

Фазовые превращения в Mn/Fe(001) пленках: структурные и магнитные исследования

В. С. Жигалов¹⁾, В. Г. Мягков*, О. А. Баюков*, Л. Е. Быкова*, Г. Н. Бондаренко⁺, А. А. Мацынин

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, 660036 Красноярск, Россия

*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

⁺Институт химии и химической технологии Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 9 апреля 2009 г.

После переработки 13 мая 2009 г.

Показано, что твердофазный синтез в эпитаксиальных Mn/Fe(001) двухслойных пленочных системах состава 24 ат.% Mn начинается при температуре 220 °С с формирования решетки γ -аустенита и при отжиге до 600 °С пленки Mn и Fe реагируют полностью. После отжига в процессе охлаждения образца ниже 220 °С γ -аустенит по мартенситному механизму превращается в ориентированный ϵ (100)-мартенсит. При повышении температуры отжига выше 600 °С атомы Mn мигрируют из γ -решетки, которая становится неустойчивой, и пленка частично снова трансформируется в эпитаксиальный Fe(001) слой. Обосновывается предположение, что твердофазный синтез в Mn/Fe(001) двухслойных нанопленках и мультислоях определен обратным $\epsilon \rightarrow \gamma$ мартенситным переходом в Mn-Fe системе. Предполагается существование нового структурного низкотемпературного (~ 220 °С) перехода в Mn-Fe системе с высоким содержанием железа.

PACS: 66.30.Pa, 81.15.Np, 81.20.Ka, 81.30.Vx

Введение. Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что слои Mn на металлических поверхностях обладают необычными структурными и магнитными свойствами [1, 2]. Хорошо известно, что α -Mn имеет сложную кубическую структуру, однако высокотемпературные γ - и δ -фазы Mn имеют простые гранцентрированную и объемно-центрированную решетки, соответственно. Это предполагает стабилизацию высокотемпературных фаз эпитаксиальным ростом тонких пленок Mn на кубические (001) подложки [3]. Осаждение Mn на поверхность Fe(001) приводит к формированию деформированной объемно-центрированной тетрагональной структуры [4, 5]. Мессбауэровские данные указывают на присутствие сплава Fe_xMn_{1-x} на интерфейсе в Mn/Fe образцах, растущего при температурах выше 50 °С [5]. Фотоэмиссионные измерения показывают перемешивание на Mn/Fe интерфейсе при 150 °С [6]. Сплавление ультратонких пленок Mn с FeNi наблюдается после отжига при 280 °С в течение 20 с [7]. Синтез ϵ - и γ -фаз Mn-Fe системы осуществлен под действием облучения ионами криптона двухслойных пленок Mn/Fe [8] и механическим сплавлением [9]. Условия твердофазного сплавления Mn с Fe и формирования Fe_xMn_{1-x} сплавов остаются

неизученными. Эти сплавы с высоким содержанием железа обладают уникальными свойствами, включающими низкотемпературные (~ 200 °С) мартенситные превращения [10], инварный эффект [11] и используются как антиферромагнитные слои в пленочных структурах с обменным взаимодействием [12].

В данной статье описаны исследования твердофазных превращений поликристаллической Mn пленки, осажденной на эпитаксиальный Fe(001) слой. Результаты работы показали, что ориентированный ϵ (100)-мартенсит образуется в продуктах реакции в температурном диапазоне (220–600) °С. При температурах отжига выше 600 °С происходит десорбция Mn из пленки и восстановление первоначального Fe(001) слоя.

