

08,05

Исследование структурных и магнитных свойств эпитаксиальных пленочных наноструктур, обогащенных ^{57}Fe , при термическом окислении

© 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

Институт физики металлов им. М.Н. Микеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия
E-mail: blinoviv@mail.ru

Поступила в Редакцию 14 мая 2025 г.

В окончательной редакции 30 мая 2025 г.

Принята к публикации 4 июня 2025 г.

Исследовано влияние термомагнитной обработки на структурные и магнитные свойства эпитаксиальных слоистых структур $\text{MgO}(100)/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$. Методами рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния света, атомно-силовой микроскопии и мёссбауэровской спектроскопии изучены изменения структурных свойств при отжиге в интервале температур 200–300 °С. Показано, что при температурах выше 250 °С происходит диффузия кислорода через защитный слой Cr с образованием антиферромагнитного оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Установлено, что рост коэрцитивной силы до 190 Ое при 280 °С обусловлен обменным взаимодействием между Fe и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, однако сдвиг петли магнитного гистерезиса не формируется, что может быть обусловлено низкой магнитной анизотропией гематита а также структурной и химической неоднородностью межслойных границ.

Ключевые слова: гематит, однонаправленная анизотропия, термомагнитная обработка, диффузия кислорода.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60948.120-25

1. Введение

Интерес к металлическим наноструктурам обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами, которые существенно отличаются от характеристик объемных материалов и открывают новые возможности для применения в нанoeлектронике и спинтронике [1]. Современные методы синтеза и обработки позволяют контролируемо формировать структуру таких систем, создавая магнитные наноструктуры с заданными функциональными свойствами. Ключевую роль в формировании макроскопических характеристик металлических магнитных наноструктур играют особенности строения отдельных слоев и межслойных границ, включая эффекты межфазного взаимодействия, взаимной диффузии компонентов и структурного упорядочения в приграничных областях [2]. Особый интерес представляют системы типа ферромагнетик/антиферромагнетик (ФМ/АФ), где целенаправленное изменение структурных параметров слоев и границ раздела позволяет эффективно управлять магнитными свойствами, в частности — создавать однонаправленную анизотропию. Эффект обменной связи между ферромагнитными и антиферромагнитными материалами на границе раздела или интерфейсе в слоистых пленочных структурах представляет интерес, поскольку он приводит к возникновению обменного смещения H_{ex} , а также к увеличению коэрцитивной силы H_c системы ФМ/АФ по сравнению с одиночным ФМ [3,4]. Эффект обменного смещения широко используются для созда-

ния устройств записи и хранения информации, магнито-резистивной памяти и магнитных датчиков [5,6]. Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ потенциально привлекателен для применения в системах с обменной связью благодаря своей высокой температуре Нееля $T_N = 680\text{ °C}$, что является важной характеристикой, определяющей эффективную работу сред с обменным смещением [6]. Пленки гематита могут быть получены методами магнетронного напыления, эпитаксии и при термическом окислении Fe [7–9]. В последнем случае особую важность приобретает контроль фазового состава формирующихся оксидов, так как наряду с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут образовываться другие оксиды железа (FeO , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4) и гидроксиды, существенно влияющие на магнитные характеристики системы [2,10–15].

Данная работа посвящена исследованию свойств магнитных наноструктур типа ФМ/АФ, содержащих гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Представлены результаты исследования изменения структурных и магнитных свойства эпитаксиальных слоистых структур $\text{MgO}(100)/^{57}\text{Fe}/\text{Cr}$ при термическом окислении. Использование изотопа ^{57}Fe позволяет применить метод ядерной γ -резонансной спектроскопии для детального анализа фазовых превращений в процессе термомагнитной обработки.

2. Эксперимент

Образцы $\text{MgO}/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ были приготовлены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МБЕ)

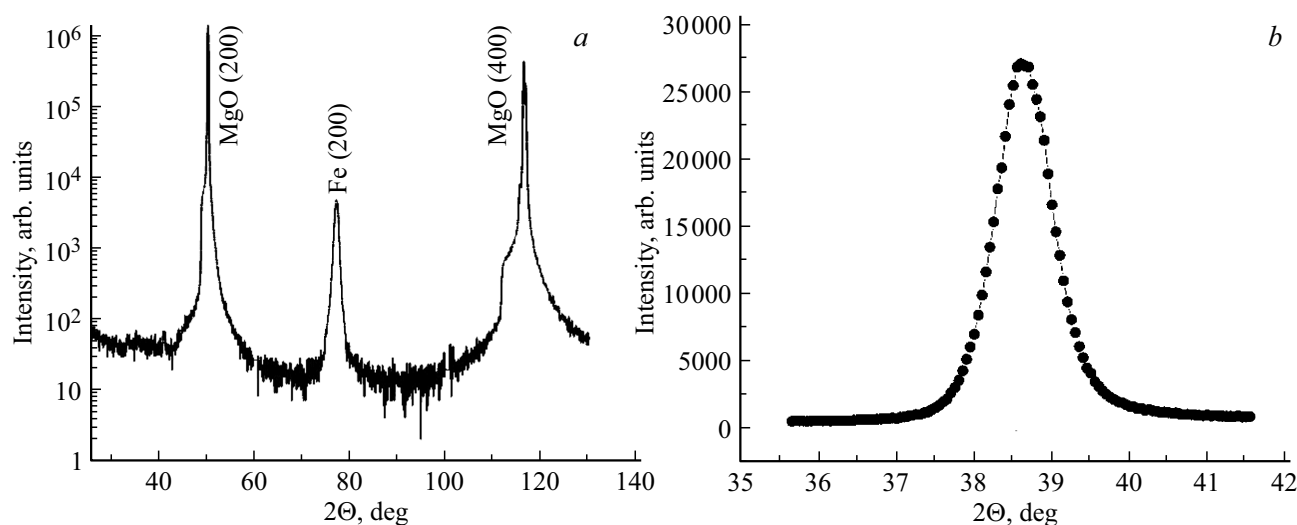


Рис. 1. *a* — Рентгеновская дифрактограмма образца $\text{MgO}/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$; *b* — кривая качания, измеренная на дифракционной линии (200) Fe.

