

08,05

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

© 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 $\text{MgO}(100)/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$. Методами мёссбауэровской спектроскопии (CEMS), рамановской спектроскопии и вибрационной магнитометрии изучены изменения фазового состава и магнитных характеристик. Показано, что при окислении формируется антиферромагнитная фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с наличием дефектного слоя типа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом коэрцитивная сила возрастает до 230 Ое, а обменное смещение достигает 20 Ое. В результате отжига в вакууме происходит восстановление $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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 нанoeлектроники 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 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ как сопутствующих фаз (FeO , Fe_3O_4), так и про-

межуточных 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 ^{57}Fe . 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 $\text{MgO}(100)/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ при температурах отжига 250–280 °C приводит к формированию антиферромагнитной фазы гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). 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 $\text{Fe}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 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 $\text{MgO}/^{57}\text{Fe}/\text{Cr}$. 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 $\text{MgO}/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ были приготовлены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE) на модернизированной установке „Катунь-С“ при давлении $1\text{--}5 \cdot 10^{-8}$ Па на монокристаллические подложки $\text{MgO}(100)$. 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 отжиге 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 терромагнитной 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 CM-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. Магнитные свойства пленок при $T = 80\text{ K}$ были изучены с помощью магнитометра VSM 7407 VSM Lake Shore.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведен мёссбауэровский спектр пленки после отжига $T_a = 250^\circ\text{C}$, 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 $d_{\text{eq}} = d_{\text{init}} \cdot S\%/100$, характеризующая количество атомов ^{57}Fe , находящихся в данной фазе; d_{corr} — толщина с поправкой, рассчитана как $d_{\text{corr}} = d_{\text{eq}}^* \text{PBR}$, для оксидов Fe-PBR ≈ 2.1 — коэффициент Пиллинга-Бедворса (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 $\delta = 0.007\text{ mm/s}$ и $H_{\text{hf}} = 330\text{ kOe}$ относится к магнитоупорядоченной фазе $\alpha\text{-Fe}$. 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 $\delta = 0.347\text{ mm/s}$ и $H_{\text{hf}} = 513\text{ kOe}$ соответствует фазе гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [16]. Узкая ширина линии ($G = 0.268\text{ mm/s}$) 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-