Образцы и методика эксперимента. Пленочные Mn/Fe(001) структуры изготавливались методом термического испарения электронной бомбардировкой Mo тигля в вакууме 10^{-6} торр. Первый слой Fe толщиной 150 нм наносился при температуре (220–250) °С на монокристаллическую подложку MgO(001). При этих температурах кристаллиты α -Fe росли эпитаксиально плоскостью (001) на поверхности MgO(001). Следующий слой Mn толщиной 40–50 нм осаждался при комнатной температуре, чтобы избежать неконтролируемой реакции со слоем Fe. Тонкий верхний слой Fe толщиной ~ 10 нм нано-

¹⁾e-mail: zhigalov@iph.krasn.ru

сился для защиты пленки Mn от окисления. При данных соотношениях толщин полученные образцы соответствовали ~24 ат. % номинальной концентрации содержания Mn. При этих концентрациях сплавы Mn_xFe_{1-x} обладают $\epsilon \leftrightarrow \gamma$ мартенситным превращением. Исходные пленочные структуры подвергались термическому отжигу в вакууме в температурном диапазоне от 100 до 800 °C с шагом 50 °C и выдержкой при каждой температуре 30 мин. Измерения намагниченности насыщения M_S и первой константы кристаллографической анизотропии K_1 выполняли методом крутящих моментов с максимальным магнитным полем 18 кЭ. Мессбауэровские спектры были измерены с источником $Co^{57}(Cr)$ в режиме постоянных ускорений. Фазовый состав и структурные параметры получены методом рентгеновской спектроскопии на дифрактометре ДРОН-4. Толщина каждого слоя Mn и Fe определялась с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Все измерения сделаны при комнатной температуре. Измерения электрического сопротивления выполнены четырехзондовым методом.

Экспериментальные результаты. Рентгеновский спектр исходного образца Mn/Fe(001) содержал только Fe(002) отражение (рис.1а). Наличие одно-

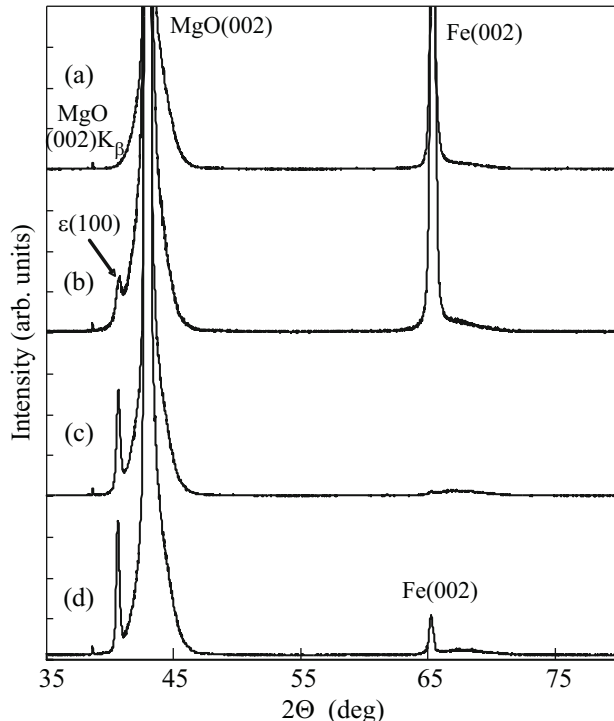


Рис.1. Дифрактограммы эпитаксиальной Mn/Fe(001) пленочной системы от температуры отжига: (а) – 20 °C; (б) – 250 °C; (с) – 600 °C; (д) – 800 °C

го Fe(002) отражения свидетельствует об эпитаксиальном росте слоя железа, осажденного на поверхность MgO(001). Из-за поликристаллической структуры в спектре отсутствуют рефлексы от Mn. Мессбауэровский спектр исходного образца Mn/Fe(001) (рис.2а) имеет отношение площадей линий сексте-

