

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

В. С. Жигалов<sup>1)</sup>, В. Г. Мягков\*, О. А. Баюков\*, Л. Е. Быкова\*, Г. Н. Бондаренко<sup>+</sup>, 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

<sup>+</sup> 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  $\gamma$ -аустенита и при отжиге до 600 °С пленки Mn и Fe реагируют полностью. После отжига в процессе охлаждения образца ниже 220 °С  $\gamma$ -аустенит по мартенситному механизму превращается в ориентированный  $\epsilon$ (100)-мартенсит. При повышении температуры отжига выше 600 °С атомы Mn мигрируют из  $\gamma$ -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 ( $\sim 220$  °С) перехода в Mn-Fe системе с высоким содержанием железа.

PACS: 66.30.Pa, 81.15.Nr, 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  $\alpha$ -Mn имеет сложную кубическую структуру, однако высокотемпературные  $\gamma$ - и  $\delta$ -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  $\epsilon$ - и  $\gamma$ -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 ( $\sim 200$  °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  $\epsilon$ (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  $\alpha$ -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  $\sim 10$  нм нано-

<sup>1)</sup> 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-

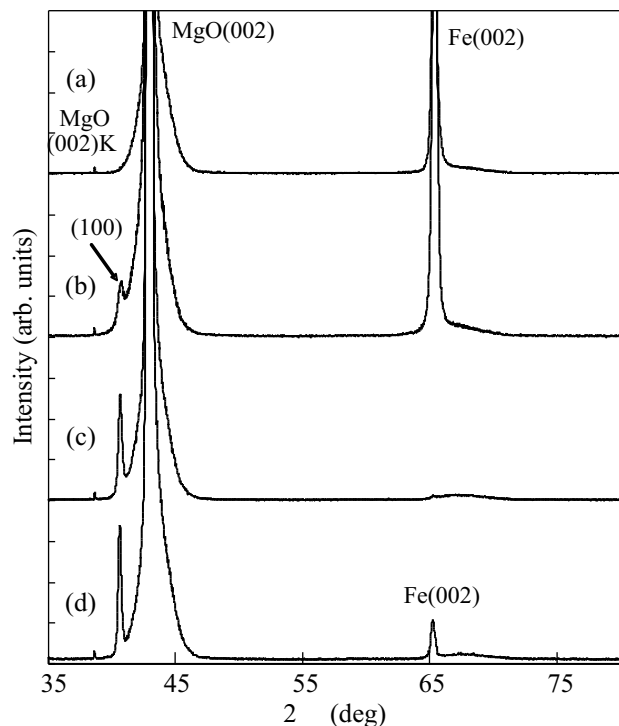


Рис.1. Дифрактограммы эпитаксиальной Mn/Fe(001) пленочной системы от температуры отжига: (а) – 20 °C; (б) – 250 °C; (с) – 600 °C; (д) – 800 °C

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-

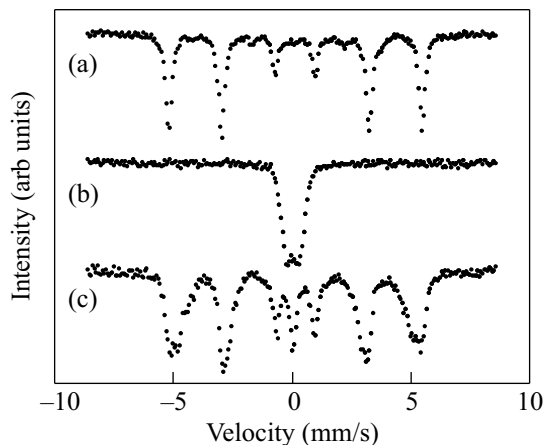


Рис.2.  $^{57}Fe$  мессбауэровские спектры эпитаксиальной Mn/Fe(001) пленочной системы после различных температур отжига: (а) – 20 °C; (б) – 600 °C; (с) – 800 °C