на модернизированной установке „Катунь-С“ при давлении $1-5 \cdot 10^{-8}$ 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 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.

Терромагнитная обработка пленок была проведена в установке оригинальной конструкции при в постоянном магнитном поле напряженностью 2 kOe, приложенном в плоскости образца в интервале температур $200-300^\circ\text{C}$ в течение 60 min при атмосферном давлении.

Исследования структуры проводились на рентгеновском дифрактометре Philips PANalytical Empyrean в излучении CoK_α в геометрии $\Theta - 2\Theta$ геометрии скользящего падения первичного пучка (GIXRD). Для получения информации о совершенстве текстуры были измерены кривые качания.

Исследование топографии поверхности было проведено на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) 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 АВМ-1 в автоматическом режиме при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* показана рентгеновская дифрактограмма образца после напыления. На дифрактограмме наблюдается единственный структурный пик при $2\Theta = 77.25^\circ$ от (200) Fe с параметром решетки ОЦК Fe $a = 0.287\text{ nm}$. Остальные структурные пики при $2\Theta = 50.28$ и 116.38° относятся к монокристаллической подложке (200) MgO и (400) MgO соответственно. Это свидетельствует об эпитаксиальном росте пленки Fe и наличии кристаллической текстуры $\langle 100 \rangle$ в слое Fe. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера [16], составляет приблизительно 13 nm.

Для количественной оценки степени совершенства текстуры были проведены измерения угла рассеяния

Таблица 1. Параметры мёссбауэровского спектра (CEMS) пленки $\text{MgO}(100)/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$. (G — ширины 1-ой и 6-ой линий секстетов, δ — изомерный сдвиг, Q_s — квадрупольное расщепление, H_{hf} — сверхтонкое магнитное поле, S — площадь линии каждого секстета в % от общей площади спектра). Изомерные сдвиги приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$)

G , mm/s	δ , mm/s	Q_s , mm/s	H_{hf} , kOe	S , %
0.275 ± 0.009	0.005 ± 0.005	-0.015 ± 0.009	330.5 ± 0.9	100

текстуры γ . Соответствующая кривая качания показана на рис. 1, b . Величина γ является средним углом отклонения ориентировки части кристаллитов от преимущественной ориентации и экспериментально определяется как полная ширина на полувысоте (FWHM) кривой качания (ω -скан) вокруг рентгеновского пика (200). Для определения FWHM кривые качания были аппроксимированы функцией Гаусса. Величина γ составляет 0.8° , это свидетельствует о высокосовершенной текстуре $\langle 100 \rangle$, сформированной в слое Fe.

На поверхности исходного образца так же были детектированы пики комбинационного рассеяния света. На рис. 2 приведен соответствующий спектр КРС пленки $\text{MgO}/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$.

В спектре присутствуют слабоинтенсивные пики на частотах 333 и 847 cm^{-1} , соответствующие оксиду хрома Cr_2O_3 (малая концентрация оксида, аморфное состояние). Колебаний фаз оксидов железа и оксигидроксидов не обнаружено. Следует отметить, что эпитаксиальные пленки Fe (100) обладают высокой коррозионной стойкостью: так по данным работы [17] толщина оксидного слоя в пленке Fe не закрытой защитным слоем, при выдержке на воздухе в течение недели не превышает 0.5 nm . Естественно предположить, что образование Cr_2O_3 обусловлено естественным окислением слоя Cr толщиной 2 nm , а отсутствие дифракционных пиков оксида хрома на рентгеновской дифрактограмме, по видимому, обусловлено его рентгеноаморфным состо-

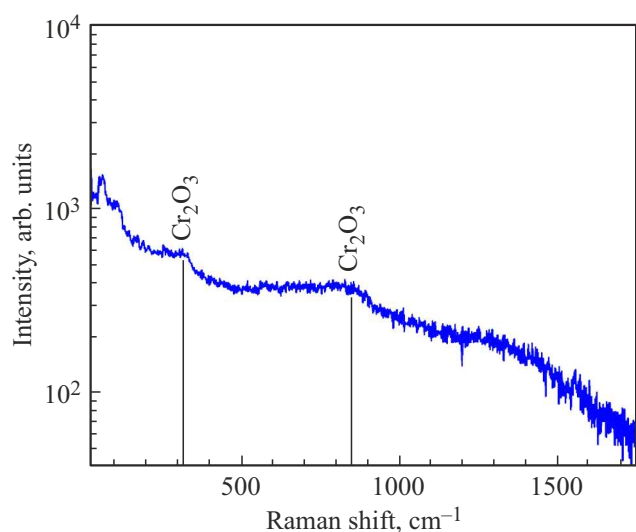


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света $\text{MgO}/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$.