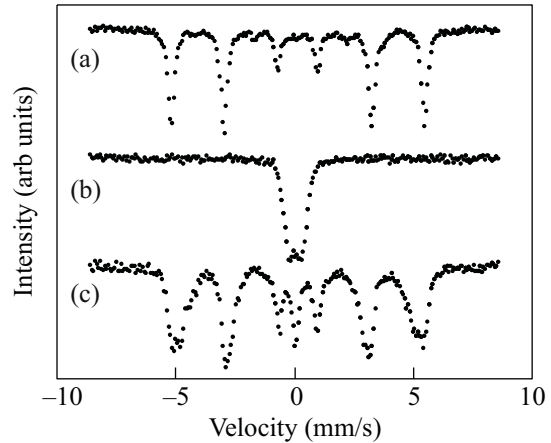


Рис.2. ^{57}Fe мессбауэровские спектры эпитаксиальной Mn/Fe(001) пленочной системы после различных температур отжига: (а) – 20 °C; (б) – 600 °C; (с) – 800 °C

та 3:4:1 и параметры сверхтонкой структуры (таблица), характерные для слоя α -Fe с намагничен-

Мессбауэровские параметры пленок после различных температур отжига. IS – изомерный химический сдвиг относительно α -Fe, H – сверхтонкое поле, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линий, A – заселенность неэквивалентных позиций

	IS , мм/с	H , кЭ	QS , мм/с	W , мм/с	A , %
20 °C	0.008	331	0	0.30	95
	0.129	212	0.01	0.18	5
200 °C	-0.089	0	0.61	0.42	77
	-0.082	0	0	0.40	23
800 °C	0.015	336	0	0.24	10
	0.010	325	0	0.29	23
	0	309	0	0.40	29
	-0.015	299	-0.06	0.19	6
	-0.020	281	0.04	0.64	24
	-0.090	0	0	0.28	8

ностью, лежащей в плоскости пленки. 5 %-я примесь дополнительной фазы с полем 212 кЭ, вероятно, связана с межслойным железом. Исходные Mn/Fe(001) образцы имели также двухосную анизотропию с константой, равной первой константе магнитокристаллографической анизотропии K_1 массивного железа. Анализ расположения легких осей показывает, что нижний Fe(001) слой растет

на MgO(001) в соответствии с ориентационным соотношением Fe(001)[110] || MgO(001)[100]. Структурные особенности и магнитные характеристики слоя Fe(001), осажденного на MgO(001), подробно описаны в наших предыдущих публикациях [13].

На рис.3 приведены относительные изменения намагниченности насыщения M_S (а) и первой констан-

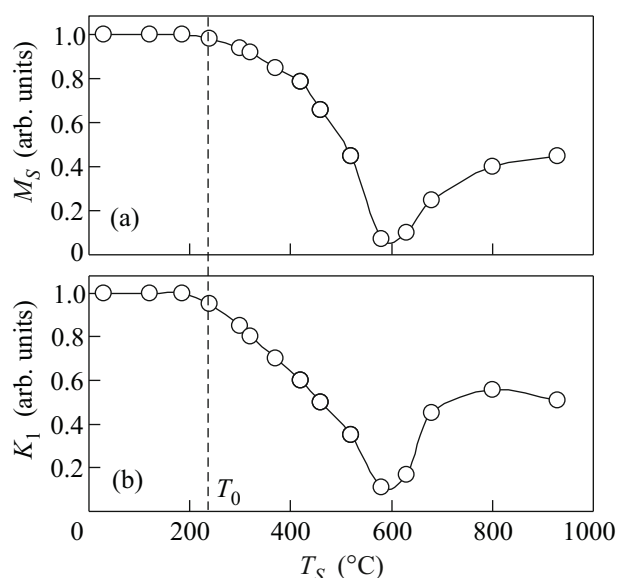


Рис.3. Зависимости нормализованной намагниченности насыщения M_S (а) и нормализованной величины константы магнитокристаллографической анизотропии железа K_1 (б) Mn/Fe(001) пленочных образцов от температуры отжига T_S . Штриховой линией обозначена температура иницирования $T_0 \sim 220^\circ\text{C}$ твердофазной реакции

ты кристаллографической анизотропии K_1 (б) в зависимости от температуры отжига T_S . До температуры 200°C значения M_S и K_1 не менялись, что указывает на отсутствие перемешивания и формирование соединений лишь на интерфейсах слоя Mn с слоем Fe. При температурах отжига выше 200°C значения M_S и K_1 уменьшаются и при температуре 600°C становятся равными нулю. Одновременное уменьшение намагниченности насыщения M_S и константы магнитной анизотропии K_1 указывает на образование в продуктах реакции неферромагнитных фаз. Дальнейшее увеличение отжига до температуры 800°C приводит к увеличению M_S и K_1 (рис.3).

