оксидами железа (преимущественно α-Fe_2O_3). Преимущественное образование Fe_2O_3 по сравнению с $NiFe_2O_4$ и NiO может быть обусловлено более высокой энтальпией образования Fe_2O_3 (1.84 eV/atom) по сравнению с $NiFe_2O_4$ (1.37 eV/atom) и NiO (1.01 eV/atom).

На рис. 5 представлены АСМ изображения поверхности и приведены значения R_q образцов группы 3 до и после термомагнитной обработки T_a = 150, 200, 250, 280, 300 °C — 60 min.

С увеличением температуры термообработки структура поверхности претерпевает значительные изменения: поверхность пленки становится более шероховатой, на ней образуются и укрупняются кластеры, предположительно являющиеся оксидными фазами. Для образца, отожженного при $T_a = 200$ °C размер таких кластеров не превышает 100–200 nm, в то время как для образца при $T_a = 280$ °C характерны более высокие столбчатые кластеры с размером основания около 400 nm с цилиндрическими иглообразными наростами сверху. При повышении температуры отжига до 300 °C рельеф поверхности представляет собой упорядоченно расположенные „цветочноподобные“ фазы, ориентированные вдоль магнитного поля, приложенного при отжиге. Поверхность образца структурирована и характеризуется наибольшей $R_q = 5.5$ nm. Согласно [25–27] такие сформированные упорядоченные и ориентированные „цветочноподобные“ фазы, являются оксидом железа α-Fe_2O_3. Таким образом, результаты атомно-силовой микроскопии подтверждают результаты рамановской спектроскопии, что при увеличении температуры отжига в образцах в основном формируются кластеры оксидов железа α-Fe_2O_3.

Методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ) визуализирована магнитная микроструктура пленок. На рис. 6 приведены магнитно-силовые изображения пленок до и после термомагнитной обработки. Контраст в МСМ-изображениях связан с распределением локальной намагниченности в образце. Более светлые участки соответствуют областям с большей намагниченностью.

До отжига образцы характеризуются неоднородной магнитной структурой типа слабо контрастных полос, (рис. 6, *a*) — характерных для данного материала [28,29]. Ширина полос составляет около $0.7 - 0.8\,\mu$m. После $T_a = 150$ °C (рис. 6, *b*) полосовая магнитная структура сохраняется, но магнитные неоднородности становятся менее контрастны на МСМ-изображении. При дальнейшем увеличении T_a (рис. 6, *c, d, e, f*) магнитно-силовые изображения приобретают вид известный как „магнитная рябь“ [29]. Такой тип магнитной структуры на магнитно-силовых изображениях обусловлен конкуренцией нерегулярных магнитных анизотропий, которые способствуют неоднородной намагниченности [30,31]. Для пленки, отожжённой при $T_a = 200$ °C характерна более крупномасштабная магнитная „рябь“, а для образца после $T_a = 250$ °C появляются более мелкие темные области, резко отличающиеся по контрасту от поверхности, что свидетельствует о формировании магнитной фазы с более низкой намагниченностью. Предположительно темные области на МСМ-изображениях соответствуют оксидным фазам. Дальнейшее повышение

