

Твердофазный синтез в эпитаксиальных Ni/Fe/MgO(001) тонких пленках

В. Г. Мягков¹⁾, О. А. Баюков, Л. Е. Быкова, В. С. Жигалов, Г. Н. Бондаренко*

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

* Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 27 июня 2004 г.

После переработки 16 августа 2004 г.

Представлены экспериментальные результаты исследования твердофазного синтеза в двухслойных эпитаксиальных Ni/Fe/MgO(001) тонких пленках. Фазовая последовательность Fe/Ni \rightarrow ($\sim 350^\circ\text{C}$) Ni₃Fe \rightarrow ($\sim 400^\circ\text{C}$) NiFe \rightarrow ($\sim 550^\circ\text{C}$) $\gamma_{\text{пар}}$ формируется с увеличением температуры отжига. В инварной области кристаллическая структура состоит из эпитаксиально сросшихся монокристаллических блоков, состоящих из парамагнитной $\gamma_{\text{пар}}$ и ферромагнитной NiFe фаз, удовлетворяющих ориентационному соотношению [100](001)NiFe||[100](001) $\gamma_{\text{пар}}$. Показано, что температуры инициирования Ni₃Fe, NiFe и $\gamma_{\text{пар}}$ -фаз совпадают с температурами твердофазных превращений в Ni-Fe системе.

PACS: 68.35.Rh, 68.55.Ac, 75.50.Bb

Сплавы железа с никелем на протяжении более чем ста лет являются объектом интенсивных исследований. Наиболее яркой особенностью системы Fe-Ni в области высокой концентрации железа ($C_{\text{Fe}} \sim 65 \text{ at.}\%$) является крайне низкий или даже отрицательный коэффициент термического расширения. Однако и другие физические свойства, такие как параметр Грюнайзена, модули упругости, удельные теплоемкость, намагниченность и сопротивление также показывают аномальное поведение в зависимости от температуры, давления и магнитного поля. Эти аномальные физические и магнитные свойства известны как “проблема инвара” [1]. Инварное поведение было обнаружено на ряде сплавов на основе железа. Инварные свойства исчезают выше температуры Кюри, что указывает на связь “проблемы инвара” с существованием магнитного порядка в сплавах. Наиболее распространенным объяснением инварных аномалий является предположение существования железа в γ -фазе в двух спин-электронных состояниях, одним из которых является низкоспиновое γ_{LS} состояние с маленьким параметром решетки ($a \sim 0.355 \text{ нм}$), а другим – ферромагнитное (высокоспиновое γ_{HS}) состояние, имеющее большой параметр решетки ($a \sim 0.364 \text{ нм}$) [1]. Теоретические вычисления показывают, что в зависимости от параметра решетки в γ -железе и в инварных железоникелевых сплавах существует множество спиновых структур с очень близкими энергия-

ми [2, 3, ссылки там], которые с изменением температуры переходят друг в друга и могут приводить для Fe-Ni системы к инварному эффекту [3]. Однако теоретические модели не соответствуют экспериментальным результатам, в которых не обнаружены постоянные решетки с $a > 0.360 \text{ нм}$ для равновесных γ -фаз железоникелевых сплавов. Образцы FeNi сплавов, показывающие инварные аномалии, являются метастабильными. Их переход в равновесное состояние сопровождается фазовым расслоением исходной однофазной γ -FeNi-фазы на смесь γ - и α -фаз в процессе низкотемпературного отжига или на смесь двух γ -фаз для образцов, подвергнутых облучению [1, 4–7]. Одной из γ -фаз является упорядоченная (или частично упорядоченная) ферромагнитная эквиатомного состава FeNi-фаза, другой является парамагнитная $\gamma_{\text{пар}}$ -фаза [1, 4–7]. Считается, что парамагнитная $\gamma_{\text{пар}}$ -фаза является богатая железом FeNi-фаза или Fe₃Ni-фаза [7, 8]. Исследования мессбауэровской спектроскопии железоникелевых сплавов, подвергнутых облучению быстрыми электронами, и метеоритов инварного состава (taenite) показывают существование при комнатной температуре двух эпитаксиально сросшихся γ -фаз с одинаковыми или близкими параметрами решетки. При этом эти сплавы не показывают $\gamma \rightarrow \alpha$ мартенситного превращения и не обладают инварными свойствами [1, 4, 5, 7].