Результаты измерений температурных зависимостей $M_S(T_S)$ и $K_1(T_S)$ пленочной Mn/Fe(001) структуры согласуются с эволюцией рентгеновских спектров этих образцов (рис.1). Дифрактограммы не изменялись до температуры 200°C , что подтверждает отсутствие формирования новых соединений в

исходных Mn/Fe(001)/MgO(001) образцах. Резкое уменьшение пика Fe(002) при температурах отжига выше 200°C и образование нового рефлекса с параметром 0.222 нм (рис.1б) подтверждает начало твердофазной реакции между слоями Mn и Fe. Данный пик соответствует рефлексу (100) ϵ -мартенсита, который растет с ростом температуры отжига (рис.1с). Мессбауровский спектр подтверждает формирование парамагнитной ϵ -MnFe фазы (рис.2б, таблица), которая составляет основную часть (77%) материала. Часть сплава (23%) формирует γ -фазу. Увеличение температуры отжига до 600°C приводит к полному исчезновению Fe(002) рефлекса (рис.1с). Эти данные полностью согласуются с магнитными измерениями и показывают, что при 600°C слой Fe полностью прореагировал с пленкой Mn (рис.3). Увеличение значений M_S и K_1 для пленок, отожженных в интервале от 600 до 800°C (рис.3), связано с повторным образованием эпитаксиального слоя Fe(001), что подтверждается появлением на дифрактограммах сильного (002) рефлекса (рис.1д), а в мессбауровском спектре вновь появляется секстет, (рис.2с). Многокомпонентность системы (таблица) связана с диффузией марганца и образованием сплава FeMn с концентрационной неоднородностью. Небольшая часть сплава (8%) остается в γ -состоянии. Магнитные измерения (рис.3) и мессбауровские данные (таблица) показывают, что восстанавливается 40–60% первоначального объема железа. Из данных рентгено-флуоресцентного анализа установлено, что после отжига при 800°C количество Mn в пленках сокращается примерно вдвое.

Обсуждение результатов. Учитывая, что эпитаксиальный Fe(001) слой исходного образца полностью реагирует с поликристаллической Mn пленкой при 600°C и снова возникает при более высоких температурах отжига, предполагается, что Fe(001) решетка лишь незначительно модифицируется во время отжигов. Это допускает следующий топотактический сценарий развития структурных фазовых превращений в образцах Mn/Fe(001). До температуры иницирования $T_0 \sim 220^\circ\text{C}$ Mn/Fe интерфейс остается острым. С увеличением температуры отжига выше 220°C вплоть до $T_S \sim 600^\circ\text{C}$ атомы Mn вдоль нормали пленки мигрируют в эпитаксиальный Fe(001) слой, частично замещая атомы железа. Образовавшаяся тетрагональная ГЦК решетка с параметрами $\mathbf{a} = [110]\mathbf{a}_{Fe} = 0.403\text{ нм}$ и $\mathbf{c} = [100]\mathbf{a}_{Fe} = 0.286\text{ нм}$ после деформации Бейна превращается в решетку γ -аустенита с параметром 0.354 нм . С уменьшением температуры ниже 220°C γ -аустенит испытывает мартенситный переход в ϵ -фазу. Такой сценарий синтеза ϵ -фазы обеспечивает ее эпитакси-

