03,05,08

Магнитные свойства субмикронных слоев α-Fe_2O_3, выращенных на сапфире методом mist-CVD

© П.В. Харитонский[1], В.И. Николаев[1], Р.Б. Тимашов[1], А.И. Степанов[1], М.П. Щеглов[1], К.Г. Гареев[1,2,¶], А.Ю. Ралин[3], Е.С. Сергиенко[1,4]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
Санкт-Петербург, Россия
[3] Дальневосточный федеральный университет,
Владивосток, Россия
[4] Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kggareev@yandex.ru

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

Исследованы магнитные свойства субмикронных слоев оксида железа-III, выращенных методом mist-CVD эпитаксии на сапфировой подложке базисной ориентации (0001) с буферным слоем 2*H*-GaN и без него. Показано, что оба слоя по составу близки к α-Fe_2O_3 (гематит). Наличие буферного слоя GaN приводит к увеличению намагниченности насыщения и остаточной намагниченности насыщения. Данные магнитометрии и магнитно-силовой микроскопии позволили выполнить теоретические оценки, свидетельствующие о наличии вихревых магнитных структур в исследованных слоях.

Ключевые слова: Оксид железа, гематит, маггемит, нитрид галлия, субмикронные слои, сапфир, mist-CVD, магнитный гистерезис, магнитные состояния, вихревые структуры.

DOI: 10.61011/FTT.2025.07.61185.23HH-25

1. Введение

Полиморфные модификации оксида железа-III (α-, β-, γ- и ε-Fe_2O_3) относят к разбавленным магнитным полупроводникам или диэлектрикам [1,2], которые в виде тонких пленок являются перспективными для спинтроники, магнитооптики, фотоэлектрохимической очистки воды и др., что обусловлено широкой запрещенной зоной, высокой концентрацией носителей заряда *n*-типа, высокой температурой Кюри, экологичностью и технологичностью (см, например, [3,4]).

Известно [5], что при комнатной температуре объемные образцы гематита (α-Fe_2O_3), содержащие субмикронные кристаллы с линейными размерами $0.12-0.45\,\mu$m, имеют большие значения коэрцитивной силы $H_c = 150-350$ mT, в то время как для кристаллов с размерами $1.0-5.5$ mm значения $H_c = 0.8-23.0$ mT (в базисной плоскости). Кристаллы гематита обязаны своим высоким значением H_c в основном магнитоупругой анизотропии, вызванной в мелких частицах внутренними напряжениями, а в крупных, где произошла релаксация напряжений, — дефектами, такими как дислокации. Отношение остаточной намагниченности насыщения M_{rs} к намагниченности насыщения M_s для гематита в однодоменном (SD) состоянии $M_{rs}/M_s = 0.5-0.7$, что незначительно отличается от отношения в многодоменном (MD) состоянии $M_{rs}/M_s = 0.5-0.9$. При этом значения отношения коэрцитивной силы по остаточной намагниченности H_{cr} к коэрцитивной силе H_c существенно отличаются: SD — $H_{cr}/H_c = 1.5-1.6$; MD — $H_{cr}/H_c = 1.0-1.2$. В работе [5] также показано, что пороговый размер SD состояния составляет от $15\,\mu$m до нескольких десятков μm, но, вероятно, не достигает значения $100\,\mu$m.

На основании результатов построения FORC-диаграмм (First Order Reversal Curve) для синтезированных и природных объемных образцов, содержащих кристаллы гематита, показано [6], что в нулевом внешнем поле маловероятно наличие вихревых структур (single vortex, SV состояние). В отличие от объемных образцов, в тонких слоях гематита часто возникают вихревые структуры, например, в эпитаксиальных пленках гематита толщиной 10 nm, осажденного магнетронным распылением на сапфире с буферным слоем Co(1 nm)/Al(1 nm) [7].

Целью настоящей работы являлось исследование магнитных свойств субмикронных слоев оксидов железа, полученных методом ультразвуковой паровой химической эпитаксии (mist-CVD) на сапфировой подложке базисной ориентации (0001) без буферного слоя и с буферным слоем нитрида галлия.