Существование парамагнитной фазы в железоникелевых сплавах является хорошо установленным фактом, однако мало известно о возможных сценари-

¹⁾ e-mail: miagkov@iph.krasn.ru

ях ее формирования и совсем отсутствуют данные об эпитаксиальных соотношениях с FeNi-фазой.

Работа посвящена исследованиям фазообразования на Fe/Ni границе раздела с увеличением температуры отжига и условий формирования твердофазным синтезом парамагнитной γ_{par} -фазы в эпитаксиальных Ni/Fe/MgO(001) тонких пленках.

Исходные Ni/Fe/MgO(001) образцы получали вакуумным осаждением последовательно слоев железа и никеля на свежесколотую поверхность MgO(001). Толщины слоев брались в диапазоне (160–150) нм для пленок железа и (60–50) нм для пленок никеля. Такое соотношение слоев обеспечивало попадание в инвариантную область железоникелевых сплавов, образующихся после твердофазного синтеза. Для получения эпитаксиальных слоев железа и никеля температура подложки поддерживалась при осаждении 250 °С. На рис.1а приведена дифрактограмма

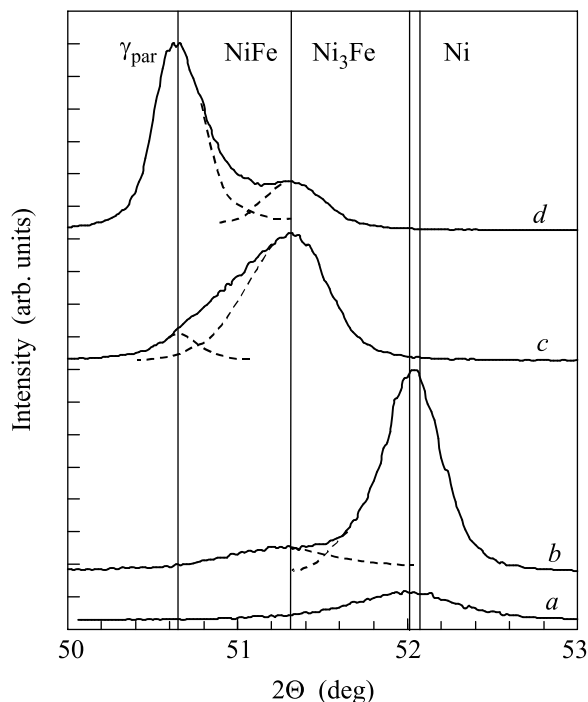


Рис.1. Эволюция (002) рентгеновского рефлекса γ -фазы в Ni/Fe/MgO(001) образце в процессе твердофазного синтеза при различных температурах отжига: (а) исходный образец; (б) 450 °С; (с) 550 °С; (д) 800 °С

($\text{CuK}\alpha$ -излучение) исходного Ni/Fe/MgO(001) образца, содержащая только отражения Fe(002) и Ni(002) и показывающая эпитаксиальный рост при данных условиях осаждения слоев Fe(001) и Ni(001) на поверхности MgO(001). Известно, что эпитаксиальные пленки α -Fe и Ni растут на поверхности MgO(001) с соблюдением ориентационных

соотношений $[110](001)\alpha\text{-Fe}||[100](001)\text{MgO}$ [9, 10], $[100](001)\text{Ni}||[100](001)\text{MgO}$ [10]. Поэтому следует ожидать, что исходные Ni(001)/Fe(001)/MgO(001) образцы имеют те же ориентационные соотношения $[100](001)\text{Ni}||[110](001)\alpha\text{-Fe}||[100](001)\text{MgO}$. Мессбауэровские спектры исходных Ni(001)/Fe(001)/MgO(001) образцов (рис.2а) содержат линии, которые находятся в отношении 3:4:1 и подтверждают формирование пленок α -Fe на

