08,05

Влияние термомагнитной обработки на структуру и магнитные свойства пленок MgO(100)/^{57}Fe/Cr

© И.В. Блинов, М.А. Миляев, Ю.В. Корх, Т.В. Кузнецова, А.В. Столбовский, А.Ю. Гермов, Б.Ю. Голобородский, Р.М. Фалахутдинов, Д.А. Шишкин, А.Ю. Истомина

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

E-mail: blinoviv@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2026 г.
В окончательной редакции 16 июня 2026 г.
Принята к публикации 22 июня 2026 г.

В работе исследовано влияние ступенчатого термического окисления и последующего отжига в сверхвысоком вакууме на структурные и магнитные свойства эпитаксиальных структур MgO(100)/^{57}Fe(50 nm)/Cr(2 nm). Методами мёссбауэровской спектроскопии (CEMS), рамановской спектроскопии и вибрационной магнитометрии изучены изменения фазового состава и магнитных характеристик. Показано, что при окислении формируется антиферромагнитная фаза α-Fe_2O_3 с наличием дефектного слоя типа γ-Fe_2O_3. При этом коэрцитивная сила возрастает до 230 Oe, а обменное смещение достигает 20 Oe. В результате отжига в вакууме происходит восстановление α-Fe_2O_3 до Fe_3O_4 и формирования интерфейса, обогащенного Fe^{2+}.

Ключевые слова: мёссбауэровская спектроскопия, однонаправленная анизотропия, термомагнитная обработка, межслойные границы.

DOI: 10.61011/FTT.2026.07.63639.9603

1. Введение

Интерес к эпитаксиальным наноструктурам на основе железа обусловлен их уникальными магнитными свойствами, открывающими широкие возможности для применения в устройствах наноэлектроники и спинтроники [1]. Современные методы синтеза и последующей термической обработки позволяют контролируемо формировать структуру таких систем, создавая магнитные гетероструктуры с заданными функциональными характеристиками. Ключевую роль в формировании макроскопических свойств в системах типа ферромагнетик/антиферромагнетик (ФМ/АФ) играют структурные особенности отдельных слоев и межфазных границ. Эффекты межслойного взаимодействия, взаимной диффузии компонентов и атомного упорядочения в приграничных областях определяют эффективность управления магнитными параметрами, в частности — возникновение однонаправленной анизотропии [2]. В слоистых структурах обменная связь на интерфейсе ФМ/АФ приводит не только к росту коэрцитивной силы, но и к появлению обменного смещения, что критически важно для создания устройств магниторезистивной памяти и высокочувствительных сенсоров [3–5]. Гематит (α-Fe_2O_3) является перспективным кандидатом для таких систем благодаря высокой температуре Нееля, обеспечивающей термическую стабильность обменного взаимодействия [6]. При получении пленок гематита методом термического окисления железа особую важность приобретает прецизионный контроль фазового состава. Формирование наряду с α-Fe_2O_3 как сопутствующих фаз (FeO, Fe_3O_4), так и промежуточных состояний на основе Fe может существенно модифицировать магнитные свойства системы „железо–гематит“ [7–10].

При исследовании состояния межслойных границ в наноструктурах с ферромагнитными слоями Fe методом Мёссбауэровской спектроскопии конверсионных электронов (CEMS) обычно используют специально напыляемые зондовые слои атомов ^{57}Fe [11–13]. Толщина таких слоев обычно составляет один-два атомных монослоя 57Fe. Анализ распределения сверхтонких полей на атомах ^{57}Fe позволяет получить детальную информацию о магнитной структуре той области интерфейса, где помещен этот зондовый слой. Однако, толщина интерфейсов в зависимости от условий приготовления и последующей термообработки может достигать 3−4 и более атомных монослоев. Поэтому для получения достоверной информации об атомной и магнитной структуре всего интерфейсного слоя целесообразно использовать наноструктуры, в которых слои железа сформированы целиком из атомов ^{57}Fe. Так, ранее нами было установлено, что термическое окисление эпитаксиальных пленок MgO(100)/^{57}Fe(50 nm)/Cr(2 nm) при температурах отжига 250−280 °C приводит к формированию антиферромагнитной фазы гематита (α-Fe_2O_3). Однако в исследуемом интервале температур наблюдался только рост коэрцитивной силы. Отсутствие сдвига петли гистерезиса, вероятно, обусловлено низкой магнитной анизотропией образовавшегося гематита, а также структурной и химической неоднородностью межфазной границы [14].

Для понимания механизмов, контролирующих обменную связь в системе Fe/α-Fe_2O_3, необходимо исследовать кинетику формирования интерфейса и его эволюцию при термическом воздействии. Целью настоящей работы является комплексное изучение влияния ступенчатого окисления при 250 °C (суммарной длительностью 3 ч с измерениями после каждого часа) и последующего отжига в вакууме на структурные и магнитные свойства наноструктур MgO/^{57}Fe/Cr. Полученные результаты позволят установить закономерности формирования обменной связи в зависимости от времени окисления и условий последующей термообработки, а также определить параметры, необходимые для возникновения однонаправленной анизотропии.

2. Эксперимент

Образцы MgO/^{57}Fe(50 nm)/Cr(2 nm) были приготовлены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE) на модернизированной установке „Катунь-С“ при давлении $1-5\cdot10^{-8}$ Pa на монокристаллические подложки MgO (100). Испарение Fe и Cr, осуществлялось из ^{57}Fe с 97.0 % обогащением и Cr чистотой $\geq$ 99.99 % из ZrO_2 тиглей при температуре подложки 180 °C. Скорость осаждения Fe и Cr составляла 0.15 nm/min и 0.12 nm/min, соответственно.

Слой хрома толщиной 2 nm служит для защиты структуры от окисления на воздухе, выбор его толщины обусловлен возможностью диффузии кислорода в слой Fe через слой Cr при отжигах при атмосферном давлении. При напылении пленки использовали Fe, обогащенное ^{57}Fe изотопом, для возможности проведения мёссбауэровской спектроскопии.

Ступенчатый отжиг пленок проводили в установке оригинальной конструкции в постоянном магнитном поле напряженностью 2 kOe, приложенном в плоскости образца при температуре 250 °C в течение 60 min при атмосферном давлении. Отжиг в вакууме проводился в установке Varian при давлении $p = 10^{-8}$ Па при температуре 400 °C в течение 120 min. После каждого цикла термомагнитной обработки проводился комплекс измерений, включавший измерение петель магнитного гистерезиса и регистрацию мёссбауэровских спектров.