альный $\epsilon(100) \parallel \text{MgO}(001)$ рост. При температуре выше температуры обратного мартенситного перехода $A_S \sim 220^\circ\text{C}$ γ -фаза по мартенситному механизму возникает из ϵ -мартенсита. С дальнейшим увеличением температуры отжига выше 600°C начинается десорбция атомов Mn из пленки. Результатом этого является разрыв химических связей атомов Mn с атомами Fe и их миграция из решетки γ -фазы. Это вызывает неустойчивость γ -фазы и ее обратный переход в стабильную α -Fe фазу с сохранением первоначальных $\text{Fe}(001)[110] \parallel \text{MgO}(001)[100]$ ориентационных соотношений. Аналогичные фазовые превращения обнаружены в эпитаксиальных Mn/Si(111) пленках с увеличением температуры отжига. Перемешивание Mn с Si начинается при $\sim 100^\circ\text{C}$ и при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$ заканчивается формированием MnSi(111) фазы твердофазным синтезом. Дальнейший нагрев выше 600°C приводит к полной десорбции Mn из MnSi(111) пленки [14].

Многочисленные исследования показали, что уникальной особенностью твердофазного синтеза в тонких пленках является формирование с увеличением температуры отжига на интерфейсе пленочных реагентов при некоторой температуре (температуре инициирования T_0) только одной единственной фазы (первой фазы) из множества фаз, присутствующих на диаграмме фазового равновесия [15 и ссылки там]. В работах [16–20] было показано, что первая фаза образуется при минимальной температуре T_K структурного твердофазного превращения в данной бинарной системе и температура инициирования T_0 первой фазы совпадает с температурой T_K ($T_0 = T_K$). Это правило первой фазы выполняется для многих диффузионных структурных превращений [16]. Мартенситные превращения относятся к бездиффузионным превращениям. Однако низкотемпературные твердофазные реакции в Ni/Ti, Au/Cd, Al/Ni в двухслойных пленках стартуют при температурах A_S обратного мартенситного перехода в NiTi ($A_S \sim 100^\circ\text{C}$) [17, 18], AuCd [17, 19] ($A_S = 67^\circ\text{C}$), AlNi [17, 20] ($A_S \sim 220^\circ\text{C}$) фазах ($T_0 = A_S$), соответственно. Во всех перечисленных системах первой фазой образуется B2 аустенитная фаза, которая ниже температуры A_S переходит в мартенситные фазы. В зависимости от условий охлаждения продукты реакции могут содержать как аустенитную, так и мартенситные фазы. Фазовая Fe–Mn диаграмма не имеет, кроме $\epsilon \leftrightarrow \gamma$, мартенситного перехода других твердофазных превращений. На основании вышеприведенного правила первой фазы атомное перемешивание на Mn/Fe интерфейсе должно стартовать при температуре A_S обратного мартенситного перехода и продукты реакции

должны содержать ϵ мартенситную и γ аустенитную фазы. На рис.4 приведены зависимости $R(T_S)$