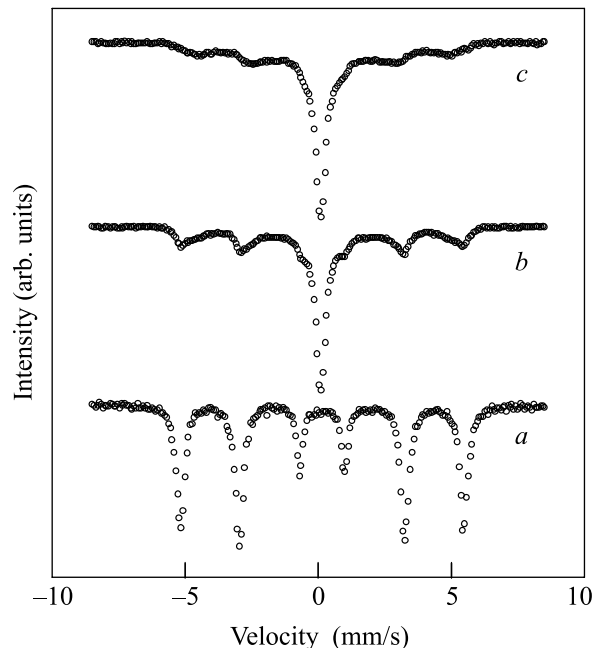


Рис.2. ^{57}Fe мессбауэровские спектры Ni/Fe/MgO(001) пленочного образца после различных температур отжига: (а) исходный образец; (б) 550 °С; (с) 800 °С

подложке MgO(001) с легкой осью намагничивания в плоскости пленки.

Исходные Ni(001)/Fe(001)/MgO(001) образцы подвергались температурным отжигам через 50 °С в температурном интервале (300–700) °С в течение 30 мин. Дифракционные данные показывают, что пленка никеля реагирует полностью при температуре отжига ~ 350 °С с образованием новой фазы с параметром решетки $a = 0.3536$ нм. Из стабильных интерметаллических соединений только фаза Ni_3Fe имеет близкий параметр решетки $a = 0.3545$ нм (JCPDS card 38-0419), однако эпитаксиальные пермалоевые пленки в зависимости от толщины могут иметь значительно меньшее значение: $a = 0.3529$ нм [11]. Это предполагает, что Ni_3Fe образуется первой на межфазной границе слоев Ni(001) и Fe(001). Сильный и единственный рефлекс (002) предполагает эпитаксиальный рост

Ni₃Fe-фазы, а близкий параметр решетки с решеткой Ni утверждает, что в результате твердофазного синтеза слой Ni заменяется Ni₃Fe слоем на поверхности Fe(001) с сохранением ориентационных соотношений [100](001)Ni₃Fe||[110](001)α-Fe||[100](001)MgO. Увеличение температуры отжига до ~400 °C приводит к образованию NiFe-фазы с параметром решетки $a = 0.3568$ нм, который несколько меньше, чем в метеоритных ламелях [12]. Фаза NiFe также растет эпитаксиально (рис.1b) между слоями Ni₃Fe(001) и Fe(001). Такой рост NiFe-фазы на поверхности Fe(001) соответствует [100](001)Ni₃Fe||[100](001)NiFe||[110](001)α-Fe||[100](001)MgO ориентационным соотношениям. При температуре отжига ~500 °C Ni₃Fe-фаза исчезает. Образование Ni₃Fe- и NiFe-фаз в температурном диапазоне до 550 °C в результате твердофазного синтеза не изменяет намагниченности образца (рис.3), что показывает аддитивный вклад магнитных мо-