2. Материалы и методы

Субмикронные слои оксидов железа в образцах Fe_2O_3/Al_2O_3 и $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$ осаждали методом уль-

тразвуковой паровой химической эпитаксии (mist-CVD) в реакторе собственной конструкции [8]. Тонкие слои были выращены из водного раствора ацетилацетоната железа ($Fe(acac)_3$). Раствор распылялся ультразвуковыми излучателями (частота 2.4 MHz) и подавался в виде капель 10–100 nm в реактор транспортным газом (аргон), куда поступал и кислород. Соотношение их потоков было 2 : 1. Осаждение происходило на сапфировой подложке базисной ориентации (0001) с буферным слоем 2*H*-GaN и без него. Температура в зоне роста составляла 500 °C.

Микроскопические исследования проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) „Zeiss Merlin“ (Carl Zeiss AG, Германия) с полевым эмиссионным катодом, колонной электронной оптики „GEMINI-II“ и безмаслянной вакуумной системой. СЭМ-изображения были получены с использованием детектора обратно рассеянных электронов. Анализ элементного состава выполнялся при помощи встроенной аналитической приставки рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Фазовый состав был охарактеризован методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра „ДРОН 8“ (ИЦ „Буревестник“, Россия). Гистерезисные кривые были построены с помощью вибрационного магнитометра „LakeShore 7410“ (Lake Shore Cryotronics Inc., США) при температуре 295 K при намагничивании параллельно плоскости слоя. Для визуализации распределения магнитных полей (наблюдения доменной структуры) использовался метод магнитносиловой микроскопии (МСМ) в динамическом (полуконтактном) режиме на установке „INTEGRA-AURA“ (NT-MDT, Россия). Теоретический анализ магнитных свойств образца проводился на основе подходов микромагнетизма и магнитной гранулометрии (см., например, [9]).

3. Результаты и обсуждение

СЭМ-изображения полученных слоев приведены на рис. 1. Характерные размеры кристаллов, вероятно, оксидов железа (светлые области на изображениях) показаны на рис. 1, *a* и рис. 1, *b*. Рис. 1, *c* демонстрирует граничную область сплошного слоя оксида железа в образце $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$.

Кристаллы оксида железа в Fe_2O_3/Al_2O_3 (рис. 1, *a*) имеют мелкозернистую, наноразмерную структуру. Они характеризуются неоднородной морфологией, имеют неправильную форму, чаще близкую к многогранной (полиэдрической) структуре с закруглёнными гранями и сглаженными углами. Линейный размер кристаллов порядка 100 nm. Они образуют сростки в колончатой структуре, что может быть связано с условиями роста слоя, и распределены равномерно по поверхности, образуя сплошной плотноупакованный наноструктурированный слой с высокой степенью агрегации. Между отдельными кристаллами наблюдаются несплошности и границы, что может влиять на магнитные и физико-химические свойства материала.