Спектры комбинационного рассеяния света образцов были получены на конфокальном рамановском микроскопе Confotec MR200 (SOL Instruments) с лазерным возбуждением на длине волны 532 nm. Мёссбауэровские измерения проводились на спектрометре СМ-2201 при комнатной температуре на ядрах ^{57}Fe в геометрии обратного рассеяния с регистрацией электронов конверсии (CEMS) в пропорциональном проточном счетчике. Источником γ-квантов служил ^{57}Co в Cr. Направление γ-квантов совпадало с нормалью к плоскости исследуемых пленок. Обработка CEMS спектров проводилась с использованием специализированной программы для обработки мёссбауэровских спектров „Univem MS“, в основе которой лежит модельный подход к обработке спектров. Поиск оптимальных значений параметров модели мёссбауэровских спектров (δ-изомерного сдвига, Q_S — квадрупольного расщепления и H_{hf} — эффективного магнитного поля, включая интенсивности 2-ой и 5-ой линий и парциальных вкладов субспектров) проводился посредством заложенной в программу процедуры минимизации функционала χ^2, обеспечивающего минимальное расхождение между экспериментальным спектром и рассматриваемыми моделями. Соответствие полученных моделей экспериментальным спектрам подтверждалась минимальными величинами χ^2, находящихся в пределах 1.0–1.2.

Исследование гистерезисных свойств было выполнено на автоматизированном вибрационном магнитометре ABM-1 в автоматическом режиме при комнатной температуре. Магнитные свойства пленок при $T = 80$ K были изучены с помощью магнитометра VSM 7407 VSM Lake Shore.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведен мёссбауэровский спектр пленки после отжига $T_a = 250$ °C, 60 min. Точками обозначены экспериментальные значения, модельный спектр обозначен сплошной линией. Параметры CEMS спектра представлены в табл. 1. Для расчетов использованы следующие параметры: исходная толщина ^{57}Fe (d_{init}) = 50 nm; d_{eq} — эквивалентная толщина ^{57}Fe рассчитана как $d_{eq} = d_{init}\cdot S\,\%/100$, характеризующая количество атомов ^{57}Fe, находящихся в данной фазе; d_{corr} — толщина с поправкой, рассчитана как $d_{corr} = d^*_{eq}$PBR, для оксидов Fe-PBR $\approx$ 2.1 — коэффициент Пиллинга-Бедвортса (PBR) [15]; S_{ox} — относительная доля оксида среди всех оксидных фаз (нормировка на 100 %).

Хорошее согласие экспериментального спектра с расчетным достигается при представлении спектра в виде 4-х секстетов, как показано на рис. 1. Секстет 1 с $\delta = 0.007$ mm/s и $H_{hf} = 330$ kOe относится к магнитоупорядоченной фазе α-Fe. Секстет 1 составляет 46.0 % от площади спектра. Таким образом, менее половины атомов Fe в пленке остаются в металлическом состоянии, и эквивалентная толщина (d_{eq}) слоя железа составляет 23.0 nm.

Секстет 2 с параметрами $\delta = 0.347$ mm/s и $H_{hf} = 513$ kOe соответствует фазе гематита α-Fe_2O_3 [16]. Узкая ширина линии (G = 0.268 mm/s) в сочетании со значением сверхтонкого поля, характерным для объемного материала, свидетельствуют о формировании высококристаллической структуры гематита на поверхности пленки.

Секстеты 3 и 4 принадлежат промежуточному слою магнетита (Fe_3O_4) с октаэдрической (B) и тетраэдрической (A) подрешетками [17]. Отношение площадей подрешеток S(B)/S(A) $\approx$ 0.67, что значительно ниже теоретического значения S(B)/S(A) = 2.0 для стехиометри-

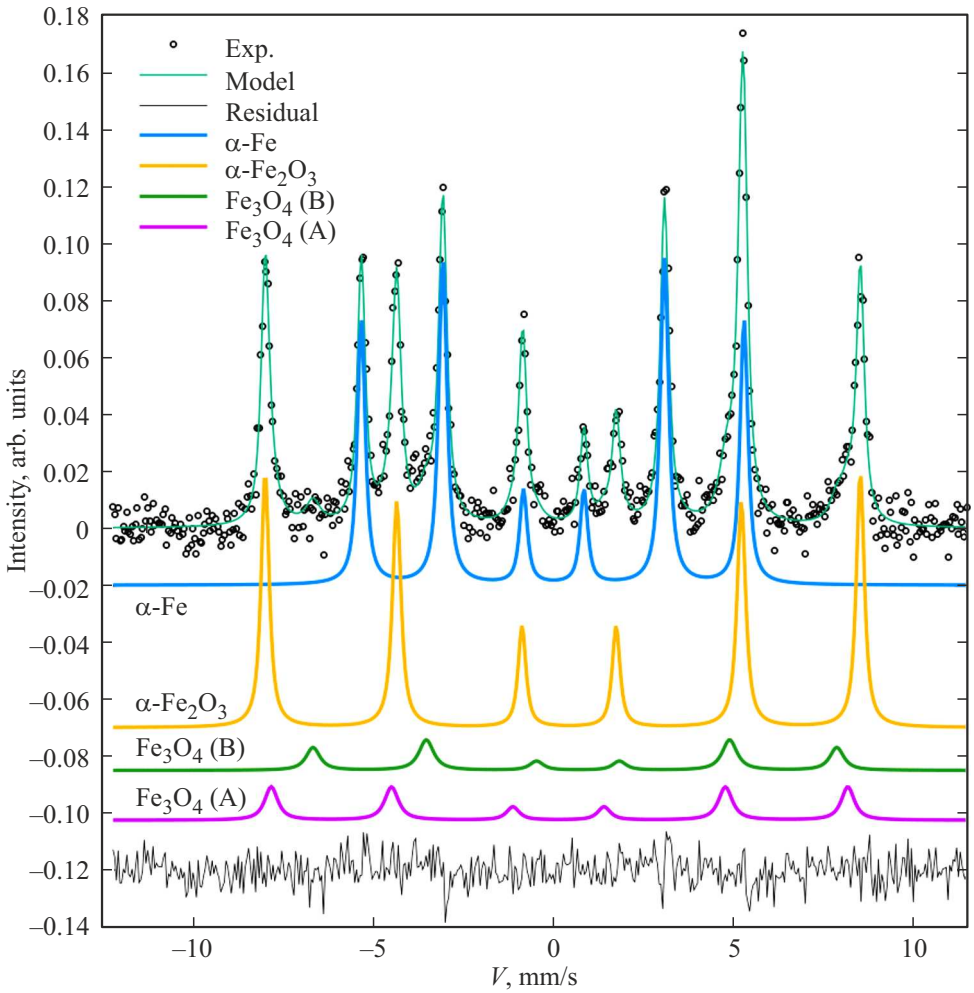


Рис. 1. Мёссбауэровский спектр (CEMS) MgO/^{57}Fe(50 nm)/Cr(2 nm) после отжига при $T_a = 250\,^{\circ}$C, 60 min.