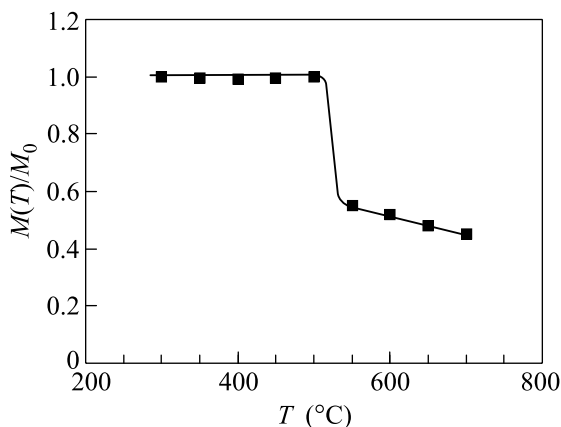


Рис.3. Зависимость относительной намагниченности насыщения Ni/Fe/MgO(001) пленочного образца от температуры отжига

ментов атомов железа и никеля в намагниченность прореагировавшего образца и удовлетворяет кривой Слэтера-Полинга. Однако при температуре ~550 °C намагниченность образца резко падает (рис.3), что связано с образованием неферромагнитной фазы. Мессбауэровские спектры также изменяются и показывают, что эта фаза — парамагнитная при комнатной температуре (рис.2b). Дифракционные отражения подтверждают формирование новой фазы с параметром решетки $a = 0.3600$ нм (рис.1c), которое соответствует атомноразупорядоченной $\gamma_{\text{пар}}$ -фазе (тэнитная JCPDS card 47-1417 фаза). Парамагнитная $\gamma_{\text{пар}}$ -фаза является продуктом твердофазного синтеза остаточного слоя железа и NiFe-фазы. Так же как Ni₃Fe- и NiFe-фазы, $\gamma_{\text{пар}}$ -фаза растет эпи-

таксиально (рис.1c) на границе раздела Fe(001) с NiFe(001), удовлетворяя ориентационным соотношениям: [100](001)NiFe||[100](001) $\gamma_{\text{пар}}$ ||[100](001)MgO. Дальнейшие отжиги до температур 800 °C не приводят к появлению новых фаз, однако остаточный слой железа реагирует полностью с увеличением слоя $\gamma_{\text{пар}}$ -фазы (рис.1d, рис.2c) и отражения NiFe(002), $\gamma_{\text{пар}}$ (002) четко разделяются друг от друга (рис.1d). Увеличение времени отжигов при температуре 700 °C не меняет отношения интенсивностей дифракционных пиков NiFe(002), $\gamma_{\text{пар}}$ (002). Закалка с комнатной температуры в жидкий азот не приводит к мартенситному превращению. Отсутствие перестроек показывает структурную устойчивость в тонких пленках в широком температурном диапазоне эпитаксиально сросшихся [100](001)NiFe||[100](001) $\gamma_{\text{пар}}$ монокристаллических блоков, состоящих из парамагнитной $\gamma_{\text{пар}}$ - и ферромагнитной NiFe-фаз. Эти образцы имеют в плоскости магнитокристаллическую анизотропию с константой $K_1 = -2.2 \cdot 10^4$ эрг/см³, что подтверждает эпитаксиальный рост Ni₃Fe-, NiFe-, $\gamma_{\text{пар}}$ -фаз в процессе твердофазного синтеза. Мессбауэровские спектры этих образцов всегда содержали секстет от ферромагнитной NiFe-фазы и парамагнитный синглет от $\gamma_{\text{пар}}$ -фазы. Таким образом, можно предположить следующий механизм твердофазного синтеза интерметаллидов на межфазной границе Fe(001) и Ni(001) монокристаллических пленок. При температурах выше 350 °C начинается процесс диффузии атомов железа, которые дискретно расширяют решетку никеля с последовательным образованием Ni₃Fe- и NiFe-фаз. Дальнейшая миграция атомов железа в NiFe решетку при температуре ~550 °C вызывает ее дальнейшее расширение, разрушение ферромагнитного порядка в ней и формирование парамагнитной $\gamma_{\text{пар}}$ -фазы. Из приведенных экспериментальных данных следует идентичность когерентно сросшихся двух γ -фаз, полученных в данной работе, со структурой железоникелевых сплавов, подвергнутых облучению и метеоритов инварного состава [1, 4–8].