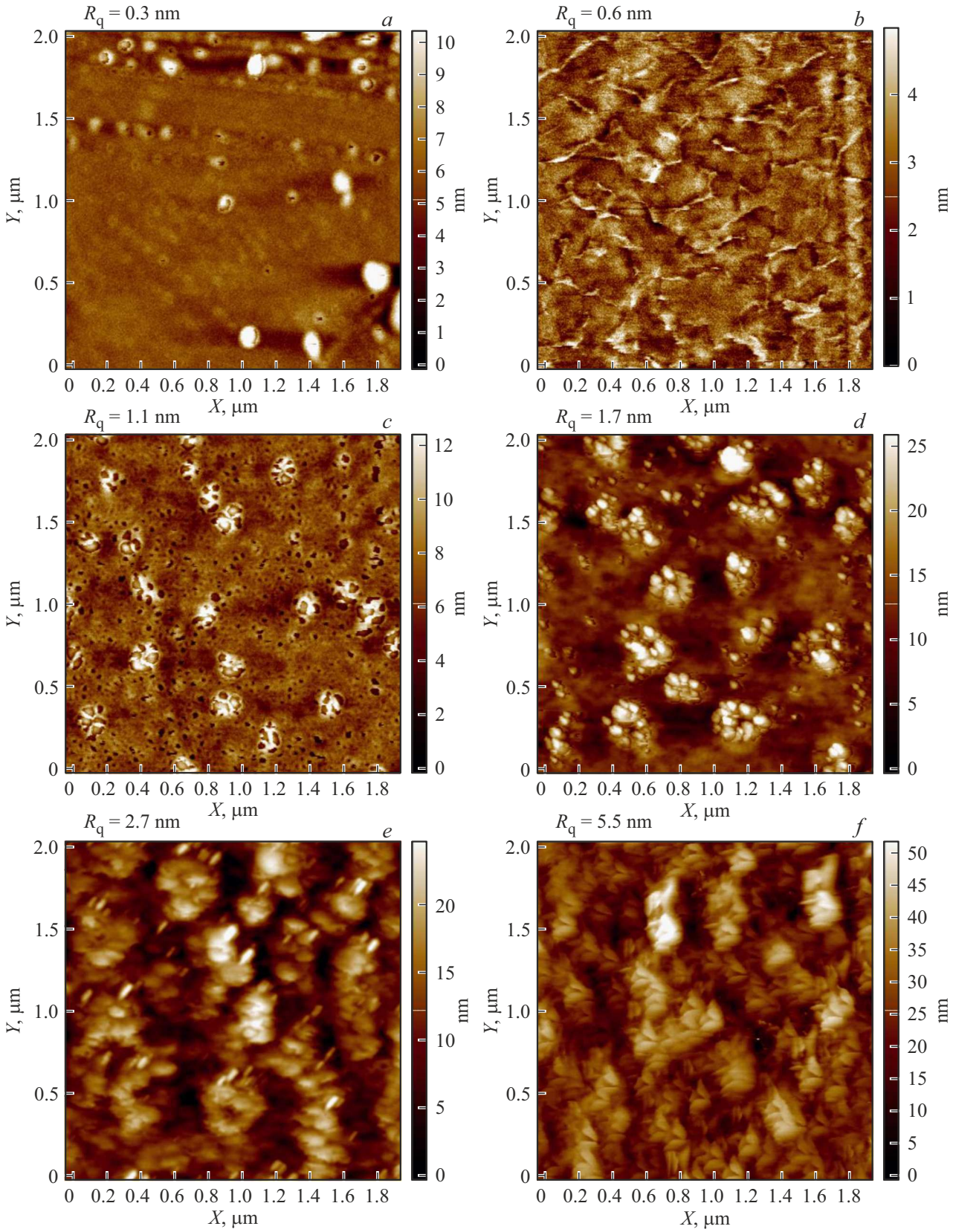


Рис. 5. АСМ — изображения поверхности пленочных образцов $Al_2O_3/Ta(5)/Ni_{80}Fe_{20}(20)$ до (*a*) и после термообработки при температурах *b*) 150 °C, *c*) 200 °C, *d*) 250 °C, *e*) 280 °C, *f*) 300 °C — 60 min.