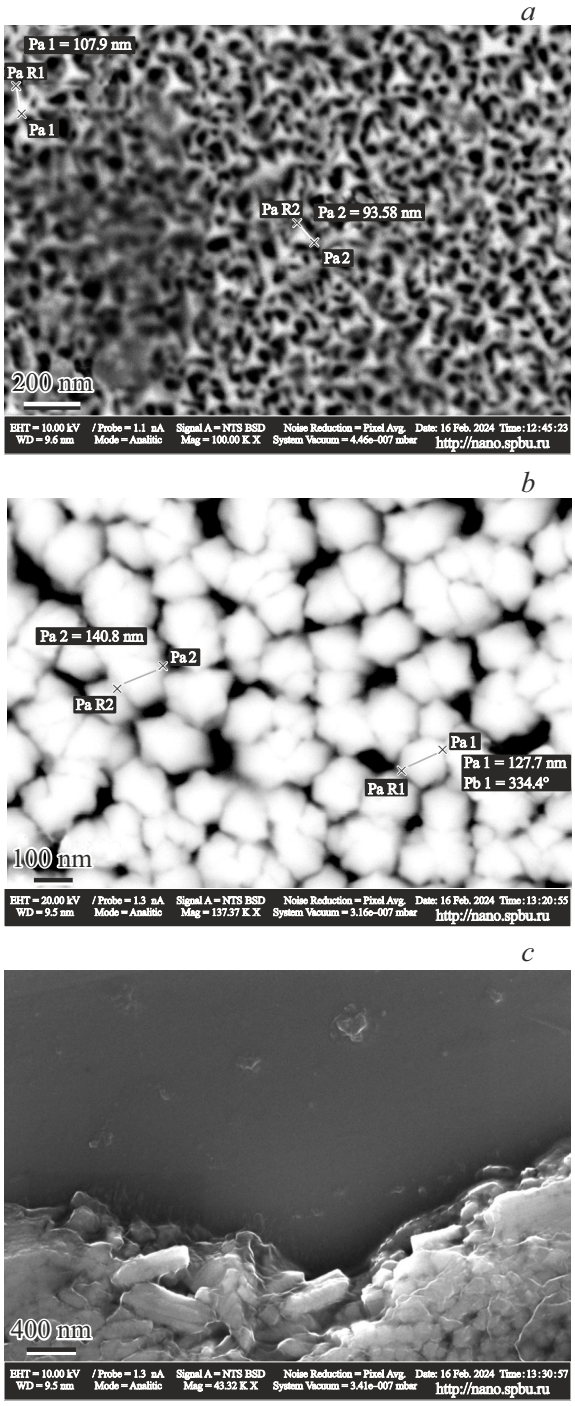

Рис. 1. СЭМ-изображения полученных слоев: Fe_2O_3/Al_2O_3 (*a*); $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$ (*b* — общий вид и *c* — вид у края образца).

В образце $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$ (рис. 1, *b*) кристаллы также имеют многогранную (полиэдрическую), но более округлую форму со средним размером 120–140 nm. Кристаллы упакованы плотно (см. рис. 1, *c*), образуя непрерывную зернистую структуру, то есть обменное взаимодействие влияет на магнитное состояние всего слоя. Видно, что кристаллы оксида железа не образуют монослойную структуру и расположены в несколько

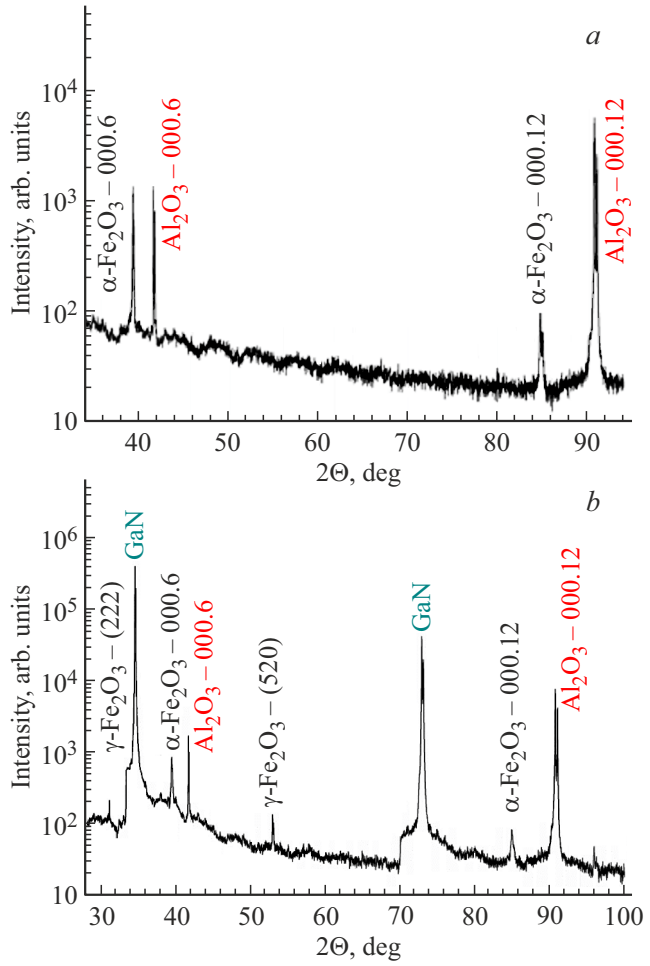

Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы полученных слоев: *a* — Fe_2O_3/Al_2O_3; *b* — $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$.