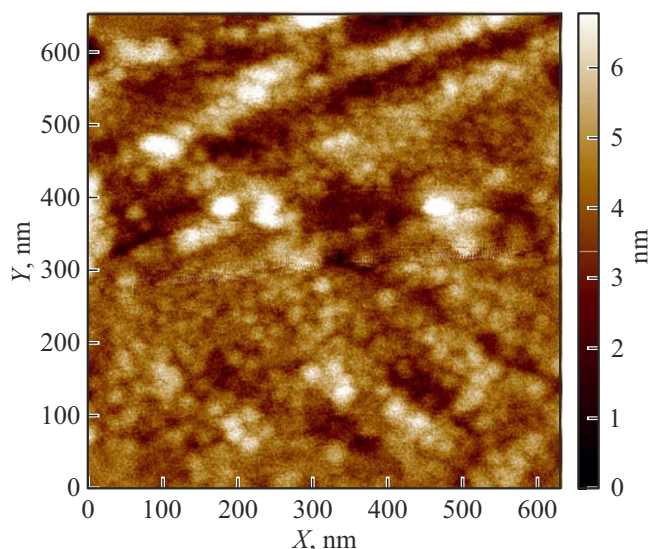


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности образца $\text{MgO}/\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$.

янием. Таким образом, по данным рентгеновской дифракции и спектроскопии КРС можно утверждать, что тонкий слой Cr_2O_3 препятствует диффузии кислорода в слой железа, формированию фаз оксидов и оксигидроксидов [18].

На рис. 3 приведено АСМ изображение поверхности пленки $\text{MgO}/\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ после напыления. Поверхность пленки характеризуется низкой среднеквадратичной шероховатостью $R_q = 0.20\text{ nm}$. Поверхность образца представляет собой нанокристаллиты размером $10\text{--}15\text{ nm}$. Такая структура поверхности наблюдалась также в работах [17,19] и обусловлена гетероэпитаксиальным ростом пленки Fe [20].

Экспериментальный мёссбауэровский спектр образца после напыления приведен на рис. 4. Точками обозначены экспериментальные значения, модельный спектр обозначен сплошной линией. Параметры CEMS спектра представлены в табл. 1. Расчетный спектр представляет собой зеемановский секстет, принадлежащий к фазе $\alpha\text{-Fe}$, и свидетельствующий о магнитоупорядоченном состоянии слоя Fe. Соединений оксидов и оксигидроксидов железа не обнаружено, что подтверждает результаты, полученные методами рентгеновской дифракции и спектроскопии КРС. Соотношение интенсивностей спектральных линий близко к $1:4:3:3:4:1$ и свидетельствует о направлении магнитного момента фазы $\alpha\text{-Fe}$

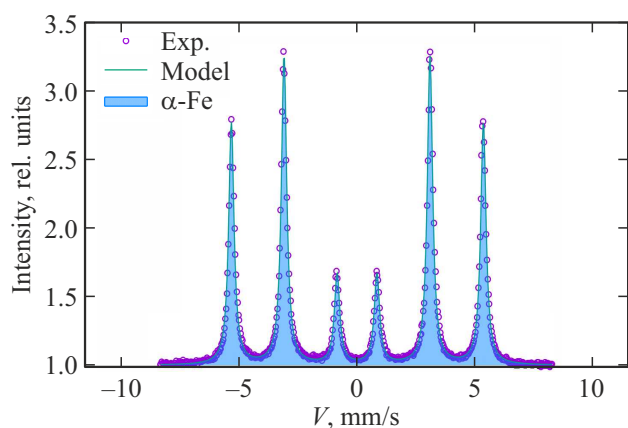


Рис. 4. Мёссбауэровский спектр (CEMS) пленки $\text{MgO}(100)/^{57}\text{Fe}(50 \text{ nm})/\text{Cr}(2 \text{ nm})$.

вдоль плоскости пленки (перпендикулярно направлению γ -лучей).

На рис. 5, *a* показаны петли магнитного гистерезиса образца, измеренные при ориентации магнитного поля вдоль легкого $[100]$ Fe и трудного $[110]$ Fe направлений. Из рис. 5 видно, что петля гистерезиса, измеренная вдоль $[100]$ выходит на насыщение быстрее по сравнению с петлей вдоль $[110]$. Коэрцитивная сила $H_c [100] = 40$ Ое несколько выше $H_c [110] = 33$ Ое, что свидетельствует о наличии анизотропии в плоскости пленки. Поле магнитной анизотропии (H_a), определенное как точка пересечения высокополевых участков петель гистерезиса, измеренных вдоль легкой и трудной оси намагничивания $[21]$ составляет $H_a = 500$ Ое. Полученные значения поля анизотропии и намагниченности насыщения $M_s = 212$ emu/g близки к значениям H_a и M_s для массивного Fe.