Таблица 1. Параметры мёссбауэровского спектра (CEMS) пленки MgO(100)/^{57}Fe(50 nm)/Cr(2 nm) после отжига при $T_a = 250\,^{\circ}$C — 60 min. (δ — изомерный сдвиг, Q_S — квадрупольное расщепление, H_{hf} — сверхтонкое магнитное поле, S — площадь линии каждого секстета в % от общей площади спектра. G — ширины 1-ой и 6-ой линий секстетов, d_{eq} — эквивалентная толщина ^{57}Fe, d_{corr} — толщина с поправкой, S_{ox} — относительная доля оксида). Изомерные сдвиги приведены относительно α-Fe

Компоненты спектра	Фаза	δ, mm/s	Q_S, mm/s	H_{hf}, kOe	S, %	G, mm/s	S_{ox}, %	d_{eq}, nm	d_{corr}, nm
1	α-Fe	0.007 ± 0.005	0.028 ± 0.009	330.1 ± 0.9	46.0	0.264 ± 0.009	–	23.0	23.0
2	α-Fe_2O_3	0.347 ± 0.005	-0.176 ± 0.009	513.4 ± 0.9	44.3	0.268 ± 0.009	82.0	22.15	46.5
3	Fe_3O_4 (B)	0.638 ± 0.005	-0.085 ± 0.009	451.8 ± 0.9	3.9	0.465 ± 0.009	7.2	1.95	4.1
4	Fe_3O_4 (A)	0.154 ± 0.005	0.030 ± 0.009	497.4 ± 0.9	5.8	0.437 ± 0.009	10.8	2.90	6.1
Итого оксиды					54.0		100	27.0	56.7

ческого магнетита [18,19]. Это указывает на сильную нестехиометрию фазы магнетита (избыток вакансий в B-подрешетке), характерную для процесса трансформации магнетита в маггемит (γ-Fe_2O_3) или гематит. Суммарная доля оксидных фаз составляет 54.0 % площади спектра. За счет присоединения кислорода и увеличения объема решетки (эффект Пиллинга-Бедвортса) физическая толщина оксидного слоя возрастает до 56.7 nm, что в два раза превышает эквивалентную толщину израсходованного металла (27 нм). При этом доминирующей оксидной фазой является гематит, составляющий 82 % от общего объема всех оксидов. Невысокие значения

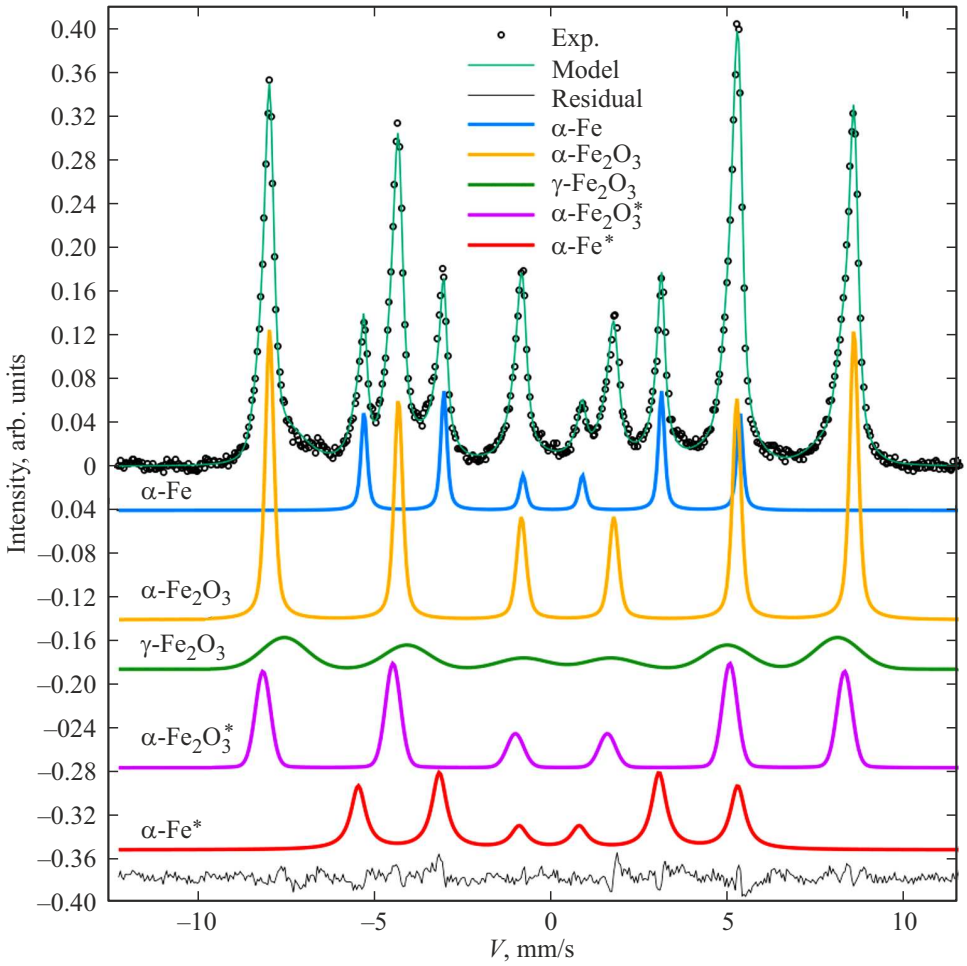


Рис. 2. Мёссбауэровский спектр (CEMS) MgO/^{57}Fe(50 nm)/Cr(2 nm) после отжига при $T_a = 250\,^{\circ}$C, 120 min.

Таблица 2. Параметры мёссбауэровского спектра (CEMS) пленки MgO(100)/^{57}Fe(50 nm)/Cr(2 nm) после отжига при $T_a = 250\,^{\circ}$C, 60 + 60 min. (δ — изомерный сдвиг, Q_S — квадрупольное расщепление, H_{hf} — сверхтонкое магнитное поле, S — площадь линии каждого секстета в % от общей площади спектра. G — ширины 1-ой и 6-ой линий секстетов, d_{eq} — эквивалентная толщина ^{57}Fe, d_{corr} — толщина с поправкой, S_{ox} — относительная доля оксида). Изомерные сдвиги приведены относительно α-Fe

Компоненты спектра	Фаза	δ, mm/s	Q_S, mm/s	H_{hf}, kOe	S, %	G, mm/s	S_{ox}, %	d_{eq}, nm	d_{corr}, nm
1	α-Fe	0.001 ± 0.005	0.020 ± 0.009	329.2 ± 0.9	17.0	0.206 ± 0.009	–	8.50	8.50
2	α-Fe_2O_3	0.349 ± 0.005	-0.164 ± 0.009	511.9 ± 0.9	50.1	0.290 ± 0.009	69.5	25.05	52.6
3	γ-Fe_2O_3	0.330 ± 0.005	-0.174 ± 0.009	484.6 ± 0.9	5.5	1.482 ± 0.009	7.6	2.75	5.8
4	α-$Fe_2O_3{}^*$	0.147 ± 0.005	-0.215 ± 0.009	509.5 ± 0.9	16.6	0.506 ± 0.009	22.9	8.30	17.4
5	α-Fe*	-0.107 ± 0.005	-0.032 ± 0.009	332.4 ± 0.9	10.9	0.501 ± 0.009	–	5.45	5.45
Итого оксиды					72.2		100	36.1	75.8

квадрупольного расщепления Q_S для всех магнитных фаз на данном этапе отжига свидетельствуют о сохранении высокой симметрии локального окружения ионов железа и отсутствии существенных искажений кристаллической решетки. Таким образом, структурное состояние пленочной системы можно охарактеризовать как начальную стадию окисления, при которой дефектный слой магнетита находится между α-Fe и слоем гематита.