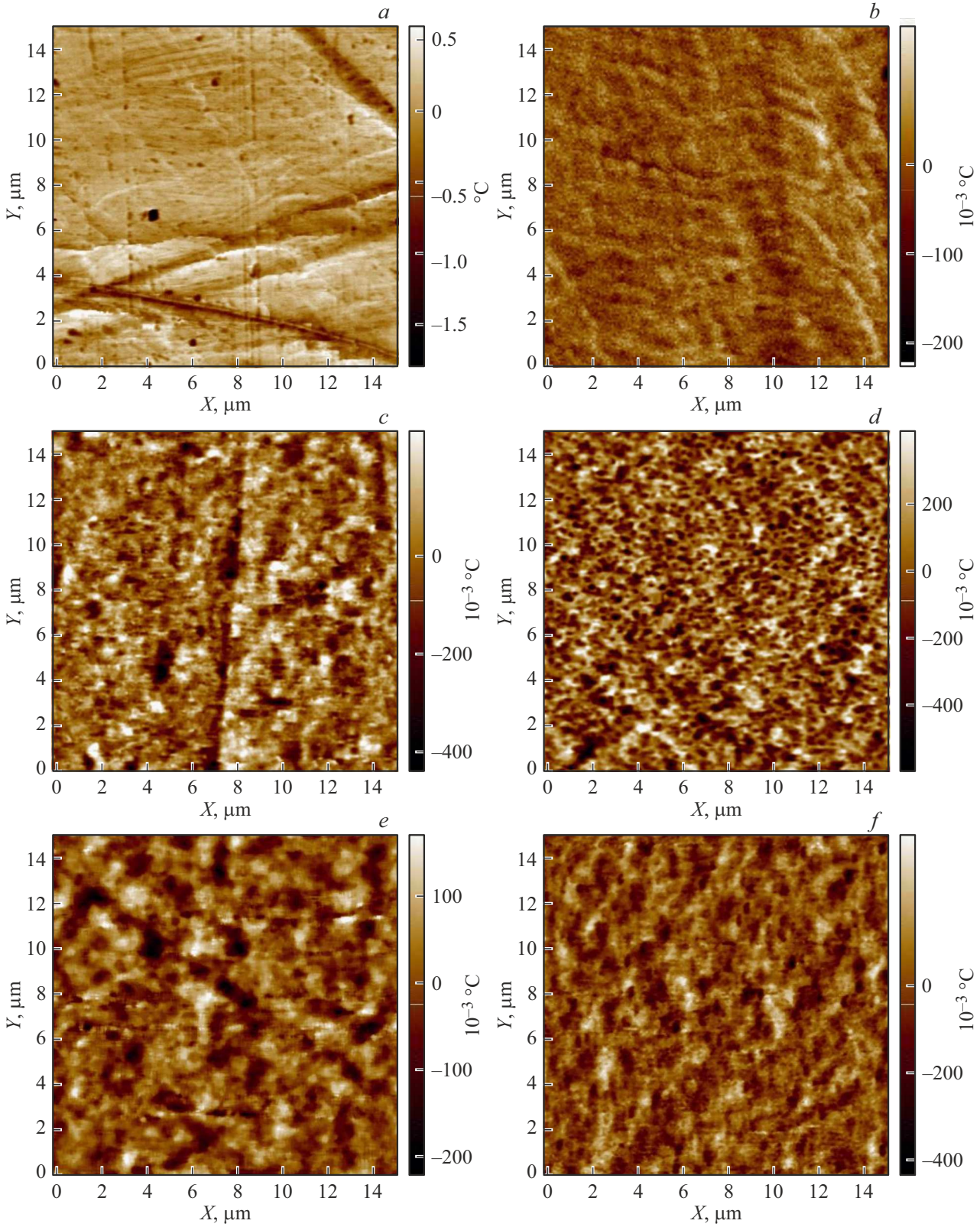


Рис. 6. МСМ-изображения поверхности пленочных образцов $Al_2O_3/Ta(5)/Ni_{80}Fe_{20}(20)$ исходное состояние (*a*) и после термообработки при температурах *b*) 150 °C, *c*) 200 °C 2, *d*) 250 °C, *e*) 280 °C, *f*) 300 °C — 60 min.