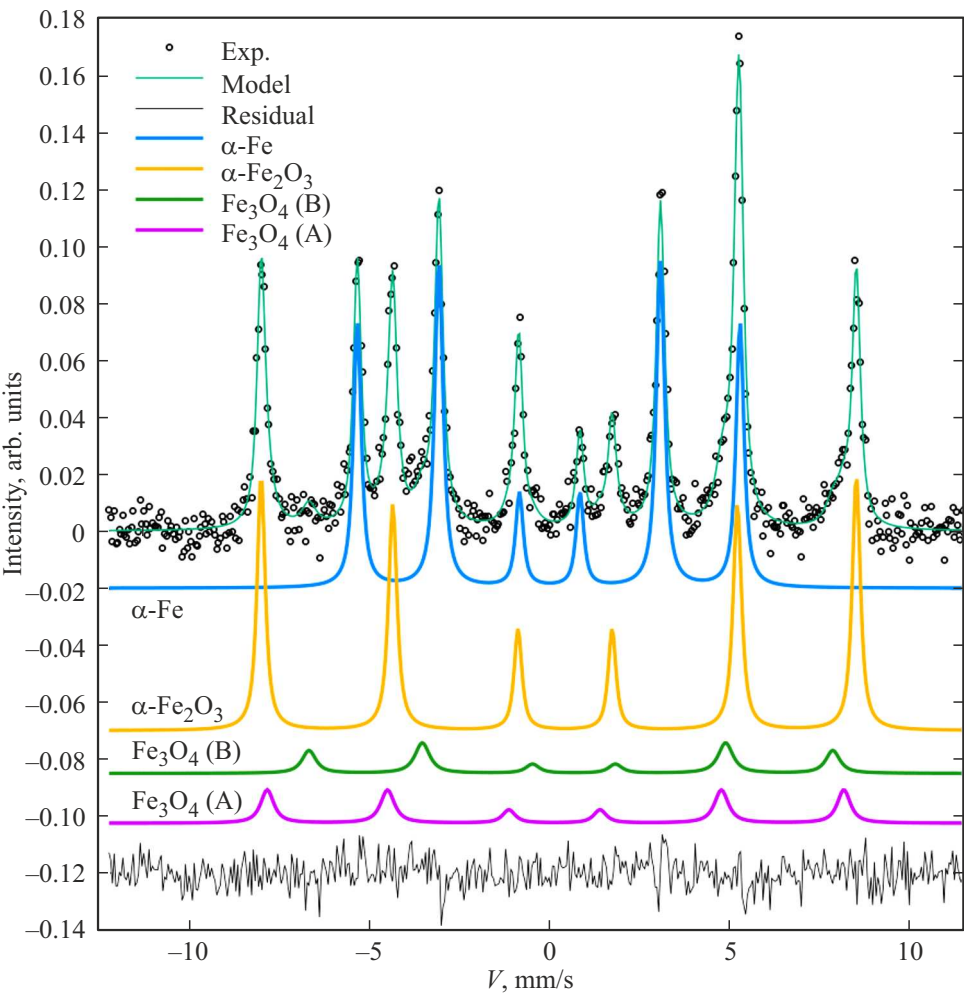


Рис. 1. Мёссбауэровский спектр (CEMS) $\text{MgO}/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ после отжига при $T_a = 250\text{ }^\circ\text{C}$, 60 min.

Таблица 1. Параметры мёссбауэровского спектра (CEMS) пленки $\text{MgO}(100)^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ после отжига при $T_a = 250\text{ }^\circ\text{C}$ — 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 $\alpha\text{-Fe}$

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	$\alpha\text{-Fe}$	0.007 ± 0.005	0.028 ± 0.009	330.1 ± 0.9	46.0	0.264 ± 0.009	—	23.0	23.0
2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	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 В-подрешетке), характерную для процесса трансформации магнетита в маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 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 nm). При этом доминирующей оксидной фазой является гематит, составляющий 82 % от общего объема всех оксидов. Невысокие значения