Многочисленные исследования показывают, что в двухслойных и мультислойных пленках с нагревом при некоторой температуре образуется фаза продуктов реакции, которая называется первой. Далее с повышением температуры отжига происходит последовательное образование новых фаз, которые называются фазовыми последовательностями, например [13]. В работах [14–17] было показано, что температуры инициирования твердофазных реакций совпадают с температурами твердофазных превращений

продуктов реакции. Действительно, твердофазный синтез в S/Fe двухслойных пленках инициируется при температуре фазового перехода металл – диэлектрик в моносульфиде железа FeS [14]. Связь твердофазного синтеза с фазовым переходом порядок – беспорядок исследовалась для классической в явлении упорядочения системы Cu-Au. Твердофазные реакции в двухслойных Cu/Au пленках происходят при температуре Курнакова сверхструктуры CuAu, образующейся в продуктах реакции [15]. В работе [16] показана связь твердофазного синтеза в Se/Cu двухслойных пленках с суперионным переходом в селениде меди. Среди твердофазных превращений мартенситные превращения являются бездиффузионными превращениями, где атомы коллективным когерентным движением без разрыва химических связей переходят из аустенитной в мартенситную фазу. Поэтому оказалось неожиданным, что образование соединений идет при температуре A_S обратного мартенситного перехода [17].

Из вышесказанного следует, что в Fe-Ni системе твердофазный синтез в двухслойных тонких приводит к формированию фазовой последовательности Fe/Ni \rightarrow ($\sim 350^\circ\text{C}$)Ni₃Fe \rightarrow ($\sim 400^\circ\text{C}$)NiFe \rightarrow ($\sim 550^\circ\text{C}$) $\gamma_{\text{пар}}$. Поэтому T_0 температуры инициирования Ni₃Fe, NiFe и $\gamma_{\text{пар}}$ -фаз $\{T_0(\text{Ni}_3\text{Fe}) = 350^\circ\text{C}$, $T_0(\text{NiFe}) = 400^\circ\text{C}$, $T_0(\gamma_{\text{пар}}) = 550^\circ\text{C}\}$ должны соответствовать температурам твердофазных превращений этих фаз. В настоящее время нет надежных диаграмм фазового равновесия Ni-Fe систем. В последнем варианте диаграммы состояния Ni-Fe системы температура $T_0(\text{Ni}_3\text{Fe}) = 350^\circ\text{C}$ соответствует температуре 345°C эвтектидного распада, результатом которого является смесь α -Fe- и Ni₃Fe-фаз [18]. Температура $T_0(\text{NiFe}) = 400^\circ\text{C}$ близка к температуре 389°C монотектической горизонтали, соответствующей расслоению на парамагнитную и ферромагнитную фазы [18]. Температура $T_0(\gamma_{\text{пар}}) = 550^\circ\text{C}$ должна соответствовать температуре обратного мартенситного перехода A_S . Экспериментальные значения температуры A_S железоникелевых пленок отсутствуют, а для массивных образцов она изменяется в пределах (300–700)°C. Приведенный сравнительный анализ температур инициирования фаз с температурами твердофазных превращений в Fe-Ni системе является предполагаемым и требует дальнейшего уточнения.