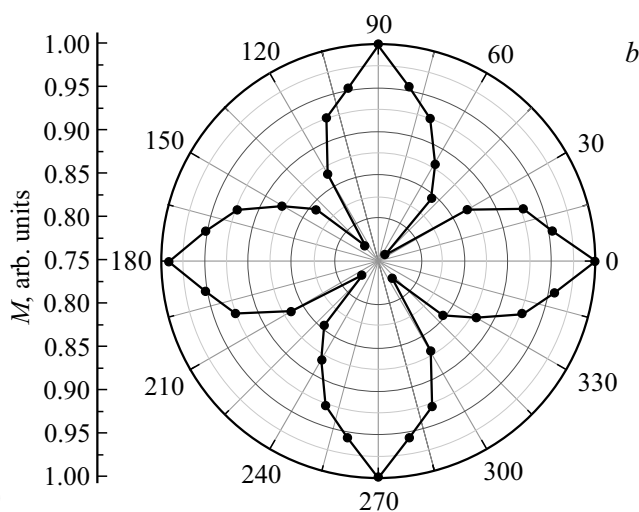
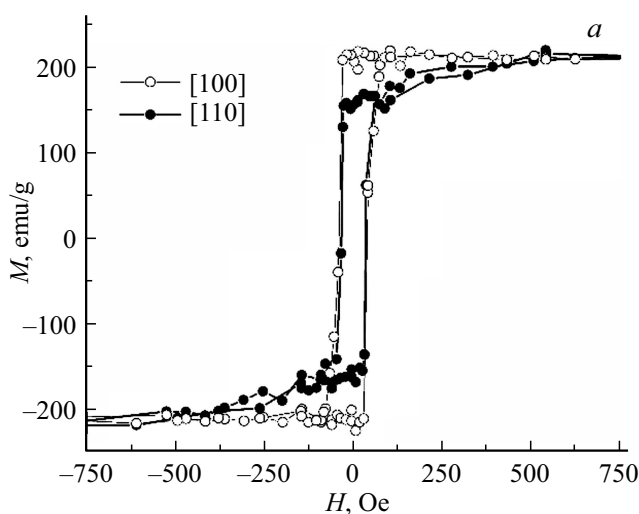


Рис. 5. *a* — Петли магнитного гистерезиса $\text{MgO}(100)/^{57}\text{Fe}(50 \text{ nm})/\text{Cr}(2 \text{ nm})$, измеренные вдоль легкого $[100]$ и трудного $[110]$ направлений в плоскости пленки; *b* — угловая зависимость относительной намагниченности $\text{MgO}(100)/^{57}\text{Fe}(50 \text{ nm})/\text{Cr}(2 \text{ nm})$, измеренная при повороте образца в магнитном поле напряженностью 100 Ое.

Наличие магнитной анизотропии в образце подтверждается и данными угловой зависимости намагниченности. На рис. 5, *b* показана полярная диаграмма относительной намагниченности, измеренная в магнитном поле $H = 100$ Ое, лежащим в плоскости пленки. Полученные данные свидетельствуют о наличии в плоскости пленки Fe анизотропии 4-го порядка.

Для формирования оксидной АФ фазы гематита, как следствие обменной связи, исходные образцы были подвергнуты процедуре отжига в магнитном поле, напряженностью 2000 Ое при атмосферном давлении. Магнитное поле при отжиге и при измерении было направлено вдоль $[100]$ Fe.

На рис. 6 показаны петли магнитного гистерезиса образцов после термомагнитной обработки при $T_a = 200, 250, 280$ и 300 °С длительностью 60 min. По вертикальной оси отложено отношение M/M_s^0 (M — намагниченность образца после отжига, M_s^0 — намагниченность этого же образца до термомагнитной обработки).

После отжига при $T_a = 200$ °С наблюдается незначительный рост H_c от 40 до 50 Ое, при этом отношение M/M_s^0 , характеризующее уменьшение объемной доли Fe после отжига, не изменяется. То есть такого температурного воздействия недостаточно для диффузии кислорода в слой Fe и формирования оксидных фаз, и слой Cr_2O_3 все еще действует как диффузионный барьер. При повышении температуры отжига до $T_a = 250$ °С гистерезисные свойства значительно изменяются: H_c возрастает до 150 Ое, а M/M_s^0 уменьшается до 0.55. При $T_a = 280$ °С H_c достигает максимального значения 190 Ое, при этом доля ФМ фазы Fe уменьшается до 0.41. После отжига при $T_a = 300$ °С соотношение M/M_s^0 уменьшается практически до 0, что означает отсутствие ФМ фазы Fe в пленке. Естественно предположить, что при таком режиме термообработки пленочная структура

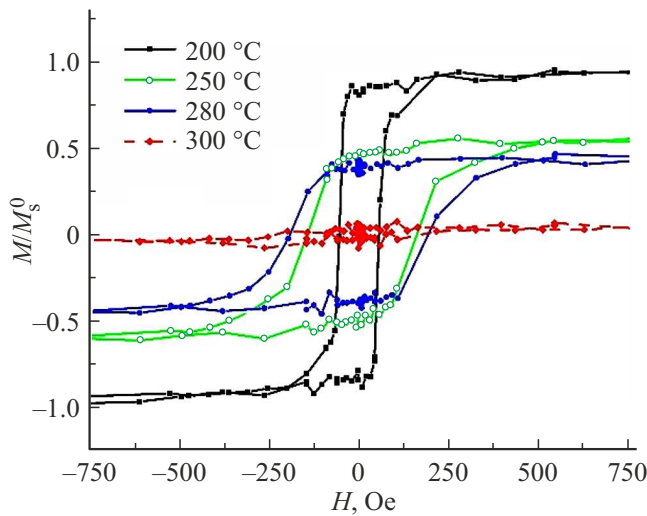


Рис. 6. Петли магнитного гистерезиса $\text{MgO}(100)/^{57}\text{Fe}(50 \text{ nm})/\text{Cr}(2 \text{ nm})$ после отжига при температурах 200, 250, 280, 300 °C. Длительность отжига — 60 min.