уровней. Наблюдаются локальные пустоты между кристаллами, что может свидетельствовать о диффузионных процессах на этапе осаждения.

Результаты анализа элементного состава приведены в табл. 1. Для образца Fe_2O_3/Al_2O_3 полученное значение

Таблица 1. Элементный состав внешнего поверхностного слоя образцов Fe_2O_3/Al_2O_3 и $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$, полученный методом РСМА

Химический элемент	Атомная доля,%	
	Fe_2O_3/Al_2O_3	$Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$
Fe	39.94	24.28
O	60.06	70.15
Ga	0.00	5.57

соотношения кислорода и железа соответствует оксиду железа-III. Анализ образца $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$ демонстрирует повышенное содержание кислорода. Это может быть связано с несколькими причинами. Во-первых, в РСМА лёгкие элементы, такие как кислород, не всегда точно анализируются и могут быть переоценены за счет близкого по массе азота. Во-вторых, кислород может дополнительно регистрироваться от подложки или других присутствующих соединений.

Рентгеновские дифрактограммы исследуемых слоев приведены на рис. 2. Слой на сапфире без буфера (рис. 2, *a*) имеет признаки только тригональной структуры — гематит (α-Fe_2O_3), тогда как в слое оксида железа при наличии буферного слоя GaN (рис. 2, *b*) наблюдается сосуществование фаз гематита и маггемита (γ-Fe_2O_3).

МСМ-изображения поверхности слоя оксида железа образцов представлены на рис. 3 в трехмерной реконструкции. Видны вариации магнитного контраста, что свидетельствует о наличии неоднородных магнитных областей. Для образца Fe_2O_3/Al_2O_3 (рис. 3, *a*) зафиксирована сложная, но упорядоченная магнитная структура, характеризующаяся сочетанием продольно ориентированных полос и локализованных неоднородных областей. Такая конфигурация магнитного разделения может быть обусловлена кристаллографическими особенностями роста Fe_2O_3 на сапфировой подложке Al_2O_3, а также влиянием внутренних механических напряжений и дефектов.

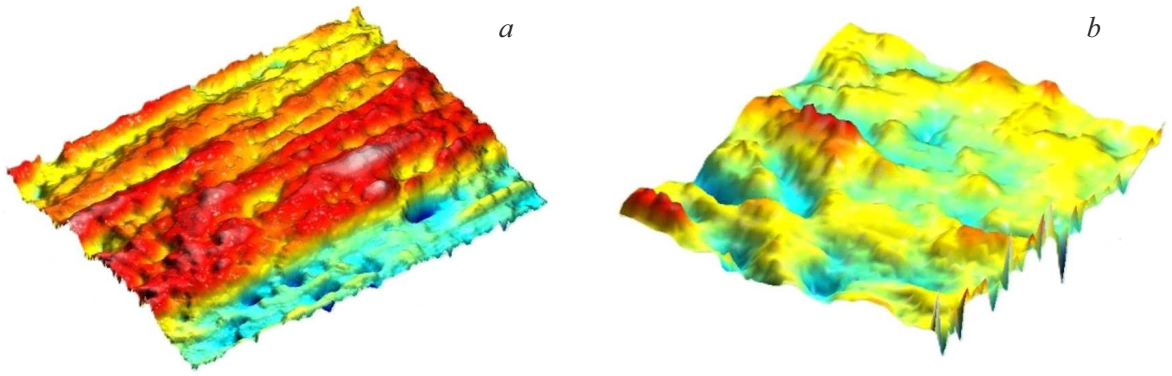

Рис. 3. Трехмерная реконструкция данных МСМ: *a* — Fe_2O_3/Al_2O_3; *b* — $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$. Размеры области сканирования $20 \times 20\,\mu$m.