На рис. 2 приведен мёссбауэровский спектр пленки после дополнительного отжига в течение 60 min. Параметры CEMS спектра представлены в табл. 2.

Увеличение времени термообработки до 2 часов привело к значительному изменению фазового состава образца и возникновению напряженного состояния. В CEMS-спектре присутствуют две компоненты α-Fe. Секстет 1 (S = 17.0 %) характеризует неискаженную кристаллическую решетку железа, тогда как секстет 5 (S = 10.9 %) характеризуется отрицательным изомерным сдвигом $\delta = -0.107$ mm/s и повышенным сверхтонким полем $H_{\text{hf}} = 332.4$ kOe. Суммарная доля металлической фазы α-Fe (секстет 1 и 5) уменьшилась с 46.0 % до 27.9 %, что соответствует уменьшению эквивалентной толщины железа до 14 nm.

Доля фазы α-Fe_2O_3 достигает 66.7 % (сумма секстетов 2 и 4). Основной вклад вносит секстет 2 ($H_{\text{hf}} = 511.9$ kOe, S = 50.1 %), параметры которого соответствуют объемному гематиту. Секстет 4 (S = 16.6 %) с пониженными значениями $\delta = 0.15$ mm/s и $H_{\text{hf}} = 509$ kOe относительно секстета 2 и с уширенными резонансными линиями (G = 0.506 mm/s) также отнесен к α-Fe_2O_3. Общая толщина оксидного слоя α-Fe_2O_3 на данном этапе отжига составляет ≈ 70 nm.

Секстет 3 отнесен к интерфейсной структурно-неоднородной фазе с широким распределением сверхтонких магнитных полей, обогащенной вакансиями и близкой по составу к γ-Fe_2O_3 [17]. Для ее описания использовалась аппроксимация одиночным секстетом со значительным уширением резонансных линий ($\delta = 0.330$ mm/s, $H_{\text{hf}} = 484.6$ kOe, аномально большая ширина линии G = 1.482 mm/s). Такой подход позволяет интегрально оценить парциальный вклад этой фазы в условиях выраженного магнитного разупорядочения и распределения сверхтонких магнитных полей [20,21]. Наличие интерфейсной фазы с аномально широкой линией также наблюдалось в работе, посвященной исследованию наночастиц ядро-оболочка (Fe_3O_4-γ-Fe_2O_3) [22].

Необходимо отметить, что появление интерфейсной фазы (секстет 3) сопровождается отрицательным изомерным сдвигом секстета 5 α-Fe*. Отрицательный изомерный сдвиг характерен для атомов железа, локализованных вблизи границы раздела металл–оксид [23]. Это обусловлено увеличением плотности s-электронов на ядрах ^{57}Fe, что, является следствием уменьшения объема элементарной ячейки при локальном сжатии кристаллической решетки железа под действием значительных напряжений, возникающих в процессе роста оксидных слоев [24–26]. Данное состояние, в частности, обусловлено высоким значением коэффициента Пиллинга-Бедвортса для системы Fe–Fe_2O_3 (PBR ≈ 2.1) при котором объем сформированного оксида существенно превышает объем затраченного металла, создавая двуосное сжатие в плоскости пленки [15,27]. По-видимому, отсутствие переходного дефектного слоя Fe_3O_4, наблюдавшегося на первом этапе отжига, и формирование γ-Fe_2O_3 вызывает напряженное состояние в слое α-Fe.

В работе [28] показано, что переход $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и трансформация $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma$-$Fe_2O_3$ снижают диффузионную подвижность дефектов в оксидном слое за счет упорядочения вакансий. Это, по-видимому, также затрудняет диффузионную релаксацию напряжений, что может объяснить рост внутренних напряжений в α-Fe.

На рис. 3 приведен мёссбауэровский спектр пленки после третьего этапа отжига в течение 60 min. Параметры CEMS спектра представлены в табл. 3.

Дальнейшая термообработка образца на воздухе в течение третьего часа (общее время 3 h) привела к стабилизации фазового состава и выходу процесса окисления на плато.

Суммарная доля металлической фазы α-Fe достигла минимума — 24.0 % (сумма секстетов 1 и 5), что соответствует эквивалентной толщине железа около 12 nm. Незначительное уменьшение доли α-Fe на 3.9 % по сравнению со вторым этапом отжига может свидетельствовать о том, что сформированный оксидный слой толщиной около 80 nm ограничивает диффузию кислорода в α-Fe. При этом наличие секстета 5-α-Fe* с отрицательным изомерным сдвигом ($\delta = -0.108$ mm/s) подтверждает, что часть α-Fe продолжает находиться в состоянии объемного сжатия под оксидной частью пленки.

После третьего часа отжига суммарная доля фазы α-Fe_2O_3 составляет 72.0 % (секстеты 2 и 4), что соответствует толщине оксидного слоя α-$Fe_2O_3 \approx 76$ nm. Рост интенсивности секстета 4-α-Fe_2O_3* (S = 27.2 %) указывает на увеличение доли наноразмерной фракции α-Fe_2O_3, которая, по-видимому, локализована под слоем объемного гематита на границе с дефектной интерфейсной зоной (секстет 3). Пониженное значение изомерного сдвига этой фазы $\delta = 0.175$ mm/s по сравнению с объемным α-Fe_2O_3 ($\delta = 0.350$ mm/s) в сочетании с уменьшенным сверхтонким полем H_{hf}, вероятно, обусловлены не только наличием напряжений, но комплексным влиянием нескольких факторов: наноразмерного состояния, высокой плотностью структурных дефектов, а также искажением локального окружения ионов железа вблизи межфазной границы [29,30]. Совокупность данных факторов приводит к росту плотности s-электронов на ядрах ^{57}Fe и, как следствие, к снижению изомерного сдвига.

Наличие секстета 3-γ-Fe_2O_3 с параметрами ($\delta = 0.406$ mm/s, $H_{\text{hf}} = 468.1$ kOe, $G = 1.482$ mm/s) подтверждают сохранение в образце высокодефектной интерфейсной области.