Таким образом, в работе показано, что на границе раздела эпитаксиальных слоев Ni(001) и Fe(001) с увеличением температуры отжига последовательно образуются Ni₃Fe ($a = 0.3536$ нм), NiFe ($a = 0.3568$ нм), $\gamma_{\text{пар}}$ ($a = 0.3600$ нм) фазы. Предполагается, что формирование этих фаз идет мигра-

цией атомов железа в решетку никеля с сохранением ориентационных соотношений. Конечным продуктом твердофазного синтеза являются когерентно сросшиеся монокристаллические блоки ферромагнитной NiFe- и парамагнитной $\gamma_{\text{пар}}$ -фаз, имеющие разный параметр решетки. Важным выводом работы является идентичность кристаллических структур когерентно сросшихся двух γ -фаз, полученных в результате твердофазного синтеза в тонких пленках, массивных железоникелевых сплавах, подвергнутых облучению, и метеоритов инварного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда ОАО “ММК”, ИТЦ “Аусферр” и ФНиО “Интелс” (грант # 10-03-02).

1. В. Л. Седов, *Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара*, М.: Наука, 1987.
2. V. P. Antropov, M. I. Katsnelson, M. van Schilfgaarde, and B. N. Harmon, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 729 (1995); V. P. Antropov, M. I. Katsnelson, B. N. Harmon et al., *Phys. Rev.* **B54**, 1019 (1996); L. T. Kong and B. X. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3627 (2004).
3. M. van Schilfgaarde, I. A. Abricosov, and B. Johansson, *Nature* **400**, 46 (1999); Y. Wang, G. M. Stoks, D. M. C. Nicholson, and W. A. Shlton, *J. Appl. Phys.* **81**, 3873 (1997).
4. A. Chamberod, J. Laugier, and J. M. Penisson, *JMMM* **10**, 139 (1979).
5. J. Danon, R. B. Scorzelly, I. Souza-Azevedo et al., *Nature* **284**, 537 (1980).
6. С. С. Алиев, П. Л. Грузин, А. З. Меньшиков, *Металлофизика* **7**, 80 (1984).
7. D. G. Rancourt and R. B. Scorzelly, *JMMM* **150**, 30 (1995).
8. D. G. Rancourt, K. Lagarec, A. Densmore et al., *JMMM* **191**, L255 (1999).
9. G. Fahsold, A. Priebe, and A. Pucci, *Appl. Phys.* **A73**, 39 (2001).
10. S. Chikazumi, *J. Appl. Phys.* **32**, 81S (1961).
11. F. Michelini, J. Degauque, P. Baules et al., *JMMM* **242-245**, 173 (2002).
12. J. F. Albertsen, G. B. Jensen, and J. M. Knudsen, *Nature* **273**, 453 (1978).
13. *Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции*, сб. под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера, М.: Мир, 1982 (*Thin Films-Interdiffusion and Reaction.*, Eds. J. M. Poate, K. N. Tu, and J. W. Mayer, Wiley-Interscience, New York, 1978); R. M. Walser and R. W. Bene, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 624 (1976); R. W. Bene, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 529 (1982); U. Gosele and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.* **53**, 3252 (1982); U. Gosele and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.* **66**, 2612 (1989); F. M. d'Heurle, *J. Mater. Res.* **1**, 205 (1986);

- М. Н. da Silva Bassani et al., Scripta Mater. **37**, 227 (1997); J. J. Hoyt and L. N. Brush, J. Appl. Phys. **78**, 1589 (1995); W. H. Wang and W. K. Wang, J. Appl. Phys. **76**, 1578 (1994); M. Zhang, J. Appl. Phys. **80**, 1422 (1996); L. A. Clevenger et al., J. Appl. Phys. **83**, 90 (1998); T. Nakanishi et al., J. Appl. Phys. **77**, 948 (1995).
14. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко и др., ДАН **371**, 763 (2000).
15. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко и др., Письма в ЖЭТФ **71**, 268 (2000).
16. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, ДАН **390**, 35 (2003).
17. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Л. А. Ли и др., ДАН **382**, 463 (2002); В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, ДАН **388**, 844 (2003); В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, ДАН **396**, 187 (2004).
18. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*, том 2, под ред. Н. П. Лякишева, М.: Машиностроение, 1982.