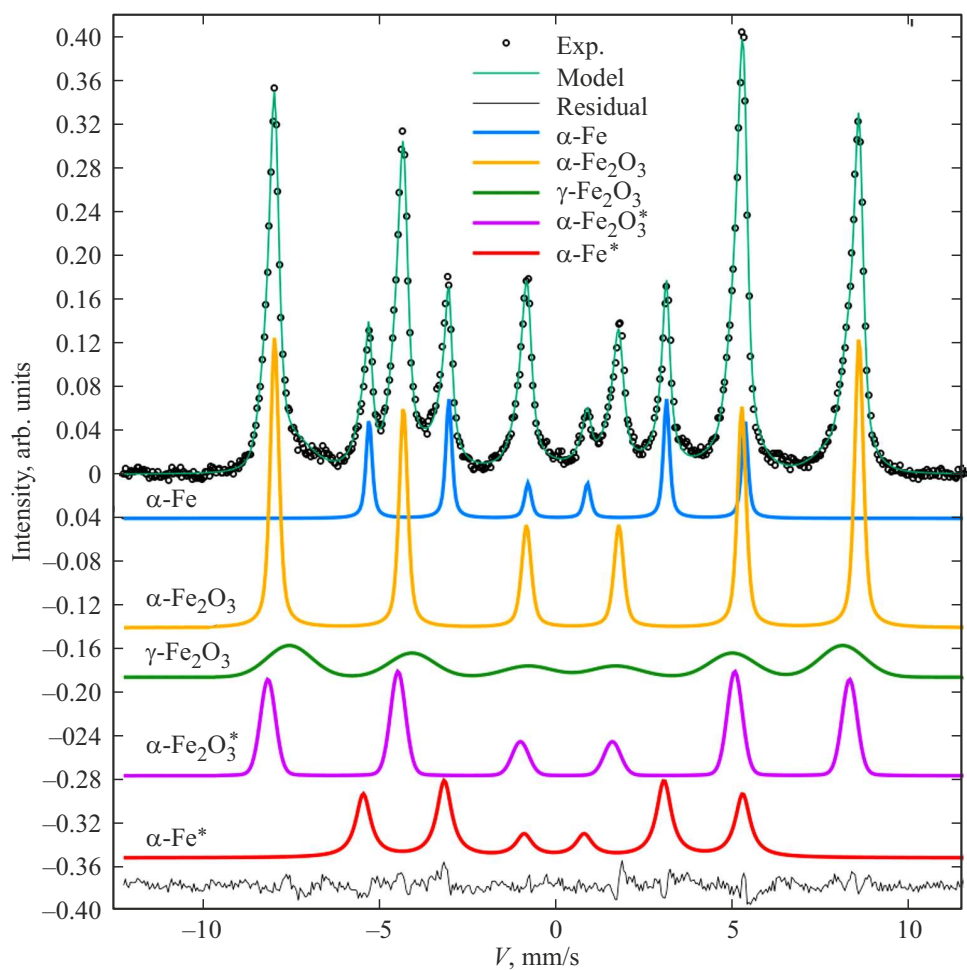


Рис. 2. Мёссбауэровский спектр (CEMS) $\text{MgO}/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ после отжига при $T_a = 250\text{ }^\circ\text{C}$, 120 min.

Таблица 2. Параметры мёссбауэровского спектра (CEMS) пленки $\text{MgO}(100)/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ после отжига при $T_a = 250\text{ }^\circ\text{C}$, 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 $\alpha\text{-Fe}$

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	$\alpha\text{-Fe}$	0.001 ± 0.005	0.020 ± 0.009	329.2 ± 0.9	17.0	0.206 ± 0.009	—	8.50	8.50
2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	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	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	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	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3^*$	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	$\alpha\text{-Fe}^*$	-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 $\alpha\text{-Fe}$ 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 СЕМС-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 $H_{hf} = 332.4$ kOe. Суммарная доля металлической фазы α -Fe (секстеты 1 и 5) уменьшилась с 46.0% до 27.9%, что соответствует уменьшению эквивалентной толщины железа до 14 nm.

Доля фазы α -Fe₂O₃ достигает 66.7% (сумма секстетов 2 и 4). Основной вклад вносит секстет 2 ($H_{hf} = 511.9$ kOe, $S = 50.1\%$), параметры которого соответствуют объемному гематиту. Секстет 4 ($S = 16.6\%$) с пониженными значениями $\delta = 0.15$ mm/s и $H_{hf} = 509$ kOe относительно секстета 2 и с уширенными резонансными линиями ($G = 0.506$ mm/s) также отнесен к α -Fe₂O₃. Общая толщина оксидного слоя α -Fe₂O₃ 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 -Fe₂O₃ [17]. Для ее описания использовалась аппроксимация одиночным секстетом со значительным уширением резонансных линий ($\delta = 0.330$ mm/s, $H_{hf} = 484.6$ 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 (Fe₃O₄- γ -Fe₂O₃) [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 ⁵⁷Fe, 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–Fe₂O₃ ($PBR \approx 2.1$) при котором объем сформированного оксида существенно превышает объем затраченного металла, создавая двуосное сжатие в плоскости пленки [15,27]. По-видимому, отсутствие переходного дефектного слоя Fe₃O₄, наблюдавшегося на первом этапе отжига, и формирование γ -Fe₂O₃ вызывает напряженное состояние в слое α -Fe.

В работе [28] показано, что переход $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и трансформация $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma$ -Fe₂O₃ 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 СЕМС 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 -Fe₂O₃ составляет 72.0% (секстеты 2 и 4), что соответствует толщине оксидного слоя α -Fe₂O₃ ≈ 76 nm. Рост интенсивности секстета 4- α -Fe₂O₃* ($S = 27.2\%$) указывает на увеличение доли наноразмерной фракции α -Fe₂O₃, 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 -Fe₂O₃ ($\delta = 0.350$ 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 ⁵⁷Fe и, как следствие, к снижению изомерного сдвига.