Полученные результаты мёссбауэровских исследований коррелируют с изменением магнитных свойств пленок. На рис. 4 показаны зависимости H_{c} и H_{ex} (a) и $\Delta M_s/M_s^0$ (b) (M — намагниченность образца после отжига, M_s^0 — намагниченность этого же образца до термомагнитной обработки) от времени окисления. Увеличение времени отжига до 3 часов приводит к росту коэрцитивной силы до максимума $H_{\text{c}} = 230$ Oe и появлению сдвига петли гистерезиса $H_{\text{ex}} = 20$ Oe. Рост H_{c} сопровождается уменьшением величины $\Delta M_s/M_s^0$, которая характеризует уменьшение объемной доли α-Fe. Согласно модели [31], возникновение обменного смещения по-

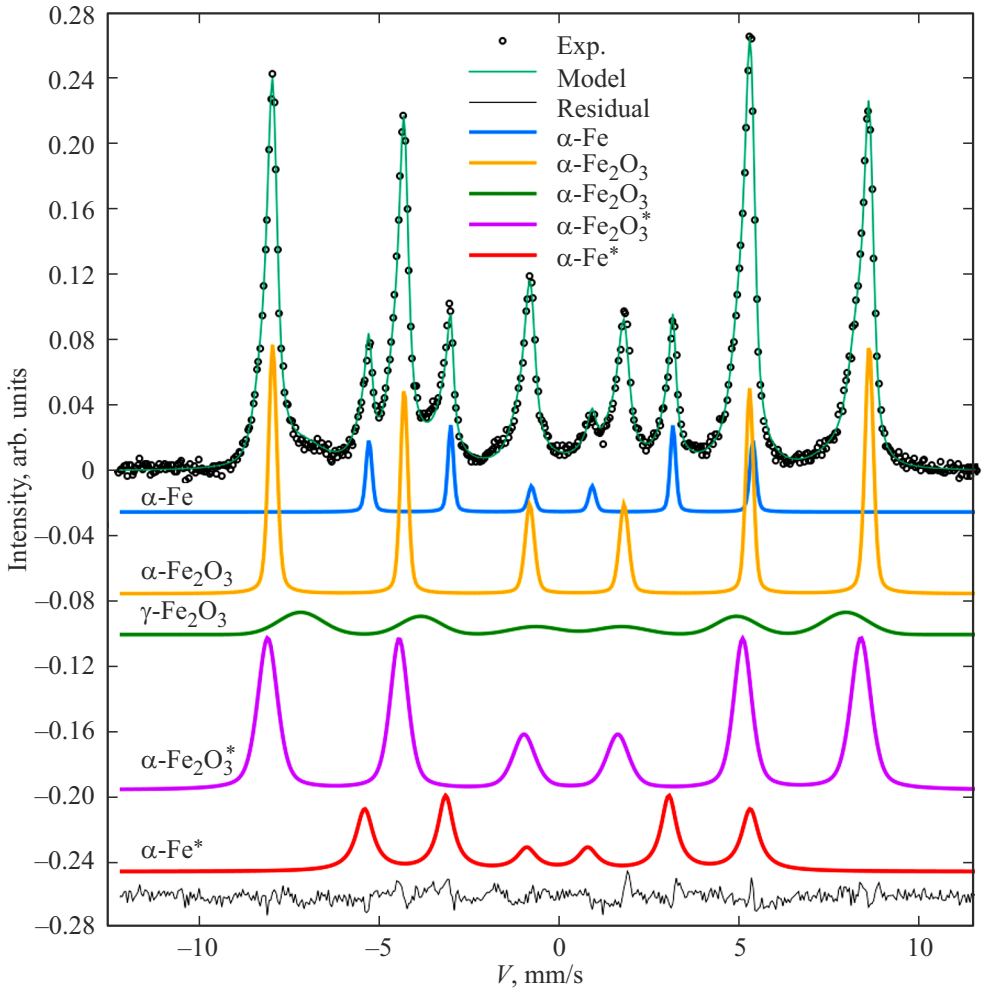


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр (CEMS) MgO/^{57}Fe(50 nm)/Cr(2 nm) после отжига при $T_a = 250\,^{\circ}$C, 180 min.

Таблица 3. Параметры мёссбауэровского спектра (CEMS) пленки MgO(100)/^{57}Fe(50 nm)/Cr(2 nm) после отжига при $T_a = 250\,^{\circ}$C, 180 min. (δ — изомерный сдвиг, Q_S — квадрупольное расщепление, H_{hf} — сверхтонкое магнитное поле, S — площадь линии каждого секстета в % от общей площади спектра. G — ширины 1-ой и 6-ой линий секстетов, d_{eq} — эквивалентная толщина ^{57}Fe, d_{corr} — толщина с поправкой, S_{ox} — относительная доля оксида). Изомерные сдвиги приведены относительно α-Fe

Компоненты спектра	Фаза	δ, mm/s	Q_S, mm/s	H_{hf}, kOe	S, %	G, mm/s	S_{ox}, %	d_{eq}, nm	d_{corr}, nm
1	α-Fe	0.004 ± 0.005	0.025 ± 0.009	329.6 ± 0.9	12.9	0.201 ± 0.009	–	6.45	6.45
2	α-Fe_2O_3	0.350 ± 0.005	-0.165 ± 0.009	512.1 ± 0.9	44.8	0.273 ± 0.009	58.9	22.40	47.0
3	γ-Fe_2O_3	0.406 ± 0.005	-0.151 ± 0.009	468.1 ± 0.9	4.0	1.430 ± 0.009	5.3	2.00	4.2
4	α-$Fe_2O_3{}^*$	0.175 ± 0.005	-0.184 ± 0.009	509.3 ± 0.9	27.2	0.655 ± 0.009	35.8	13.60	28.6
5	α-Fe*	-0.108 ± 0.005	0.003 ± 0.009	331.0	11.1	0.577 ± 0.009	–	5.55	5.55
Итого оксиды					76	–	100	38	79.8

сле отжига продолжительностью $t_a \geq 2$ h, по-видимому, обусловлено ростом энергии магнитной анизотропии АФ зерен α-Fe_2O_3, вследствие увеличения их объема. Однако наблюдаемые в CEMS-спектрах аномалии — значительное уширение линий секстета 3, отрицательный изомерный сдвиг α-Fe и напряженное состояние наноразмерного α-Fe_2O_3 указывают на более сложный механизм формирования интерфейса. Относительно ма-