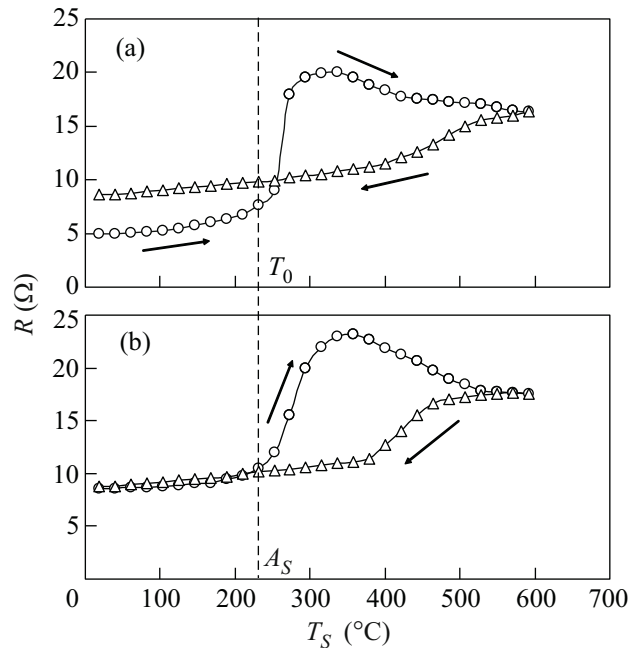


Рис.4. Зависимость $R(T_S)$ электрического сопротивления Mn/Fe(001) пленочного образца от температуры отжига T_S для двух последовательных циклов нагрева до 600°C . В первом цикле (а) резкое увеличение $R(T_S)$ идет при температуре $T_0 \sim 220^\circ\text{C}$ инициирования твердофазной реакции между слоями Mn и Fe. Во втором цикле (б) аналогичные изменения $R(T_S)$ происходят при температуре A_S обратного мартенситного перехода, совпадающей с температурой T_0 ($T_0 = A_S \sim 220^\circ\text{C}$)

электрического сопротивления Mn/Fe(001) образцов после двух последовательных циклов нагрева до температуры 600°C . В первом цикле резкое увеличение сопротивления при температуре $T_0 \sim 220^\circ\text{C}$ связано с синтезом γ -фазы, которая имеет большее удельное сопротивление, чем исходная Mn/Fe(001) пленка (рис.4а). Вторичный нагрев образца вызывает резкое увеличение электрического сопротивления также при температуре $\sim 220^\circ\text{C}$. Однако в этом случае температура $\sim 220^\circ\text{C}$ связана с $\epsilon \rightarrow \gamma$ мартенситным переходом и является температурой A_S обратного мартенситного перехода. Экспериментальные значения температуры инициирования синтеза T_0 и температуры обратного мартенситного перехода A_S совпадают ($T_0 = A_S \sim 220^\circ\text{C}$). Этот результат и образование мартенситной ϵ -фазы в прореагировавших образцах ясно показывают, что фазообразование в пленочных Mn/Fe структурах следует вышеприведенному правилу первой фазы. На основании этого мы предполагаем, что фазовая Mn–Fe диаграмма в области

большого содержания железа содержит твердофазное превращение с температурой $\sim 220^\circ\text{C}$. Этот вывод хорошо согласуется с новыми результатами термодинамических вычислений, анализ которых предполагает существование твердофазного превращения с температурой $\sim 200^\circ\text{C}$ в Mn–Fe диаграмме фазового равновесия [21].

Выводы. Изучены фазовые превращения в эпитаксиальных Mn/Fe(001) тонких пленках состава 24 ат. % Mn с увеличением температуры отжига до 800°C . Мартенситная ϵ -фаза начинает образовываться при температуре $\sim 220^\circ\text{C}$ на Mn/Fe интерфейсе с преимущественной $\epsilon(100) \parallel \text{MgO}(001)$ ориентацией. Повышение температуры отжига выше 600°C приводит к десорбции атомов Mn из $\epsilon(100)$ -фазы и повторному формированию эпитаксиального Fe(001) слоя. Анализ твердофазных реакций в тонких пленках позволяет предположить, что твердофазный синтез ϵ -фазы обусловлен $\epsilon \rightarrow \gamma$ мартенситным переходом в Mn–Fe системе. При этом температура A_S обратного мартенситного перехода совпадает с температурой инициирования T_0 ($T_0 = A_S \sim 220^\circ\text{C}$). На основании проведенных исследований твердофазного синтеза в тонких Mn/Fe(001) пленках предполагается существование нового структурного низкотемпературного ($\sim 220^\circ\text{C}$) перехода в Mn–Fe системе с высоким содержанием железа.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 07-03-00190) и АВЦП “Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.), проект № 2.1.1/4399.