Наличие секстета 3- γ -Fe₂O₃ с параметрами ($\delta = 0.406$ mm/s, $H_{hf} = 468.1$ 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 $H_c = 230$ Oe и появлению сдвига петли гистерезиса $H_{ex} = 20$ 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-

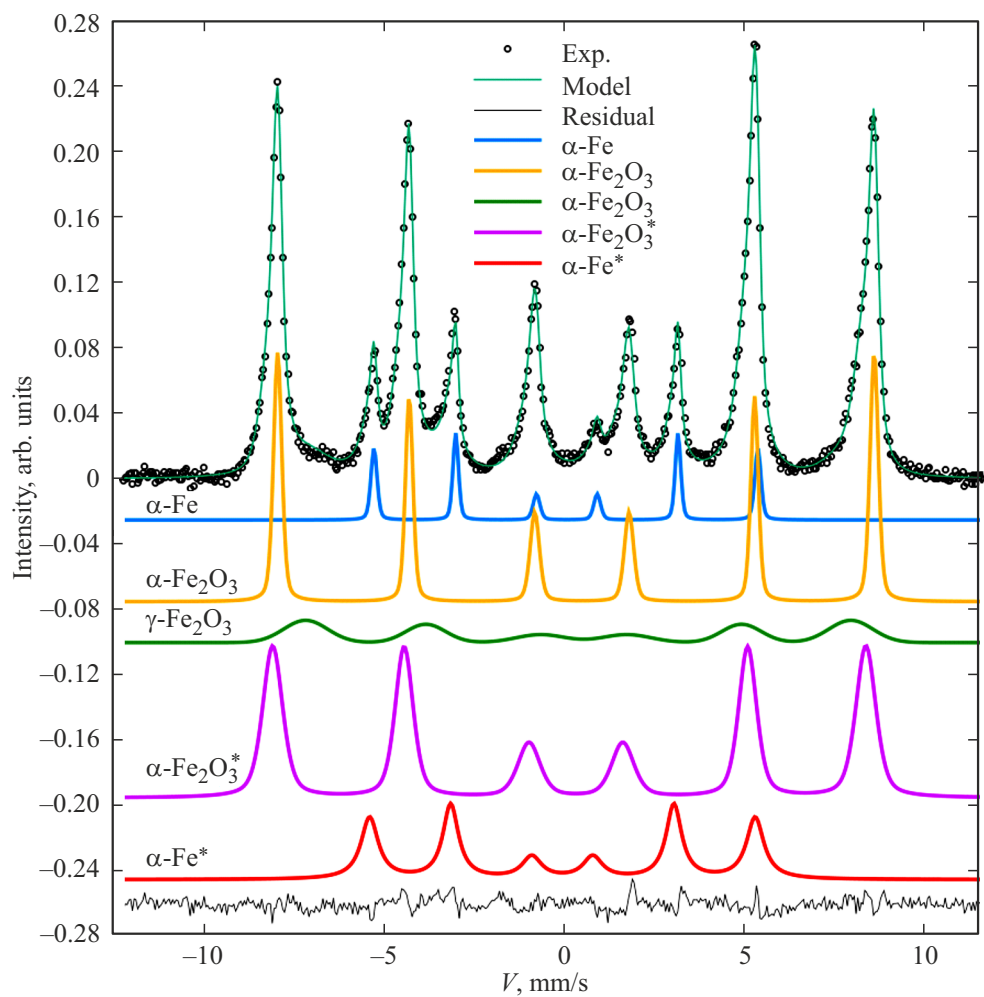


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр (CEMS) $\text{MgO}/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ после отжига при $T_a = 250\text{ }^\circ\text{C}$, 180 min.