Таблица 2. Гистерезисные параметры слоев оксидов железа

Образец	$\mu_0 H_c$, mT	$\mu_0 H_{cr}$, mT	M_s, mA · m^2/kg	M_{rs}, mA · m^2/kg	H_{cr}/H_c	M_{rs}/M_s
Fe_2O_3/Al_2O_3	5	6	33	2	1.2	0.06
$Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$	4	6	46	4	1.5	0.09

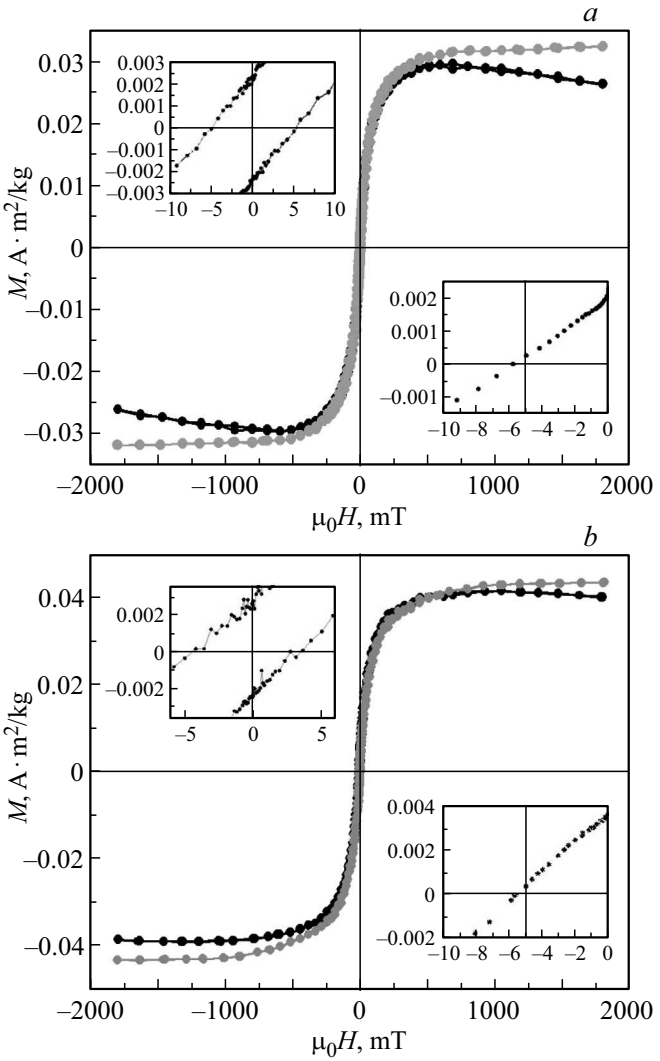

Рис. 4. Гистерезисные кривые и кривые разрушения остаточной намагниченности насыщения M_{rs} для слоев: *a* — Fe_2O_3/Al_2O_3; *b* — $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$; центральные области петель гистерезиса приведены на врезках в левом верхнем углу. Направление внешнего поля параллельно слою.

На рис. 3, *b*, для образца $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$, фиксируются локализованные магнитные области с варьирующейся контрастностью. В отличие от образца Fe_2O_3/Al_2O_3, эти области имеют хаотичное распределение, что может быть обусловлено наличием ферримагнитных областей γ-Fe_2O_3 (маггемит), их межфазным взаимодействием с α-Fe_2O_3 (гематит) и влиянием подложки GaN.

На рис. 4 приведены гистерезисные кривые для образцов, полученные при комнатной температуре с учетом поправки на диамагнетизм сапфировой подложки (серая кривая) и без нее (черная кривая), а также кривые разрушения остаточной намагниченности насыщения M_{rs} (приведены на врезках в правом нижнем углу).

В табл. 2 приведены гистерезисные параметры и магнитно-гранулометрические соотношения для исследуемых образцов.