1. C. Demangeat and J. C. Parlebas, Rep. Prog. Phys. **65**, 1679 (2002).
2. S. K. Nayak and P. Jena, Chem. Phys. Lett. **289**, 473 (1998); S. Blügel, M. Weinert, and P. H. Dederichs, Phys. Rev. Lett. **60**, 1077 (1988).
3. X. Jin, Y. Chen, X. W. Lin et al., Appl. Phys. Lett. **70**, 2455 (1997); B. Heinrich, A. S. Arrott, J. F. Cochran et al., J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 1376 (1986).
4. S. J. Lee, J. P. Goff, G. J. McIntyre et al., Phys. Rev. Lett. **99** 037204 (2007); T. K. Yamada, M. M. J. Bischoff, G. M. M. Heijnen et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 056803 (2003); S. Andrieu, M. Finazzi, Ph. Bauer et al., Phys. Rev. B **57**, 1985 (1998).
5. E. C. Passamani, B. Croonenborghs, B. Degroote et al., Phys. Rev. B **67**, 174424 (2003).
6. P. Torelli, F. Sirotti, and P. Ballone, Phys. Rev. B **68**, 205413 (2003).
7. Z. Zhou, Q. Li, and D. Venus, J. Appl. Phys. **99**, 08N504 (2006).
8. E. Carpena, F. Caccavale, L. M. Gratton et al., Нур. Interact. **113**, 419 (1998).
9. M. Uhrmacher, A. Kulinska, Y. V. Baldokhin et al, Нур. Interact. **136/137**, 327 (2001); V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin et al, Z. Metallkd. **90**, 747 (1999).
10. A. T. W. Kempen, F. Sommer, and E. J. Mittemeijer, Acta Mater. **50**, 3545 (2002); X. Lu, Z. Qin, Y. Zhang et al., Scripta Mater. **42**, 433 (2000); A. S. Hamada, P. Sahu, S. Ghosh Chowdhury et al, Metall. Mater. Trans. A **39**, 462 (2008).
11. В. Л. Седов, Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара, М.: Наука, 1987.
12. C. Kim, J. H. Seo, and B. P. Rao, J. Appl. Phys. **102**, 113904 (2007); J. Seifert, T. Bernhard, M. Gruyters, and H. Winter, Phys. Rev. B **76**, 224405 (2007); L. Sun and H. Xing, J. Appl. Phys. **104**, 043904 (2008).
13. V. G. Myagkov, V. C. Zhigalov, L. E. Bykova et al, J. Magn. Magn. Mater. **305** 334 (2006); V. G. Myagkov, V. C. Zhigalov, L. E. Bykova et al, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 126 (2007).
14. H. Suto, K. Imai S. Fujii et al, Surf. Sci. **603**, 226 (2009).
15. E. G. Colgan, Mater. Sci. Rep. **5**, 1 (1990); R. Pretorius, C. C. Theron, A. Vantomme, and J. W. Mayer, Crit. Rev. Solid. State Mater. Sci. **24**, 1 (1999); T. Laurila and J. Molarius, Crit. Rev. Solid. State Mater. Sci. **28**, 185 (2003).
16. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, ЖЭТФ **115**, 1756 (1999); В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, В. С. Жигалов и др., ДАН **371**, 763 (2000); В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, В. С. Жигалов и др., Письма в ЖЭТФ **71**, 268 (2000); В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, ДАН **390**, 35 (2003); В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко и др., Письма в ЖЭТФ **88**, 592 (2008).
17. Л. Е. Быкова, В. Г. Мягков, Г. Н. Бондаренко, Химия в интересах устойчивого развития **13**, 137 (2005).
18. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Л. А. Ли и др., ДАН **382**, 463 (2002).
19. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, ДАН **388**, 46 (2000).
20. V. G. Myagkov, L. E. Bykova, S. M. Zharkov et al, Solid State Phenomena **138**, 377 (2008).
21. V. T. Witusiewicz, F. Sommer, and E. J. Mittemeijer, J. Phase Equilib. **25**, 346 (2004).