состоит полностью из оксидных фаз. Зафиксированные изменения гистерезисных свойств при $T_a = 250$ и 280 °C могут быть обусловлены несколькими причинами. Во-первых, снижение M/M_s^0 , очевидно связано с диффузией кислорода в слой Fe и уменьшением объемной доли Fe. Проникновение кислорода в Fe через слой Cr_2O_3 происходит по границам кристаллитов нанокристаллического слоя оксида хрома. Объемная диффузия в данном случае исключена. Это заключение можно сделать на основании сведений по коэффициентам диффузии [22]. Так, значения коэффициентов объемной (D_b) и зернограничной (D_{gb}) диффузии O_2 в Cr_2O_3 при температуре 250 °C равны $D_b = 1.82 \cdot 10^{-37}$ и $D_{gb} = 2.67 \cdot 10^{-22}$ м/с², соответственно. Глубину проникновения (x) кислорода в

результате диффузии можно оценить с помощью выражения: $x = 2\sqrt{Dt}$ (1), где t — время отжига. Рассчитанная глубина проникновения за время отжига ~ 60 min в случае объемной диффузии составит $\approx 10^{-8}$ nm, а в случае зернограничной диффузии ≈ 2 nm, что позволяет сделать вывод о том, что проникновение кислорода в Cr_2O_3 происходит по путям сверхбыстрой диффузии, таким как границы кристаллитов, а проникновение кислорода в Cr_2O_3 по механизму объемной диффузии практически исключено.

В тоже время наблюдается быстрая объемная диффузия кислорода в железо ($D_b = 8.17 \cdot 10^{-22}$ м/с² при 250 °C) [23], таким образом объемная глубина проникновения кислорода в $\alpha\text{-Fe}$ при температуре отжига 250 °C (при $t = 60$ min) составляет ≈ 4 nm, следовательно проникновение кислорода в слой железа по механизму объемной диффузии наиболее вероятно, кроме того возможна диффузия по путям ускоренной диффузии, в первую очередь по большеугловым границам зерен.

В свою очередь, значительный рост H_c слоя Fe является типичным признаком его обменной связи ФМ с закрепляющим антиферромагнитным слоем [3,4,6]. Мы считаем, что высокие значения H_c в отожженных образцах обусловлены наличием в пленках антиферромагнитной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Для подтверждения наличия в образце фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при $T_a = 250$ °C были использованы методы рентгеновская и мёссбауэровская спектроскопия, а также спектроскопия КРС.

На рис. 7, а показана рентгеновская дифрактограмма образца после отжига, полученная в геометрии скользящего падения первичного пучка (GIXRD), угол падения составлял 1°. Использование данной геометрии позволяет получить более интенсивный сигнал от поверхностного слоя, имеющего слаботекстурированную поликристаллическую структуру. Основные дифракции

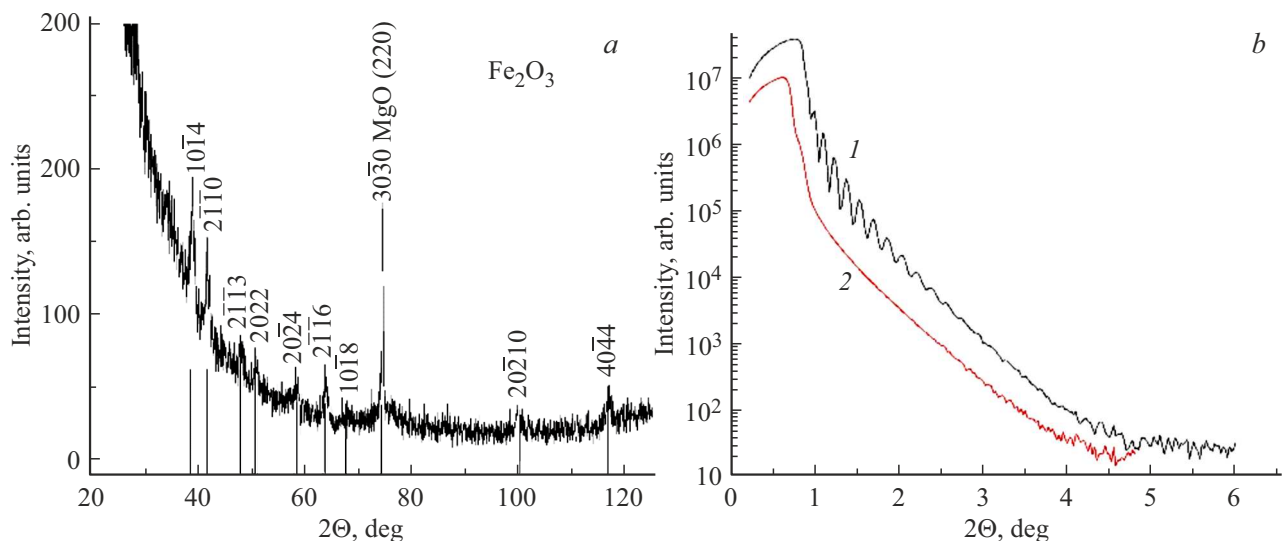


Рис. 7. а — GIXRD дифрактограмма образца $\text{MgO}/^{57}\text{Fe}(50 \text{ nm})/\text{Cr}(2 \text{ nm})$ после отжига при $T_a = 250$ °C-60 min; б — кривые отражения рентгеновской рефлектометрии образца $\text{MgO}/^{57}\text{Fe}(50 \text{ nm})/\text{Cr}(2 \text{ nm})$ до (1) и после (2) отжига $T_a = 250$ °C ($t = 60$ min).