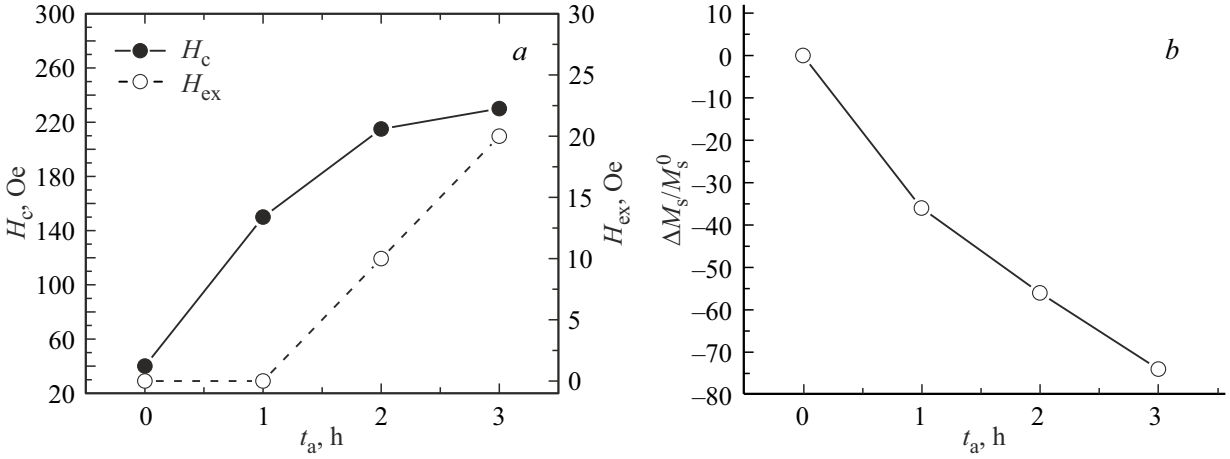


Рис. 4. Зависимости H_c и H_{ex} (a) и $\Delta M_s/M_s^0$ (b) MgO(100)/^{57}Fe(50 nm)/Cr(2 nm) после ступенчатого отжига при $T_a = 250\,^\circ$C, 60 min, 120 min и 180 min.

лые величины H_{ex} на фоне высоких значений H_c, по-видимому, обусловлены высокой дефектностью и напряженным состоянием переходной зоны. Состояние границы раздела играет определяющую роль в формировании обменной связи [32,12]. Дефекты на границе раздела приводят к неоднородности обменного взаимодействия, возникновению локального магнитного разупорядочения и неколлинеарности спинов. Судя по аномальному уширению резонансных линий (секстет 3), на границе раздела формируется структурно-неоднородная фаза с широким распределением сверхтонких магнитных полей. Такое состояние характерно для спин-стеклоподобных систем с „замороженными“ нескомпенсированными спинами, имеющими случайную пространственную ориентацию. Наличие этого разупорядоченного промежуточного слоя препятствует жесткому закреплению магнитных моментов ферромагнитного α-Fe антиферромагнитным оксидом α-Fe_2O_3, что ослабляет эффективную обменную связь на границе раздела ФМ/АФ и приводит к наблюдаемым малым величинам H_{ex}.

После высоковакуумного отжига при температуре $T_a = 200\,^\circ$C в течение 60 min при давлении $p = 10^{-8}$ Pa существенных изменений в петлях магнитного гистерезиса зафиксировано не было. При повышении температуры и времени отжига до $T_a = 400\,^\circ$C — 120 min наблюдаются выраженные изменения в CEMS-спектрах (рис. 5, табл. 5), что свидетельствует о принципиальных изменениях фазового состава и состояния интерфейсов в пленке. В результате отжига происходит восстановление α-Fe_2O_3 до стехиометрического магнетита Fe_3O_4. Данный эффект также наблюдали в работах [33,34]. Отношение площадей подрешеток составляет $S(B)/S(A) \approx 1.4$. Этот процесс сопровождается полной релаксацией напряжений в пленке, о чем свидетельствует исчезновение компоненты α-Fe* с отрицательным изомерным сдвигом ($\delta = -0.108$ mm/s) и одновременное формирование обогащенного Fe^{2+} интерфейса со структурой дефектной шпинели (секстет 4, $\delta = 0.815$ mm/s; $H_{hf} = 444$ kOe). Значение сверхтонкого магнитного поля секстета 4 ($H_{hf} = 444$ kOe) в сочетании с высоким изомерным сдвигом указывает на наличие локализованных ионов Fe^{2+}, которые находятся в октаэдрических позициях, где заторможен быстрый электронный обмен, характерный для стехиометричного магнетита. Высокое значение H_{hf} означает, что ионы железа находятся в магнитоупорядоченной среде с сильным обменным взаимодействием. Это принципиально отличает данный слой от вюстита (FeO), который при комнатной температуре находится в парамагнитном состоянии и характеризуется дублетом в мёссбауэровском спектре, а в случае эффекта магнитной близости на границе с α-Fe проявлял бы значительно более низкие значения наведенных магнитных полей.

Образование Fe_3O_4 в результате отжига подтверждается данными рамановской спектроскопии. На рис. 6 показаны спектры комбинационного рассеяния света образца после трехчасового окисления на воздухе (кривая *1*) и последующего вакуумного отжига при $T_a = 400\,^\circ$C (кривая *2*). В спектре образца до вакуумного отжига присутствуют высокоинтенсивные узкие рамановские пики на частотах 216, 235, 284, 400, 491, 600, 652, 809, 1065 и 1303 cm^{-1}, соответствующие спектру чистого оксида железа α-Fe_2O_3 [17]. После вакуумного отжига зафиксированы только пики на частотах 303, 534 и 662 cm^{-1}, соответствующие оксиду железа Fe_3O_4 [17]. При этом наиболее интенсивный пик на частоте 662 cm^{-1} — достаточно узкий, что указывает на высокую степень кристалличности данной фазы Fe_3O_4. Пики оксида железа α-Fe_2O_3 отсутствуют.

Петля магнитного гистерезиса образца после вакуумного отжига при $T_a = 400\,^\circ$C, 120 min, $p = 10^{-8}$ Pa, характеризуется уменьшением коэрцитивной силы H_c до 200 Oe и отсутствием обменного смещения. Отсутствие H_{ex} связано с отсутствием в системе антиферромагнитной фазы α-Fe_2O_3. Образующийся в ходе вакуумного восстановления магнетит Fe_3O_4 является ферримагнетиком и не вносит вклад в обменное смещение.