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

**Мессбауэровские параметры пленок после различных температур отжига.**  $IS$  – изомерный химический сдвиг относительно  $\alpha$ -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  $M_S$  (a) и первой констан-

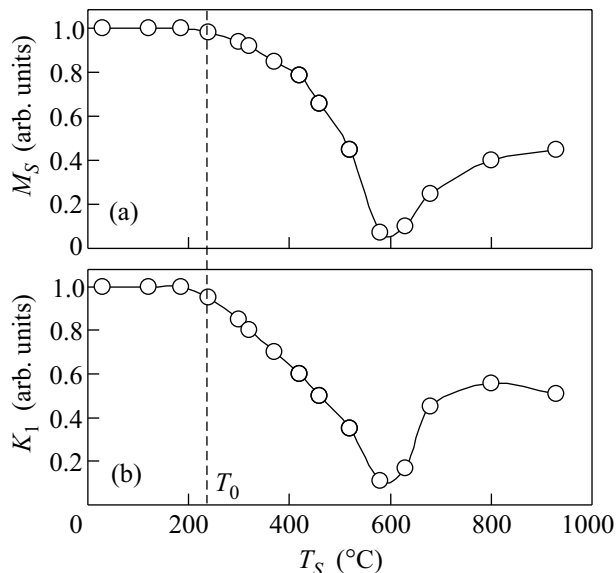


Рис.3. Зависимости нормализованной намагниченности насыщения  $M_S$  (a) и нормализованной величины константы магнитокристаллографической анизотропии железа  $K_1$  (b) Mn/Fe(001) пленочных образцов от температуры отжига  $T_S$ . Штриховой линией обозначена температура инициирования  $T_0 \sim 220^\circ\text{C}$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

ты кристаллографической анизотропии  $K_1$  (b) в зависимости от температуры отжига  $T_S$ . До температуры  $200^\circ\text{C}$  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  $200^\circ\text{C}$  значения  $M_S$  и  $K_1$  уменьшаются и при температуре  $600^\circ\text{C}$  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  $800^\circ\text{C}$  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  $200^\circ\text{C}$ , что подтверждает отсутствие формирования новых соединений в

исходных Mn/Fe(001)/MgO(001) образцах. Резкое уменьшение пика Fe(002) при температурах отжига выше  $200^\circ\text{C}$  и образование нового рефлекса с параметром  $0.222\text{ нм}$  (рис.1b) подтверждает начало твердофазной реакции между слоями Mn и Fe. Данный пик соответствует рефлексу (100) $\epsilon$ -мартенсита, который растет с ростом температуры отжига (рис.1c). Мессбауровский спектр подтверждает формирование парамагнитной  $\epsilon$ -MnFe фазы (рис.2b, таблица), которая составляет основную часть (77%) материала. Часть сплава (23%) формирует  $\gamma$ -фазу. Увеличение температуры отжига до  $600^\circ\text{C}$  приводит к полному исчезновению Fe(002) рефлекса (рис.1c). Эти данные полностью согласуются с магнитными измерениями и показывают, что при  $600^\circ\text{C}$  слой Fe полностью прореагировал с пленкой Mn (рис.3). Увеличение значений  $M_S$  и  $K_1$  для пленок, отожженных в интервале от  $600$  до  $800^\circ\text{C}$  (рис.3), связано с повторным образованием эпитаксиального слоя Fe(001), что подтверждается появлением на дифрактограммах сильного (002) рефлекса (рис.1d), а в мессбауровском спектре вновь появляется секстет, (рис.2c). Многокомпонентность системы (таблица) связана с диффузией марганца и образованием сплава FeMn с концентрационной неоднородностью. Небольшая часть сплава (8%) остается в  $\gamma$ -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  $800^\circ\text{C}$  количество Mn в пленках сокращается примерно вдвое.