Таблица 2. Параметры мёсбауэровского спектра (CEMS) пленки $\text{MgO}(100)/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ после отжига при $T_a = 250^\circ\text{C}$. (G — ширины 1-ой и 6-ой линий секстетов, δ — изомерный сдвиг, Q_S — квадрупольное расщепление, H_{hf} — сверхтонкое магнитное поле, S — площадь линии каждого секстета в % от общей площади спектра). Изомерные сдвиги приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$)

Компоненты спектра	G , mm/s	δ , mm/s	Q_S , mm/s	H_{hf} , kOe	S , %
$\alpha\text{-Fe}$	0.240 ± 0.009	0.005 ± 0.005	-0.025 ± 0.009	330.0 ± 0.9	43.5 ± 0.9
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.290 ± 0.009	0.350 ± 0.005	-0.160 ± 0.009	513.0 ± 0.9	45.3 ± 0.9
(Интерфейс) Fe^{2+} в оксиде железа	0.605 ± 0.009	0.815 ± 0.005	0.480 ± 0.009	432.5 ± 0.9	11.2 ± 0.9

онные пики, наблюдаемые на рис. 7, *a*, относятся к кристаллической фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В спектре также наблюдается незеркальный рефлекс от подложки MgO (220). На рис. 7, *b* представлены кривые отражения рентгеновской рефлектометрии до и после отжига. Период осцилляций на кривой отражения исходного образца соответствует общей толщине пленки в 55 нм (при номинальной толщине в 52 нм). Выраженные кессиговские осцилляции свидетельствуют о высокосовершенных интерфейсах с низкой шероховатостью. На кривой отражения рефлектометрии пленки после $T_a = 250^\circ\text{C}$ -60 min осцилляции отсутствуют, что, по-видимому, означает существенное ухудшение состояние межслойных границ и увеличение шероховатости интерфейса. Одновременно с этим наблюдается уменьшение критического угла, что является ожидаемым результатом окисления приповерхностного слоя Fe.

На рис. 8 показан спектр комбинационного рассеяния света образца после отжига при $T_a = 250^\circ\text{C}$. В спектре присутствуют высокоинтенсивные узкие фоновые пики на частотах 216, 235, 284, 400, 491, 600, 652, 809, 1065 и 1303 cm^{-1} , соответствующие спектру чистого оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, с высокой степенью кристалличес-

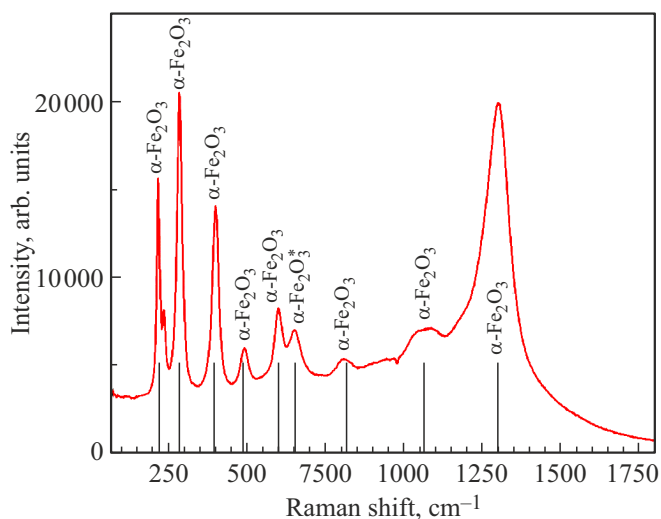


Рис. 8. Спектр комбинационного рассеяния света $\text{MgO}/\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ после отжига при $T_a = 250^\circ\text{C}$.

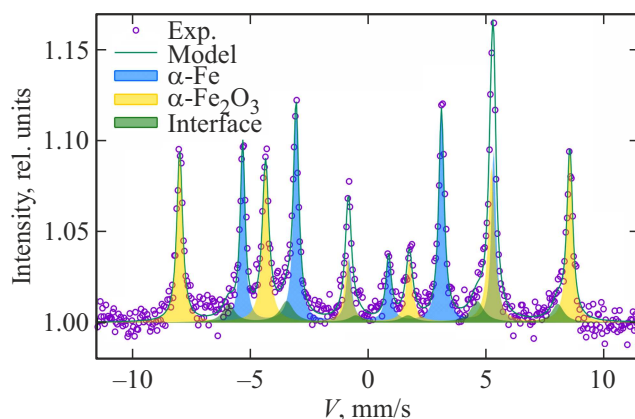


Рис. 9. Мёсбауэровский спектр (CEMS) $\text{MgO}/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ после отжига при $T_a = 250^\circ\text{C}$ ($t = 60\text{ min}$).

ности [24]. Пик на частоте 652 cm^{-1} , (отмечен звездочкой), относящийся к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по данным работ [25,26], также соответствует частотам пиков КРС оксидов FeO и Fe_3O_4 . Появление этого пика, вероятно, обусловлено наличием фазы между Fe и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с промежуточной валентностью железа. Пиков оксида хрома и колебаний фаз оксигидроксидов не обнаружено.

На рис. 9 приведен мёсбауэровский спектр пленки после отжига $T_a = 250^\circ\text{C}$. Точками обозначены экспериментальные значения, модельный спектр обозначен сплошной линией. Параметры CEMS спектра представлены в табл. 2.