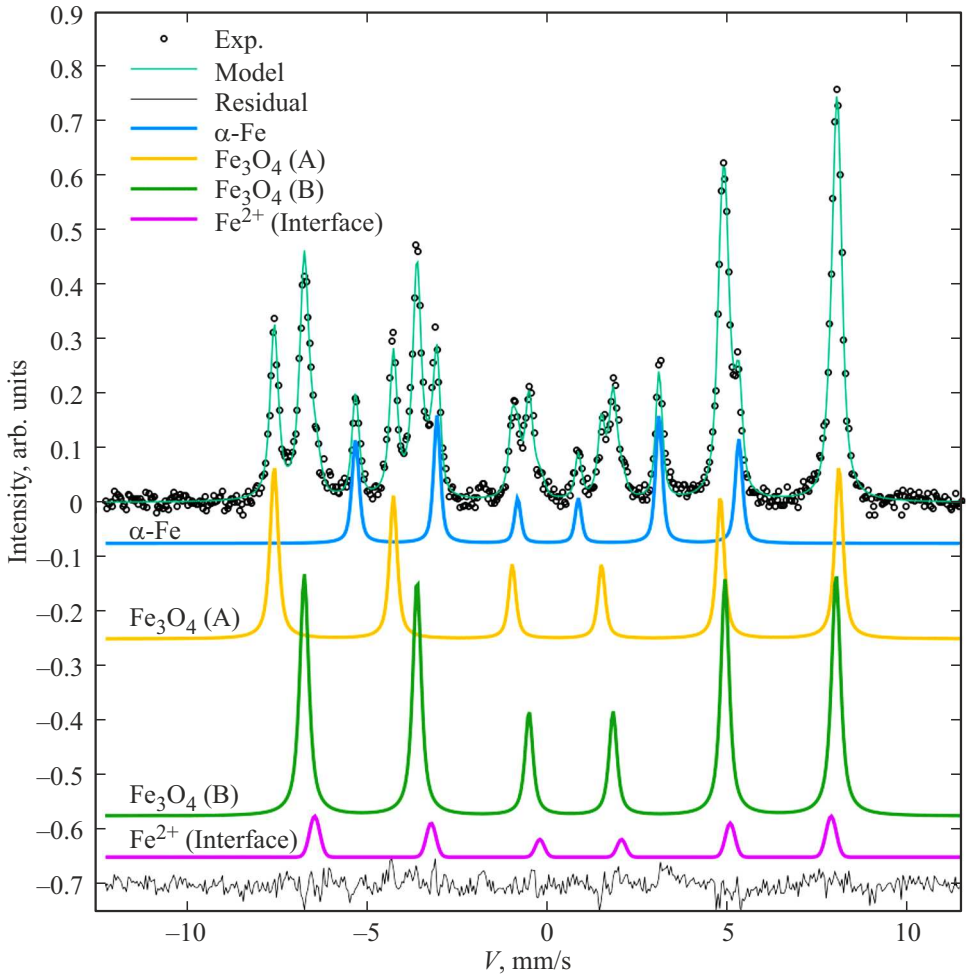


Рис. 5. Мёссбауэровский спектр (CEMS) MgO/^{57}Fe(50 nm)/Cr(2 nm) после высоковакуумного отжига при $T_a = 400\,^{\circ}$C, 120 min.

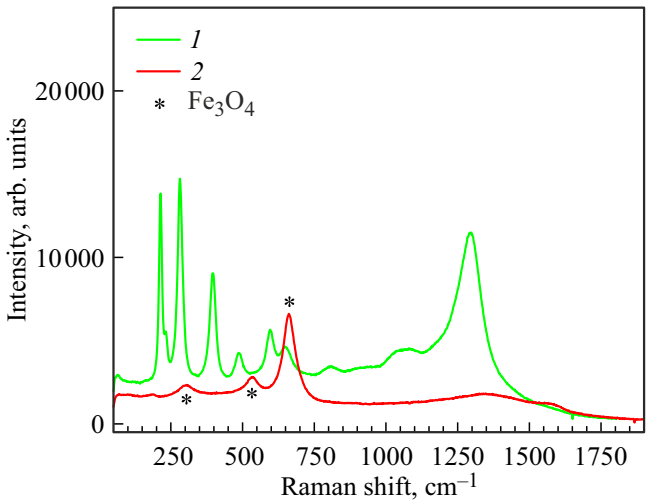


Рис. 6. Спектр комбинационного рассеяния света MgO/^{57}Fe(50 nm)/Cr(2 nm) *1* — $T_a = 250\,^{\circ}$C, 180 min, *2* — $T_a = 250\,^{\circ}$C, 180 min + 400 °C, 120 min, $p = 10^{-8}$ Pa.

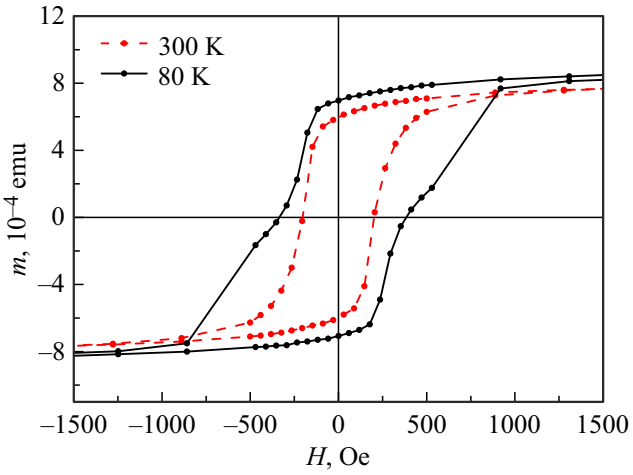


Рис. 7. Петли магнитного гистерезиса образца MgO(100)/^{57}Fe(50 nm)/Cr(2 nm) после ступенчатого отжига при $T_a = 250\,^{\circ}$C, 180 min и при 400 °C, 120 min, $p = 10^{-8}$ Pa. Петли гистерезиса измерены при $T = 300$ K, и после FC в поле 10 kOe при 80 K.

Однако, после охлаждения в магнитном поле 10 kOe до 80 K в пленке формируется сдвиг петли гистерезиса $H_{ex} = 30$ Oe, при этом Hc возрастает до 350 Oe. При охлаждении ниже температуры Вервея ($T_v = 120$ K) магнетит переходит из кубической в низкосимметричную (моноклинную) фазу с увеличением константы магнитной анизотропии [35]. Это приводит к эффективному закреплению спинов на интерфейсе Fe-Fe_3O_4. Однако малая величина H_{ex} свидетельствует о существенном ослаблении обменной связи. Согласно данным CEMS, это обусловлено наличием высокодефектного интерфейсного слоя, обогащенного ионами Fe^{2+}. Этот дефектный слой нарушает однородность обменной связи, снижая эффективную площадь жестко закрепленных спинов и, как следствие, величину H_{ex}.

4. Заключение

Методами мёссбауэровской спектроскопии (CEMS), вибрационной магнитометрии и рамановской спектроскопии исследованы структурные и магнитные свойства эпитаксиальных пленок MgO(100)/^{57}Fe(50 nm)/Cr(2 nm) после ступенчатого окисления при 250 °C (до 3 h) и последующего вакуумного отжига при 400 °C. Установлено, что при окислении формируется антиферромагнитная фаза α-Fe_2O_3 с наличием дефектного слоя типа γ-Fe_2O_3. Исследованы изменения магнитных свойств пленок в процессе термомагнитной обработки. Коэрцитивная сила возрастает до 230 Oe, а обменное смещение достигает 20 Oe. Вакуумный отжиг приводит к восстановлению α-Fe_2O_3 до Fe_3O_4, полной релаксации напряжений и формированию обогащенного Fe^{2+} интерфейса. При охлаждении ниже температуры Вервея (≈ 120 K) в системе Fe/Fe_3O_4 формируется сдвиг петли гистерезиса 30 Oe.