**Обсуждение результатов.** Учитывая, что эпитаксиальный Fe(001) слой исходного образца полностью реагирует с поликристаллической Mn пленкой при  $600^\circ\text{C}$  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 инициирования  $T_0 \sim 220^\circ\text{C}$  Mn/Fe интерфейс остается острым. С увеличением температуры отжига выше  $220^\circ\text{C}$  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  $a = [110]a_{Fe} = 0.403\text{ нм}$  и  $c = [100]a_{Fe} = 0.286\text{ нм}$  после деформации Бейна превращается в решетку  $\gamma$ -аустенита с параметром  $0.354\text{ нм}$ . С уменьшением температуры ниже  $220^\circ\text{C}$   $\gamma$ -аустенит испытывает мартенситный переход в  $\epsilon$ -фазу. Такой сценарий синтеза  $\epsilon$ -фазы обеспечивает ее эпитакси-

альный  $\epsilon(100) \parallel \text{MgO}(001)$  рост. При температуре выше температуры обратного мартенситного перехода  $A_S \sim 220^\circ\text{C}$   $\gamma$ -фаза по мартенситному механизму возникает из  $\epsilon$ -мартенсита. С дальнейшим увеличением температуры отжига выше  $600^\circ\text{C}$  начинается десорбция атомов Mn из пленки. Результатом этого является разрыв химических связей атомов Mn с атомами Fe и их миграция из решетки  $\gamma$ -фазы. Это вызывает неустойчивость  $\gamma$ -фазы и ее обратный переход в стабильную  $\alpha$ -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  $600^\circ\text{C}$  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  $\epsilon$  мартенситную и  $\gamma$  аустенитную фазы. На рис.4 приведены зависимости  $R(T_S)$

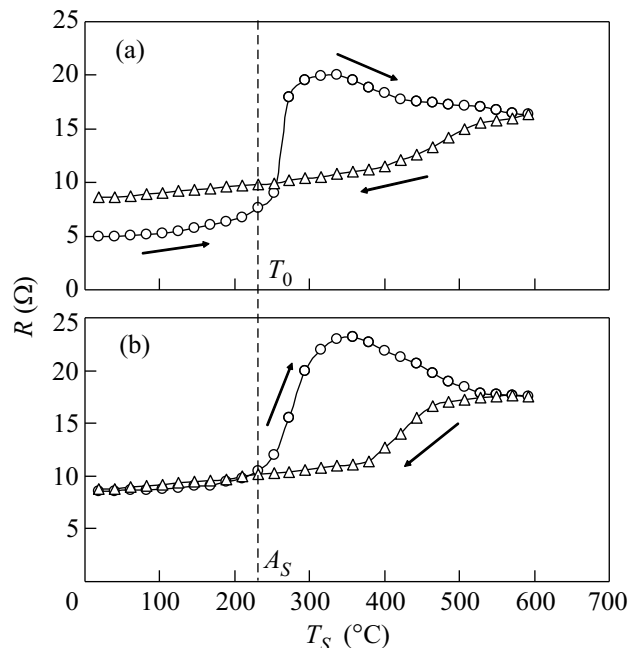


Рис.4. Зависимость  $R(T_S)$  электрического сопротивления Mn/Fe(001) пленочного образца от температуры отжига  $T_S$  для двух последовательных циклов нагрева до  $600^\circ\text{C}$ . В первом цикле (a) резкое увеличение  $R(T_S)$  идет при температуре  $T_0 \sim 220^\circ\text{C}$  инициирования твердофазной реакцией между слоями Mn и Fe. Во втором цикле (b) 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  $600^\circ\text{C}$ . В первом цикле резкое увеличение сопротивления при температуре  $T_0 \sim 220^\circ\text{C}$  связано с синтезом  $\gamma$ -фазы, которая имеет большее удельное сопротивление, чем исходная Mn/Fe(001) пленка (рис.4a). 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  $\epsilon$ -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  $800^\circ\text{C}$ . Мартенситная  $\epsilon$ -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  $600^\circ\text{C}$  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  $\epsilon$ -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., Hyp. Interact. **113**, 419 (1998).
9. M. Uhrmacher, A. Kulinska, Y. V. Baldokhin et al, Hyp. 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).