Таблица 3. Параметры мёссбауэровского спектра (CEMS) пленки $\text{MgO}(100)/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ после отжига при $T_a = 250\text{ }^\circ\text{C}$, 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 $\alpha\text{-Fe}$

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	$\alpha\text{-Fe}$	0.004 ± 0.005	0.025 ± 0.009	329.6 ± 0.9	12.9	0.201 ± 0.009	—	6.45	6.45
2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	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	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	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	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3^*$	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	$\alpha\text{-Fe}^*$	-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 $t_a \geq 2\text{ h}$, по-видимому, обусловлено ростом энергии магнитной анизотропии АФ зерен $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, вследствие увеличения их объема. Однако наблюдаемые в CEMS-спектрах аномалии —

значительное уширение линий секстета 3, отрицательный изомерный сдвиг $\alpha\text{-Fe}$ и напряженное состояние наноразмерного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ указывают на более сложный механизм формирования интерфейса. Относительно ма-

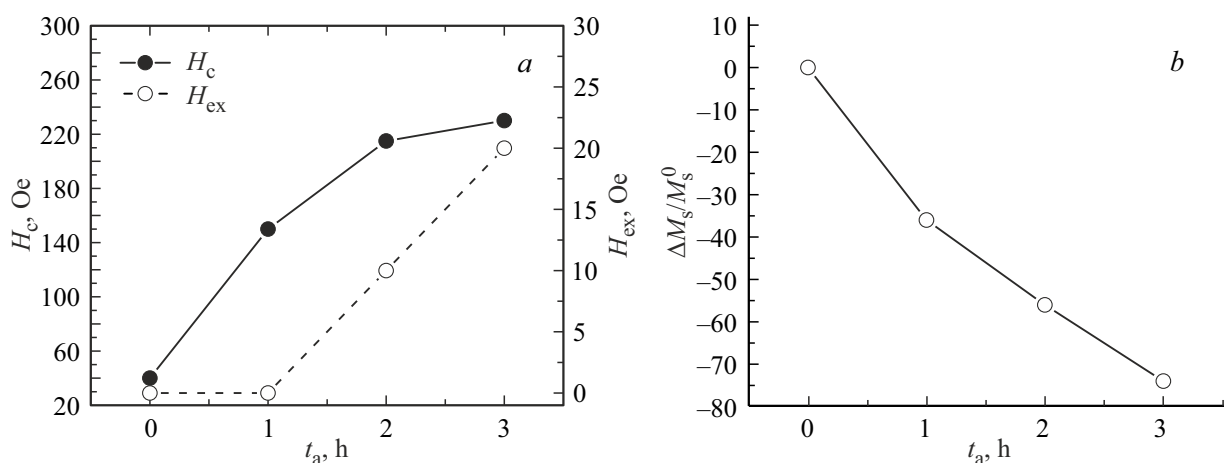


Рис. 4. Зависимости H_c и H_{ex} (a) и $\Delta M_s/M_s^0$ (b) $\text{MgO}(100)^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ после ступенчатого отжига при $T_a = 250^\circ\text{C}$, 60 min, 120 min и 180 min.

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 $\alpha\text{-Fe}$ антиферромагнитным оксидом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что ослабляет эффективную обменную связь на границе раздела ФМ/АФ и приводит к наблюдаемым малым величинам H_{ex} .

После высоковакуумного отжига при температуре $T_a = 200^\circ\text{C}$ 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 $T_a = 400^\circ\text{C}$ — 120 min наблюдаются выраженные изменения в СЕМС-спектрах (рис. 5, табл. 5), что свидетельствует о принципиальных изменениях фазового состава и состояния интерфейсов в пленке. В результате отжига происходит восстановление $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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 $\alpha\text{-Fe}^*$ с отрицательным изомерным сдвигом ($\delta = -0.108\text{ mm/s}$) и одновременное формирование обогащенного Fe^{2+} интерфейса со структурой дефектной шпинели (секстет 4, $\delta = 0.815\text{ mm/s}$; $H_{hf} = 444\text{ kOe}$).

Значение сверхтонкого магнитного поля секстета 4 ($H_{hf} = 444\text{ kOe}$) 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 $\alpha\text{-Fe}$ 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 $T_a = 400^\circ\text{C}$ (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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отсутствуют.