Таким образом, ключевым фактором, лимитирующим обменное смещение в исследованных системах, является структурное несовершенство межфазной границы. Полученные результаты важны для понимания и контроля обменной связи в наногетероструктурах на основе оксидов железа, применяемых в спинтронике.

Благодарности

Магнитные измерения при $T = 80$ K выполнены в ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для ИФМ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет 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] A.Y. Mohamed, W.G. Park, D.-Y. Cho. Magnetochemistry **6**, 33 (2020). DOI: 10.3390/magnetochemistry6030033
[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] L. Jogschies, D. Klaas, R. Kruppe. Sensors **15**, *11*, 28665 (2015). DOI: 10.3390/s151128665
[6] R. Coehoorn. Novel Magnetoelectronic Materials and Devices: Handbook of Magnetic Materials. Amsterdam: Elsevier **1** (2003).
[7] P. Li, C. Xia, Z. Zhu, Y. Wen, Q. Zhang, H.N. Alshareef, X.-X. Zhang. Advanced Functional Materials **26**, *31*, 5679 (2016). DOI: 10.1002/adfm.201504999
[8] V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, A.S. Kamzin, C.V.V. Muralee Gopi, A. Khaleel, S. Alaabed, B. Issa, I.M. Obaidat. AIMS Materials Science **9**, *1*, 71 (2022). DOI: 10.3934/matersci.2022005
[9] R. Subbaraman, S.A. Deshmukh, S.K.R.S. Sankaranarayanan. J. Phys. Chem. C **117**, 5195 (2013).
[10] A. Marczynska, J. Skoryna, M. Lewandowski, L. Smardz. Acta physica polonica A **127**, *2*, 549 (2015). DOI: 10.12693/APhysPolA.127.549
[11] R. Mantovan, C. Wiemer, A. Lamperti, M. Georgieva, M. Fanciulli, A. Goikhman, N. Barantsev, Yu. Lebedinskii, A. Zenkevich. Hyperfine Interact **191**, 41 (2009). DOI: 10.1007/s10751-009-9982-z
[12] E. Młynczak, P. Luches, S. Valeri, J. Korecki. J. Appl. Phys. **113**, 234315 (2013). DOI: 10.1063/1.4811528
[13] E. Myczak, K. Freindl, N. Spiridis, J. Korecki. J. Appl. Phys. **113**, 024320 (2013). DOI: 10.1063/1.4775707
[14] И.В. Блинов, М.А. Миляев, Ю.В. Корх, Т.В. Кузнецова, И.К. Максимова, А.В. Столбовский, А.Ю. Гермов, Б.Ю. Голобородский, Р.М. Фалахутдинов, Е.В. Осинников, Д.И. Девятериков. ФТТ **67**, 1002 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60948.120-25
[15] X. Chunhua, G. Wei. Mat. Res. Innovat. **3**, 231 (2000). DOI: 10.1007/s100190050008
[16] A. Kozioł-Rachwał, N. Kwiatek, W. Skowroński, K. Grochot, J. Kanak, E. Madej, K. Freindl, J. Korecki, N. Spiridis. Phys. Rev. B **106**, 104419 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.106.104419
[17] X. Zhang, Y. Niu, X. Meng, Y. Li, J. Zhao. Cryst. Eng. Comm. **15**, 8166 (2013). DOI: 10.1039/c3ce41269e
[18] T. Fujii, M. Takano, R. Katano, Y. Bando, Y. Isozumi. J. Appl. Phys. **68**, 1735 (1990). DOI: 10.1063/1.346602
[19] T. Fujii, M. Takano, R. Katano, Y. Isozumi, Y. Bando. J. Magn. Magn. Mat. **130**, 267 (1994).
[20] J.M. Greneche, A. Ślawska-Waniewska. J. Magn. Magn. Mater. **215**–**216**, 264 (2010). DOI: 10.1016/S0304-8853(00)00130-X
[21] M. Miglierini, J.-M. Greneche. J. Phys.: Condens. Matter. **9**, 2303 (1997). DOI: 10.1088/0953-8984/9/10/017
[22] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, А.А. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. ФТТ **10**, 1715 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49928.056

[23] V.A. Shabashov, A.V. Litvinov, A.G. Mukoseev, V.V. Sagaradze, D.V. Desyatkov, V.P. Pilyugin, I.V. Sagaradze, N.F. Vildanova. Materials Science and Engineering A **361**, 136 (2003). DOI: 10.1016/S0921-5093(03)00493-3
[24] R. Ingalls, H.G. Drickamer, G. De Pasquali. Phys. Rev. **155**, *2*, 165 (1967).
[25] X. Li, E. Bykova, D. Vasiukov, G. Aprilis, S. Chariton, V. Cerantola. Commun Phys. **7**, 305 (2024). DOI: doi.org/10.1038/s42005-024-01797-1
[26] J.K. Desmarais, B. Wenli, Z. Jiyong, Y.H. Michael, A. Esen, S.T. John. J. Chem. Phys. **7**, 214104 (2021). DOI: doi.org/10.1063/5.0048141
[27] A.M. Limarga, D.S. Wilkinson, G.C. Weatherly. Scripta Materialia **50**, 1475 (2004). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.03.001
[28] I. Kinebuchi, A. Kyono. J. Mineral. and Petrol. Sci. **116**, *4*, 211 (2021). DOI: 10.2465/jmps.210304
[29] Y.G. Ma, M.Z. Jin, M.L. Liu, G. Chen, Y. Sui, Y. Tian, G.J. Zhang, Dr. Y.Q. Jia. Mater. Chem. and Phys. **65**, 79 (2000). DOI: 10.1016/S0254-0584(00)00212-1
[30] M. Siddique, E. Ahmed, N.M. Butt. Physica B **405**, 3964 (2010). DOI: 10.1016/j.physb.2010.06.039
[31] K. O'Grady, L.E. Fernandez, G. Vallejo-Fernandez. J. Magn. Magn. Mater. **322**, 883 (2010). DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.12.011
[32] A.E. Berkowitz, S.K. Sinha, E.E. Fullerton, D.J. Smith. J. Appl. Phys. **117**, 172607 (2015). DOI: 10.1063/1.4914340
[33] F. Genuzio, A. Sala, T. Schmidt, D. Menzel, H.-J. Freund. J. Phys. Chem. C **118**, *50*, 29068 (2014). DOI: doi.org/10.1021/jp504020a
[34] M. Chiba, K. Morio, Y. Koizumi. J. Magn. Magn. Mater. **239**, 457 (2002). DOI: 10.1016/S0304-8853(01)00645-X
[35] J. de la Venta, M. Erekhinsky, Siming Wang, K.G. West, R. Morales, Ivan K. Schuller. Phys. Rev. B **86**, 139902 (2012). DOI: doi.org/10.1103/PhysRevB.85.134447

Редактор В.В. Емцев