Хорошее согласие экспериментального спектра с расчетным удается получить, если спектр представить в виде трех секстетов, как показано на рис. 9. В мёсбауэровском спектре кроме первоначального секстета от $\alpha\text{-Fe}$ (относительная площадь которого по отношению к площади всего спектра составляет 43.5%) обнаружены 2 дополнительных секстета. На основании моделирования ЯГР-спектров можно утверждать, что первый секстет относится к антиферромагнитному оксиду железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (площадь — 45.3%, $H_{\text{hf}} = 513.0 \pm 0.9\text{ Oe}$) [27,28]. Возникновение второго (площадь — 11.2%, $H_{\text{hf}} = 432.5 \pm 0.9\text{ Oe}$), вероятно, обусловлено атомами ^{57}Fe , расположенными в интерфейсной области между оксидной фазой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и ОЦК

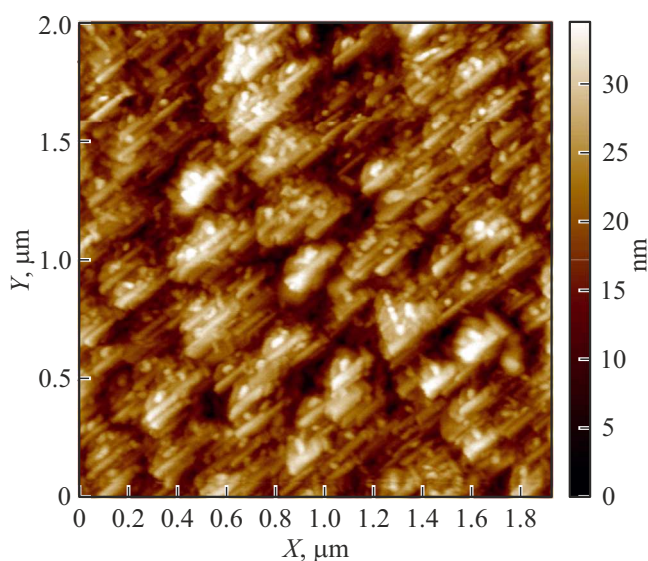


Рис. 10. АСМ-изображение поверхности образца $\text{MgO}/^{57}\text{Fe}(50 \text{ nm})/\text{Cr}(2 \text{ nm})$ после $T_a = 250^\circ\text{C}$.

железа. Согласно литературным данным, его можно отнести к Fe^{2+} в смешанном оксиде железа Fe_3O_4 и Fe_2O_3 , имеющих пониженные значения сверхтонких полей за счет наносостояния [29,30]. Его присутствие являлось ожидаемым, так как граница раздела между данными фазами из-за существенного различия в параметрах решетки, вероятнее всего не является полностью когерентной, и соответственно, будет иметь структуру отличную от формирующих интерфейс фаз [31].

На рис. 10 приведено АСМ-изображение поверхности пленки после отжига. После проведения термообработки поверхность образца структурирована, R_q составляет 5.0 nm. На поверхности формируются упорядоченные высокие столбчатые кластеры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером основания около 100 nm с цилиндрическими иглообразными наростами. Полученные данные качественно согласуются с данными работ [32–34].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о формировании в образце в результате отжига магнитоупорядоченной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Так же следует отметить, что смещения петли магнитного гистерезиса во всем исследованном интервале температур не зафиксировано. Отсутствие сдвига, вероятно, обусловлено низкой магнитной анизотропией $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Согласно данным работы [35], кристаллиты, имеющие низкую магнитную анизотропию, не обладают устойчивым состоянием, и их магнитное переключение происходит совместно с ФМ слоем, таким образом приводя к росту H_c . Повышение анизотропии возможно путем проведения дополнительной термообработки в магнитном поле [36]. Кроме того, состояние интерфейсной области между двумя материалами играет ключевую роль в формировании обменной связи [37,38]. Наличие интерфейсной области по данным мёссбауэровской спектроскопии (11 % площади спектра), с параметрами,

отличными от Fe и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, вероятно, указывает на ее структурную и химическую неоднородность, и возможное присутствие соединений, снижающих эффективность межслойной связи.

4. Заключение

Методами рентгеновской дифракции, спектроскопии КРС, мёссбауэровской спектроскопии и АСМ-микроскопии исследованы структурные свойства эпитаксиальных пленочных структур $\text{MgO}(100)/^{57}\text{Fe}(50 \text{ nm})/\text{Cr}(2 \text{ nm})$ после термомагнитной обработки в интервале $200\text{--}300^\circ\text{C}$. Установлено, что при отжиге выше 250°C в пленках формируется АФ фаза гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в виде столбчатых кластеров размером порядка 100 nm. При этом проникновение кислорода осуществляется преимущественно по границам зерен оксида хрома Cr_2O_3 и далее распространяется в слой железа по механизму объемной диффузии. Зафиксировано наличие интерфейсной фазы, показывающее несовершенство границы раздела. Исследованы изменения магнитных свойств при термомагнитной обработке. Установлено, что коэрцитивная сила возрастает от 40 до 190 Oe при повышении температуры отжига до 280°C , при этом сдвиг петли магнитного гистерезиса отсутствует.

Таким образом, для создания материалов с управляемыми магнитными характеристиками на основе системы железо–гематит необходимо проведение дополнительной термомагнитной обработки и исследование динамики изменения состояния межслойных границ при отжиге.

Благодарности

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

Финансирование работы

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

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**, 4, 0800130 (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**, 122 (2021). DOI: 10.3390/coatings11020122