Петля магнитного гистерезиса образца после вакуумного отжига при $T_a = 400^\circ\text{C}$, 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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Образующийся в ходе вакуумного восстановления магнетит Fe_3O_4 является ферри-магнетиком и не вносит вклад в обменное смещение.

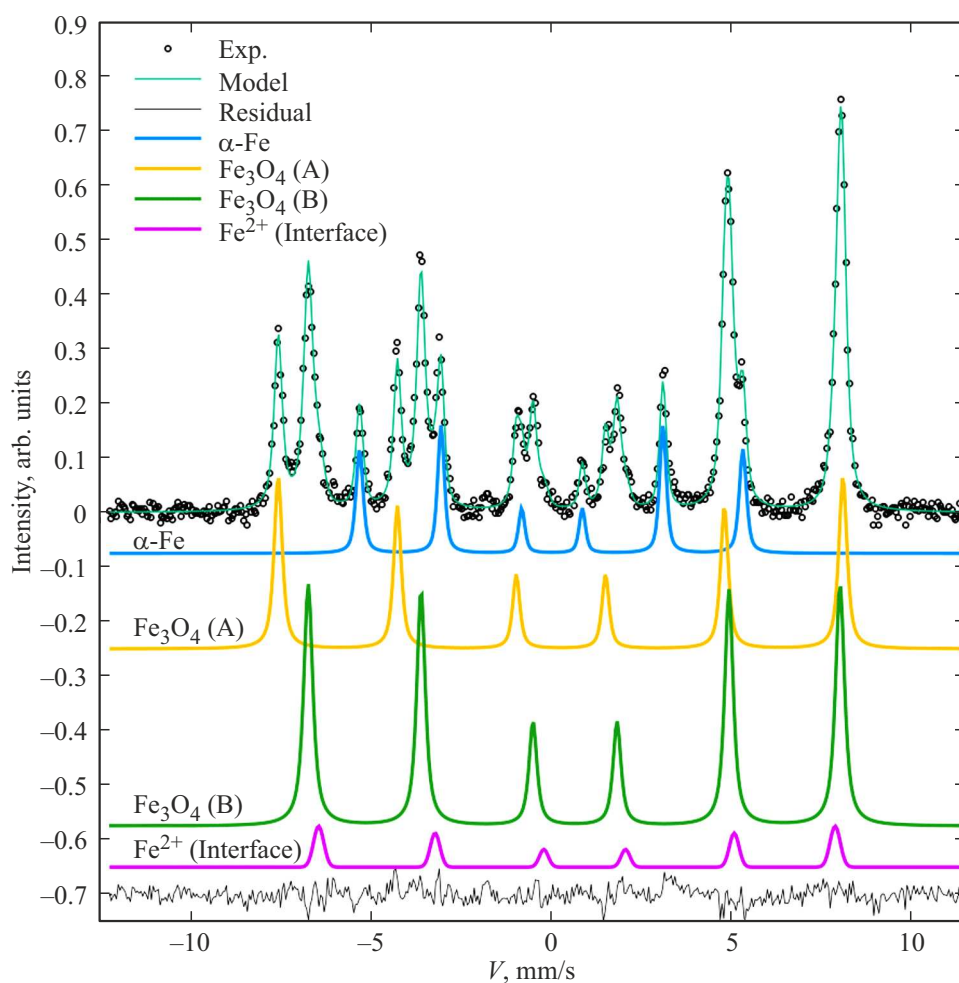


Рис. 5. Мёссбауэровский спектр (CEMS) $\text{MgO}/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ после высоковакуумного отжига при $T_a = 400^\circ\text{C}$, 120 min.