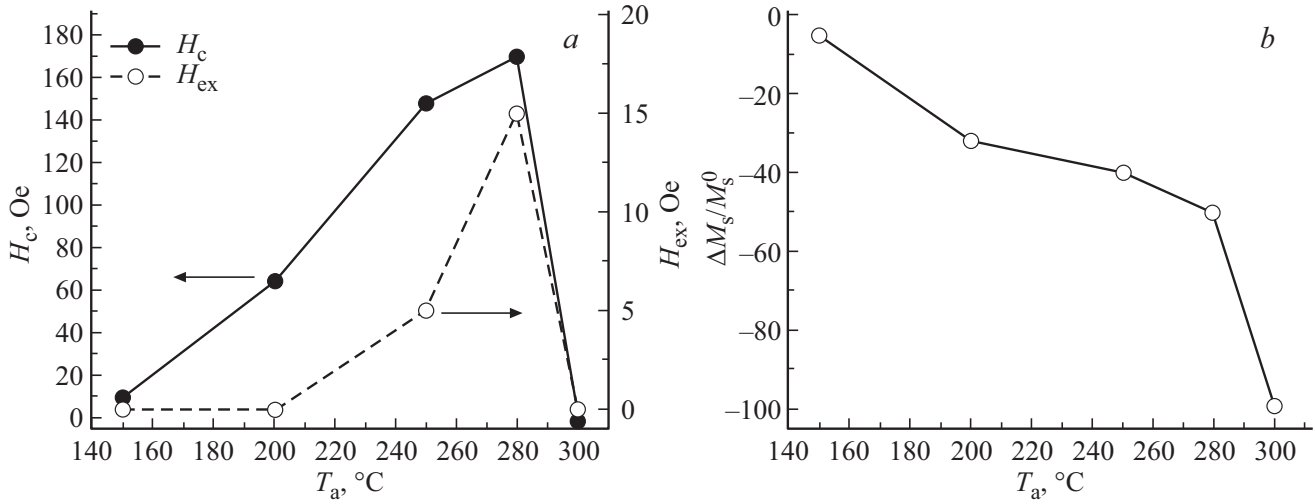


Рис. 7. Температурные зависимости H_c и H_{ex} (a) и DMs/Ms0 (b) образцов Al_2O_3/Ta(5)/$Ni_{80}Fe_{20}$(20).

T_a до 280 °C приводит к более крупномасштабным изменениям МСМ-контраста, связанном с увеличением доли оксидных фаз на поверхности образца. И наконец, образец после $T_a = 300$ °C характеризуется наименее контрастной, размытой магнитной микроструктурой, что связано с наличием упорядоченных оксидных кластеров и оксигидроксидных групп на поверхности пленки.

Полученные данные о структурных преобразованиях в результате отжига сопровождаются соответствующими изменениями гистерезисных свойств образцов.

На рис. 7, a показаны зависимости коэрцитивной силы и поля смещения от температуры термомагнитной обработки. По мере увеличения температуры отжига происходит рост H_c, при этом H_c резко возрастает при $T_a = 200$ °C ($H_c = 70$ Oe), достигая максимума 175 Oe при $T_a = 280$ °C. Следует отметить, что рост H_c сопровождается уменьшением величины $\Delta M_s/M_s^0$, которая характеризует взаимную диффузию и изменение объемной доли пермаллоя после отжига. Соответствующая температурная зависимость $\Delta M_s/M_s^0$ показана на рис. 7, b. При $T_a = 280$ °C исходная намагниченность уменьшается на 50 %. Такие изменения магнитных свойств могут быть обусловлены как влиянием межслойной диффузии и снижением объемной пермаллоя, на что явно указывает снижение $\Delta M_s/M_s^0$, так и формированием новых магнитных фаз, приводящих к неоднородности магнитных характеристик и росту H_c. Образование новых фаз оксидов подтверждено данными рамановской спектроскопии, методами АСМ и МСМ, поэтому можно утверждать, что рост H_c в основном обусловлен формированием магнитоупорядоченной оксидной фазы α-Fe_2O_3 с температурой Нееля ($T_N = 675$ °C) [5]. В пользу последнего говорит тот факт, что, начиная с $T_a = 250$ °C происходит смещение петли магнитного гистерезиса, хотя оно малое относительно ширины петли гистерезиса, но уверенно фиксируемое. Так $H_{ex} = 5$ Oe при $T_a = 250$ °C и $H_{ex} = 15$ Oe при $T_a = 280$ °C. Согласно модели [32], принимающей во внимание распределение зерен по размерам в АФ, большие зерна вносят вклад в сдвиг петли гистерезиса, а меньшие дают вклад в рост H_c. Возникновение обменного смещения при $T_a \geq 250$ °C, по-видимому, обусловлено ростом энергии антиферромагнитных зерен α-Fe_2O_3 вследствие увеличения их размера. Как установлено, при увеличении температуры отжига происходит не только увеличение концентрации АФ оксида, но и значительный рост его кристаллитов. При $T_a = 300$ °C концентрация кислорода в пленке максимальна, о чем свидетельствует уменьшение $\Delta M_s/M_s^0$ на 100 %. Можно утверждать, что при таком режиме отжига в пленке содержатся только оксиды никеля и железа.