- [4] F. Radu, H. Zabel. In: Magnetic Heterostructures. Springer Tracts in Modern Physics, vol. 227. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. (2008). P. 97.
- [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. Elsevier, Amsterdam (2003).
- [7] P. Li, C. Xia, Z. Zhu, Y. Wen, Q. Zhang, H.N. Alshareef, X.-X. Zhang. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 31, 5679 (2016). DOI: 10.1002/adfm.201504999
- [8] Y.X. Lu, J.S. Claydon, Y.B. Xu, S.M. Thompson, K. Wilson, G. van der Laan. *Phys. Rev. B* **70**, 233304 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.233304
- [9] S.S.A. Hassan, X. Yongbin, W. Jing, S.M. Thompson. *IEEE Trans. Magn.* **45**, 10, 4357 (2009). DOI: 10.1109/TMAG.2009.2025600
- [10] V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, A.S. Kamzin, C.V.V. Murallee Gopi, A. Khaleel, S. Alaabed, B. Issa, I.M. Obaidat. *AIMS Mater. Sci.* **9**, 1, 71 (2022). DOI: 10.3934/matricsci.2022005
- [11] A. Stierle, T. Mühge, H. Zabel. *J. Mater. Res.* **9**, 884 (1994). DOI: 10.1557/JMR.1994.0884
- [12] M.J. Graham, R.J. Hussey. *Oxid. Met.* **15**, 5/6, 407 (1981). DOI: 10.1007/BF00603533
- [13] R. Subbaraman, S.A. Deshmukh, S. K.R.S. Sankaranarayanan. *J. Phys. Chem. C* **117**, 5195 (2013).
- [14] Ю.В. Балдохин, Ю.Д. Перфильев, Л.А. Куликов, М.А. Бурназян. *Вестник Московского Университета. Химия.* **56**, 2, 91 (2015).
- [15] A. Marczynska, J. Skoryna, M. Lewandowski, L. Smardz. *Acta Phys. Pol., A* **127**, 2, 549 (2015). DOI: 10.12693/APhysPolA.127.549
- [16] B.D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, Inc., London. (1978).
- [17] I. Flis-Kabulska, B. Handke, N. Spiridis, J. Haber, J. Korecki. *Surf. Sci.* **507–510**, 865 (2002). DOI: 10.1016/S0039-6028(02)01364-X
- [18] Md.A. Mohiddon, K.L. Naidu, M.G. Krishna, G. Dalba, S.I. Ahmed, F. Rocca. *J. Appl. Phys.* **115**, 044315 (2014). DOI: 10.1063/1.4863309
- [19] T. Ashraf, C. Gusenbauer, J. Stangl, G. Hesser, R. Koch. *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 036001 (2015). DOI: 10.1088/0953-8984/27/3/036001
- [20] K. Thurmer, R. Koch, M. Weber, K.H. Rieder. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 9, 1767 (1995). DOI: 10.1103/PhysRevLett.75.1767
- [21] K.-Y. Wang, M. Sawicki, K.W. Edmonds, R.P. Campion, S. Maat, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, T. Dietl. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 217204 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.217204
- [22] S.C. Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin. *Mater. Sci. Eng. A* **212**, 6 (1996). DOI: 10.1016/0921-5093(96)10173-8
- [23] R. Barlow. P.J. Grundy. *J. Mater. Sci.* **4**, 797 (1969). DOI: 10.1007/BF00551075
- [24] E. Rani, V.K. Gupta, F. Gyakwaa, M. Kharbach, H. Singh, T. Alatarvas, A. Martinelli, T. Fabritius, M. Huttula. *Results Mater.* **23**, 100598 (2024). DOI: 10.1016/j.rinma.2024.100598
- [25] A. Koziol-Rachwal, N. Kwiatek, W. Skowronski, K. Grochot, J. Kanak, E. Madej, K. Freindl, J. Korecki, N. Spiridis. *Phys. Rev. B* **106**, 104419 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.106.104419
- [26] A.C. Sparavigna. *Raman Spectroscopy of the Iron Oxides in the Form of Minerals, Particles and Nanoparticles.* (2023) DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-22kh4-v2
- [27] B.M. Gleeson, S.M.M. Hadavi, D.J. Young. *Mater. High Temp.* **17**, 2, 311 (2000). DOI: 10.3184/096034000783640776
- [28] T. Fujii, M. Takano, R. Kakano, Y. Isozumi, Y. Bando. *J. Magn. Magn. Mater.* **135**, 231 (1994). DOI: 10.1016/0304-8853(94)90351-4
- [29] A.G. Roca, J.F. Marco, M. del Puerto Morales, C.J. Serna. *J. Phys. Chem. C* **111**, 50, 18577 (2007). DOI: 10.1021/jp075133m
- [30] G.M. da Costa, C. Blanco-Andujar, E. De Grave, Q.A. Pankhurst. *J. Phys. Chem. B* **118**, 11738 (2014). DOI: 10.1021/jp5055765
- [31] E. Młyńczak, K. Freindl, N. Spiridis, J. Korecki. *J. Appl. Phys.* **113**, 2, 024320 (2013). DOI: 10.1063/1.4775707
- [32] B. Tsedenbal, I. Hussain, M.S. Anwar, B.H. Koo. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **18**, 9, 6127 (2018). DOI: 10.1166/jnn.2018.15614
- [33] Q. Zhang, X. Lu, L. Chen, Y. Shi, T. Xu, M. Liu. *Mater. Lett.* **106**, 447 (2013). DOI: 10.1016/j.matlet.2013.08.029
- [34] J.F. Mir, S. Rubab, M.A. Shah. *Chem. Phys. Lett.* **741**, 137088 (2020). DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137088
- [35] K. O'Grady, L.E. Fernandez, G. Vallejo-Fernandez. *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 883 (2010). DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.12.011
- [36] A. Harres, J. Geshev. *J. Phys.: Condens. Matter.* **24**, 32, 326004 (2012). DOI: 10.1088/0953-8984/24/32/326004
- [37] A.E. Berkowitz, S.K. Sinha, E.E. Fullerton, D.J. Smith. *J. Appl. Phys.* **117**, 172607 (2015). DOI: 10.1063/1.4914340
- [38] E. Mlynczak, P. Luches, S. Valeri, J. Korecki. *J. Appl. Phys.* **113**, 234315 (2013). DOI: 10.1063/1.4811528

Редактор А.Н. Смирнов