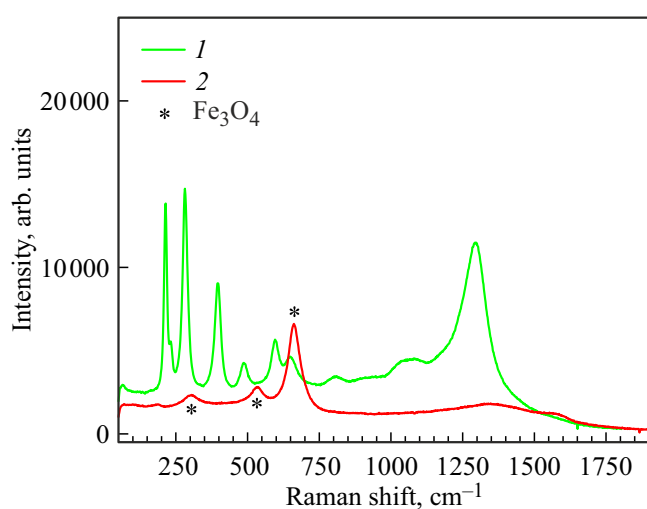


Рис. 6. Спектр комбинационного рассеяния света $\text{MgO}/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ 1 — $T_a = 250^\circ\text{C}$, 180 min, 2 — $T_a = 250^\circ\text{C}$, 180 min + 400°C , 120 min, $p = 10^{-8}$ Pa.

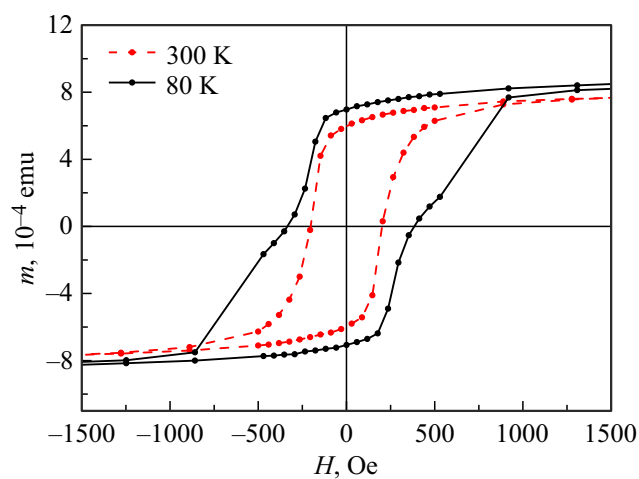


Рис. 7. Петли магнитного гистерезиса образца $\text{MgO}(100)/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ после ступенчатого отжига при $T_a = 250^\circ\text{C}$, 180 min и при 400°C , 120 min, $p = 10^{-8}$ Pa. Петли гистерезиса измерены при $T = 300\text{ K}$, и после FC в поле 10 kOe при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

Однако, после охлаждения в магнитном поле 10 кОе до 80 К в пленке формируется сдвиг петли гистерезиса $H_{\text{ex}} = 30$ Ое, при этом $H_{\text{с}}$ возрастает до 350 Ое. При охлаждении ниже температуры Вервея ($T_v = 120$ К) магнетит переходит из кубической в низкосимметричную (моноклинную) фазу с увеличением константы магнитной анизотропии [35]. Это приводит к эффективному закреплению спинов на интерфейсе $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{O}_4$. Однако малая величина H_{ex} свидетельствует о существенном ослаблении обменной связи. Согласно данным СЕМС, 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 мёсбауэровской спектроскопии (СЕМС), вибрационной магнитометрии и рамановской спектроскопии исследованы структурные и магнитные свойства эпитаксиальных пленок $\text{MgO}(100)/^{57}\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Cr}(2\text{ nm})$ после ступенчатого окисления при 250 °С (до 3 h) и последующего вакуумного отжига при 400 °С. Установлено, что при окислении формируется антиферромагнитная фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с наличием дефектного слоя типа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Исследованы изменения магнитных свойств пленок в процессе термомагнитной обработки. Коэрцитивная сила возрастает до 230 Ое, а обменное смещение достигает 20 Ое. Вакуумный отжиг приводит к восстановлению $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до Fe_3O_4 , полной релаксации напряжений и формированию обогащенного Fe^{2+} интерфейса. При охлаждении ниже температуры Вервея (≈ 120 К) в системе $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ формируется сдвиг петли гистерезиса 30 Ое.

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 $T = 80$ К 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. Marczyńska, 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. Mlynczak, 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] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, A.A. 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. 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. 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