Различие формы кристаллов в образцах, скорее всего, связано с тем, что в слое оксида железа для $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$ кристаллы сохраняют структуру, близкую к маггемиту, то есть кубическую. Маггемит при повышенных температурах является нестабильным и окисляется до гематита, но может частично сохраниться внутри этих кубических зерен. По величине M_s и отношениям M_{rs}/M_s и H_{cr}/H_c, а также данным рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа полученные слои оксида железа по магнитным свойствам близки к гематиту. Влияние маггемита проявляется незначительно в увеличении M_s и M_{rs} для образца $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$ (см. табл. 2). Это можно объяснить малостью объема ядра (маггемит) относительно объема оболочки (гематит) в зернах типа „core-shell“.

При комнатной температуре гематит является слабым ферромагнетиком и должен быть в MD состоянии в случае объемных образцов [6]. В работе [6] обосновано, что в случае объемных кристаллов гематита переход из SD состояния осуществляется непосредственно в MD состояние. В случае субмикронных слоев гематит в нулевом внешнем поле может находиться в SV состоянии [7] с характерным размером магнитных вихрей порядка 100–1000 nm. Следовательно, можно предположить, что исследуемые нами субмикронные слои должны содержать в том или ином виде указанные вихревые структуры.

На МСМ-изображениях (рис. 3) видны области рассеяния магнитных полей. В случае образца Fe_2O_3/Al_2O_3 (рис. 3, *a*) можно выделить магнитно неоднородные полосы шириной порядка $2\,\mu$m, состоящие из отдельных участков (в форме „горбов“ и „впадин“) размером того же порядка и представляющие собой вихревые магнитные структуры. В случае образца $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$ (рис. 3, *b*) можно выделить области, подобные магнитным доменам, имеющие характерные размеры порядка $2\,\mu$m и представляющие собой вихревые магнитные структуры. Эти области при отсутствии внешнего поля можно считать отдельными магнитостатически взаимодействующими частицами с эффективной спонтанной намагниченностью $I_{rs\,eff}$ [10].

Оценить эффективную намагниченность по остаточной намагниченности $I_{rs\,eff}$ можно, используя формулу:

$C_{rs} \cdot I_{rs\,eff} = C_s \cdot I_{s\,eff} \cdot (M_{rs}/M_s)$, где $I_{s\,eff}$ — эффективная спонтанная намагниченность насыщения; C_s — объемная концентрация ферромагнетика; C_{rs} — объемная концентрация ферромагнетика, вносящего вклад в остаточную намагниченность [9,10]. Будем считать объемные концентрации ферромагнетика в слое оксидов железа C_{rs} и C_s приблизительно равными 1. Для образца Fe_2O_3/Al_2O_3 $I_{s\,eff} = I_s = 2.5$ kA/m [11]. Тогда $I_{rs\,eff} = 0.15$ kA/m. Для образца $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$ значение намагниченности насыщения M_s в 1.4 раза больше, чем для образца Fe_2O_3/Al_2O_3 (см. табл. 2). Тогда значение $I_{s\,eff} \approx 3.5$ kA/m. Следовательно, $I_{rs\,eff} = 0.31$ kA/m. С учетом того, что спонтанная намагниченность маггемита (см., например, [12]) примерно в 150 раз больше, чем у гематита, то его объемная концентрация составляет не более нескольких процентов.

Так как для объемного образцов гематита характерное значение $M_{rs}/M_s \approx (0.5-0.9)$ [5] и переход между состояниями SD и MD осуществляется, минуя состояние SV [6], то малые значения $I_{rs\,eff}/I_{s\,eff} \approx M_{rs}/M_s \sim 0.06-0.09$ для наших образцов свидетельствуют о наличии вихревых структур [7].