4. Заключение

Методами рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии, АСМ, МСМ — микроскопии исследованы структурные свойства пленок пермаллоя, полученных магнетронным напылением на монокристаллические подложки Al_2O_3. Установлено, что на поверхности $Ni_{80}Fe_{20}$ при окислении в камере магнетронной установке в атмосфере особо чистого кислорода образуются оксиды α-Fe_2O_3, Fe_3O_4, $NiFe_2O_4$ с преобладанием $NiFe_2O_4$. В пленках пермаллоя, окисленных на воздухе, установлено, что по мере роста температуры термомагнитной обработки в образцах формируются преимущественно оксиды $NiFe_2O_4$ и аморфные оксигидроксидные группы железа. При дальнейшем повышении температуры отжига формирующиеся оксиды на поверхности пленок $Ni_{80}Fe_{20}$ являются оксидами железа (преимущественно α-Fe_2O_3). Определены физические причины и закономерности изменения гистерезисных свойств пленок при варьировании температуры отжига. В частности, показана возможность формирования обменного смещения петли гистерезиса в окисленных пленках пермаллоя.

Возникновение, которого, по-видимому, обусловлено ростом энергии антиферромагнитных зерен вследствие увеличения их размера.

Благодарности

Рентгенографические исследования, АСМ и МСМ исследования выполнены в ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 24-22-20083 и Правительства Свердловской области.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] C. Zheng, K. Zhu, S.C. De Freitas. IEEE Transactions on Magnetics., **55**, 1 (2010). DOI: 10.1109/TMAG.2019.2896036
[2] L. Jogschies, D. Klaas, R. Kruppe. Sensors, **15**, *11*, 28665 (2015). DOI: 10.3390/s151128665
[3] T. Blachowicz, A. Ehrmann. Coatings, **11**, 1 (2021). DOI: 10.3390/coatings11020122
[4] F. Radu, H. Zabel. Exchange bias effect of ferro-/antiferromagnetic heterostructures, Magnetic Heterostructures, Berlin: Springer-Verlag, **3**, 97 (2008)
[5] R. Coehoorn. Novel Magnetoelectronic Materials and Devices: Handbook of Magnetic Materials. Amsterdam: Elsevier, **1** (2003).
[6] D.I. Anyfantis, C. Ballani, N. Kanistras, A. Barnasas, V. Kapaklis, G. Schmidt, E.T. Papaioannou, P. Poulopoulos. Coatings, **12**, 627 (2022). DOI: 10.3390/coatings12050627
[7] W. Brückner, S. Baunack, M. Hecker, J. Thomas, S. Groudeva-Zotova, C.M. Schneider. Materials Science and Engineering B, **86**, 3, 272 (2001). DOI: 10.1016/S0921-5107(01)00696-1
[8] Z. He, Z. Li, X. Jiang, C. Wu, Y. Liu, X. Song, Z. Yu, Y. Wang, Z. Lan, K. Sun. Metals, **11**, 2061 (2021). DOI: 10.3390/met11122061
[9] M. Kitada. J. Mater Sci, **26**, 4150 (1991). DOI: 10.1007/BF02402960
[10] V.A. Vas'ko, M.T. Kief. J. Appl. Phys., **97**, 10J116 (2005). DOI: 10.1063/1.1854279
[11] V.O. Vas'kovskiy, O.A. Adanakova, A.N. Gorkovenko. Phys. Metals Metallogr., **116**, 1175 (2015). DOI: 10.1134/S0031918X15120133
[12] B.D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. Addison-314 Wesley, Inc., London. (1978)