4. Заключение

Проведенное исследование магнитных свойств субмикронных слоев оксида железа-III, полученных методом mist-CVD на сапфире без буферного слоя (Fe_2O_3) и с буферным слоем нитрида галлия (Fe_2O_3/GaN), позволило установить ключевые особенности их кристаллической структуры и магнитного состояния. Оба образца демонстрируют характеристики, близкие к гематиту (α-Fe_2O_3), однако наличие буферного слоя GaN и присутствие фазы маггемита (γ-Fe_2O_3) в образце $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$ приводит к увеличению намагниченности насыщения ($M_s = 46\,\mathrm{mA \cdot m^2/kg}$) по сравнению с Fe_2O_3/Al_2O_3 ($M_s = 33\,\mathrm{mA \cdot m^2/kg}$). Это может быть обусловлено окислением маггемита до гематита с сохранением внутри зерен ядра γ-Fe_2O_3, а также диффузией атомов Ga и N в железооксидный слой и кристаллографическим влиянием GaN, модифицирующим магнитные подрешетки гематита.

Результаты, полученные методом магнитно-силовой микроскопии, магнитометрические данные и теоретические оценки позволили предположить наличие вихревых магнитных структур в исследованных субмикронных слоях, что согласуется с литературными данными. Для Fe_2O_3/Al_2O_3 наблюдается полосовая структура, содержащая локализованные магнитные неоднородные области с характерными размерами $\sim 2\,\mu$m, тогда как в $Fe_2O_3/GaN/Al_2O_3$ распределение областей хаотично, что может объясняться межфазными напряжениями. Значения отношений $M_{rs}/M_s = 0.06-0.09$ и $H_{cr}/H_c = 1.2-1.5$ подтверждают наличие вихревых магнитных конфигураций. Полученные результаты показывают зависимость магнитных свойств субмикронных слоев оксидов железа от их кристаллической структуры и морфологии.

Благодарности

Работы выполнены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: „Нанотехнологии“; „Центр Микроскопии и Микроанализа“; „Инновационные технологии композитных наноматериалов“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] L. Machala, J. Tucek, R. Zboril. Chem. Mater. **23**, 3255 (2011).
[2] K.G. Gareev. Magnetochemistry **9**, 119 (2023).
[3] H. Zhang, B. Xia, D. Gao. J. Magn. Magn. Mater. **569**, 170428 (2023).
[4] R. Garg, S. Gonuguntla, S. Sk, M.S. Iqbal, A.O. Dada, U. Pal, M. Ahmadipour. Adv. Colloid Interface Sci. **330**, 103203 (2024).
[5] Ö. Özdemir, D.J. Dunlop. J. Geophys. Res. Solid Earth. **119**, 2582 (2014).
[6] A.P. Roberts, X. Zhao, P. Hu, A. Abrajevitch, Y.-H. Chen, R.J. Harrison, D. Heslop, Z. Jiang, J. Li, Q. Liu, A.R. Muxworthy, H. Oda, H.St.C. O'Neill, B.J. Pillans, T. Sato. J. Geophys. Res. Solid Earth **126**, e2021JB023027 (2021).
[7] F.P. Chmiel, N. Waterfield Price, R.D. Johnson, A.D. Lamirand, J. Schad, G. van der Laan, D.T. Harris, J. Irwin, M.S. Rzchowski, C.-B. Eom, P.G. Radaelli. Nature Mater. **17**, 581 (2018).
[8] В.И. Николаев, Р.Б. Тимашов, А.И. Степанов, С.И. Степанов, А.В. Чикиряка, М.П. Щеглов, А.Я. Поляков. Письма в ЖТФ **49**, *10*, 43 (2023).
[9] P.V. Kharitonskii, E.A. Setrov, A.Yu. Ralin. Mater. Phys. Mech. **52**, *2*, 142 (2024).
[10] П.В. Харитонский, В.И. Николаев, В.М. Крымов, Р.Б. Тимашов, Е.С. Сергиенко, Д.Д. Дубешко, К.Г. Гареев, А.Ю. Ралин. ФТТ **66**, *11*, 1902 (2024).
[11] D.J. Dunlop. Ann. Géophys. **27**, 269 (1971).
[12] B.M. Moskowitz, R.B. Frankel, S.A. Walton, D.P. Dickson, K.K.W. Wong, T. Douglas, S. Mann. J. Geophys. Res. Solid Earth **102**, *B10*, 22671 (1997).

Редактор Ю.Э. Китаев