[13] Ahmad Al-Qawasmeh, Mohammad H.A. Badarneh, Abdalla Obeidat, Sufian Abedrabbo. J. Magn. Magn. Mater., **562**, 169734 (2022). DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.169734.
[14] S. Ingvarsson, Gang Xiao, S.S.P. Parkin, W.J. Gallagher. J. Magn. Magn. Mater., **251**, *2*, 202 (2002). DOI: 10.1016/S0304-8853(02)00577-2.
[15] Jiajun Guo, Xiaonan Zhao, Zhijian Lu, Peng Shi, Yufeng Tian, Yanxue Chen, Shishen Yan, Lihui Bai. Phys. Rev. B., **104**, L100401 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.104.L100401
[16] M.N. Iliev, D. Mazumdar, J. X. Ma, A. Gupta, F. Rigato, J. Fontcuberta. Physical Review B — Condensed Matter and Materials Physics, **83**, *1*, 014108. (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.83.014108
[17] A. Ahlawat, V.G. Sathe. Iournal of Raman Spectroscopy, **42**, *5*, 1087 (2011). DOI: 10.1002/jrs.2791
[18] G. Dagan, W. Shen, M. Tomkiewicz. Journal of the Electrochemical Society, **139**, *7*, 1855 (1992). DOI: 10.1149/1.2069511
[19] S. Cercelaru, A.-M. Nguyen, P. Hesto, G. Tremblay, J.-C. Perron Sever Cercelaru. J. Magn. Magn. Mater., **160**, 338 (1996). DOI: 10.1016/0304-8853(96)00220-X
[20] K. Masahiro, Y. Kazuhiro, J. Magn. Magn. Mater., **147**, *1–2*, 213 (1995). DOI: 10.1016/0304-8853(95)00022-4.
[21] M. Sousa, H. Tourinho, J.C. Rubim. Journal of Raman Spectroscopy, **31**, *3*, 185 (2000). DOI: 10.1002/(SICI)1097-4555(200003)31:3<185::AID-JRS511>3.0.CO;2-B
[22] O. Diaz-Morales, D. Ferrus-Suspedra, M.T. Koper. Chemical Science, **7**, *4*, 2639 (2016). DOI: 10.1039/C5SC04486C
[23] F. Tang, T. Liu, W. Jiang, L. Gan. Journal of Electroanalytical Chemistry, **871**, 114282 (2020). DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114282
[24] A. Ahlawat, V.G. Sathe, V.R. Reddy, A. Gupta. J. Magn. Magn. Mater., **323**, *15*, 2049 (2011). DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.03.017
[25] B. Tsedenbal, I. Hussain, M.S. Anwar, B.H. Koo. Journal of nanoscience and nanotechnology, **18**, *9*, 6127 (2018). DOI: /10.1166/jnn.2018.15614
[26] Q. Zhang, X. Lu, L. Chen, Y. Shi, T. Xu, M. Liu. Materials Letters, **106**, 447 (2013). DOI: 10.1016/j.matlet.2013.08.029
[27] J. F. Mir, S. Rubab, M.A. Shah. Chemical Physics Letters, **741**, 137088. (2020). DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137088
[28] R. Yang, X. Liu, H. Du, N. Sun, H. Lin, S. Li. AIP Advances, **7** (*5*), 056301 (2016). DOI: 10.1063/1.4972799
[29] A. Sikora, M. Ozimek, W. Wilczyński. Acta Physica Polonica A, **129**, *6*, 1226 (2016). DOI: 10.12693/APhysPolA.129.1226
[30] N. Cotón, J.P. Andrés, M. Jaafar, A. Begué, R. Ranchal. Journal of Applied Physics, **135**, *9*, 093905 (2024). DOI: 10.1063/5.0193531
[31] N. Cotón, J.P. Andrés, M. Jaafar, A. Begué, R. Ranchal. J. Magn. Magn. Mater., **565**, 170246 (2023). DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.170246
[32] K. O'Grady, L.E. Fernandez, G. Vallejo-Fernandez. J. Magn. Magn. Mater., **322**, 883 (2010). DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.12.011

Редактор К.В. Емцев