

МАРТЕНСИТНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В МАГНИТНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ИНВЕРСНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА СОСТАВА Mn_2FeSi

А. Б. Грановский^{a,b}, Е. А. Соболева^{b}, Е. А. Фадеев^b, И. С. Дубенко^{c**},
А. Ариал^{c***}, Х. Самассеку^{c***}, С. Пандей^{c***}, Ш. Стадлер^{d***},
Д. Мазумдар^{c***}, Н. Али^{c***}, Э. Лэхдеранта^{b***}*

^a *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

^b *Технологический Университет Лаппеенранты, школа Инженерных наук, лаборатория Физики
53851, Лаппеенранта, Финляндия*

^c *Университет Южного Иллинойса, факультет Физики
Карбондейл, ИЛ 62901, США*

^d *Университет штата Луизиана, факультет Физики и Астрономии
Батон Руж, ЛА 70803, США*

Поступила в редакцию 15 июля 2019 г.,
после переработки 15 июля 2019 г.
Принята к публикации 19 июля 2019 г.

Магнитные сплавы Гейслера общего химического состава X_2BZ (где X и B — $3d$ -элементы, а Z принадлежит к sp -группе) демонстрируют разнообразные магнитные и структурные свойства, важные для разработки многофункциональных смарт-материалов. Расчеты зонной электронной структуры показывают, что если валентность элемента B больше валентности элемента X , то такие сплавы (так называемые «инверсные» сплавы Гейслера) могут вести себя иначе, чем «традиционные» сплавы Гейслера. В этой статье представлены результаты роста, кристаллические структуры и магнитные свойства тонких пленок новых инверсных сплавов Гейслера с номинальным составом Mn_2FeSi , полученных при различных условиях осаждения (включая различные подложки и температуры отжига). Наблюдались температурный структурный переход в мартенситную фазу с низкой намагниченностью и термостабильная аустенитная фаза. Было обнаружено, что для некоторых образцов приложенное магнитное поле в 500 Э при температуре 380 К приводит к большому обменному смещению, около 1 кЭ при $T = 10$ К. Обсуждается влияние типа подложки и температуры отжига на магнитные и структурные свойства пленок.

DOI: 10.31857/S0044451020010162

1. ВВЕДЕНИЕ

Непрерывный интерес к магнитным сплавам Гейслера (X_2BZ , где X и B являются переходными металлами, а Z является sp -элементом) связан с наблюдаемыми в некоторых из них таких явлений, как полуметаллический ферромагнетизм и мартенсит-

ный фазовый переход. Полуметаллический ферромагнетизм, впервые предсказанный де Грутом и его сотрудниками в 1983 г. [1], определяет 100-процентную спиновую поляризацию электронных состояний на уровне Ферми, делая эти системы чрезвычайно привлекательными для спинтроники. Мартенситный фазовый переход приводит к эффектам магнитной памяти формы, магнитной суперупругости, гигантским магнитокалорическим эффектам, обменному смещению, метамагнетизму, гигантскому магнитосопротивлению и явлению «кинетического ареста» [2–6]. Таким образом, магнитные сплавы Гейслера дают уникальную возможность исследовать

* E-mail: Ekaterina.Soboleva@lut.fi

** E-mail: igor_doubenko@yahoo.com

*** A. Aryal, H. Samassekou, S. Pandey, Sh. Stadler, D. Mazumdar, N. Ali, E. Lähderanta

богатую коллекцию новых физических свойств, которые связаны с различными аспектами магнитных и структурных фазовых превращений [7–9]. Кроме того, такие свойства делают эти сплавы многообещающими кандидатами для смарт-материалов и экологических хладагентов в технологиях будущего.

Некоторые сплавы Гейслера обладают специфическим видом структурной нестабильности, известной как мартенситное превращение. Эта нестабильность описывается как индуцированный температурой структурный фазовый переход первого рода (при T_M) из кубической высокотемпературной аустенитной фазы в низкотемпературную мартенситную фазу, которая характеризуется кристаллической ячейкой более низкой симметрии (тетрагональная, тетрагонально-модулированная ромбическая или моноклинная). Тип кубической структуры высокотемпературной аустенитной фазы сплавов X_2BZ определяется составом и условиями синтеза и зависит от порядка атомов. Если атом в узле X обладает большей валентностью, чем атом в узле B, то формируется структура $L2_1$ [10, 11]. Расчет электронной зонной структуры показывает, что если валентность элементов B больше валентности элементов X, то сплавы (инверсные сплавы Гейслера) могут вести себя совершенно иначе по сравнению с «обычными» сплавами Гейслера [11, 12]. Принимая во внимание разнообразие и уникальность свойств, которые недавно были обнаружены в сплавах на основе Mn [7–9, 13], поиск и исследование инверсных сплавов Гейслера, в которых $X = Mn$, представляют значительный интерес для понимания механизмов, ответственных за поведение, и, следовательно, за потенциальную реализацию этих сплавов в новых технологиях. Тонкие пленки предлагают отличную платформу для изучения взаимосвязанных физических свойств, относящихся к различным аспектам магнитных и структурных фаз. Следует также отметить, что получение и исследование тонких магнитных пленок сплавов Гейслера, обладающих мартенситным переходом, было предпринято только в нескольких работах [14–18].

В этой работе представлены результаты исследования тонких пленок из инверсного сплава Гейслера, Mn_2FeSi (номинальный состав). Полученные результаты демонстрируют возможность создания тонких пленок из сплава Гейслера Mn_2FeSi с различными типами магнитоструктурной неустойчивости. В зависимости от процедуры синтеза было обнаружено, что пленки демонстрируют следующие фазы: индуцированный температурой магнитоструктурный переход при T_M (тип I), магнитоструктурные превра-

щения при T_M , предмартенситные переходы первого порядка вблизи T_M (тип II) и устойчивый к температуре ферромагнитный аустенит (тип III). Учитывая предсказанное полуметаллическое поведение соединения Mn_2FeSi [11], последний тип соединения (ферромагнитный аустенит) может быть интересен для применения в спинтронике.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Тонкие пленки Mn_2FeSi (номинальный состав) были получены с использованием одновременного (совместное напыление) и последовательного магнетронного распыления мишеней чистоты 3N на подложки MgO $\langle 001 \rangle$ и Si $\langle 100 \rangle$ при различных температурах и с использованием трех ионных пучков. После этого был проведен отжиг *in situ* в сверхвысоком вакууме. Пленки, синтезированные совместным распылением при $T = 300^\circ C$ на подложках MgO и Si с последующим отжигом в течение одного и трех часов при $T = 600^\circ C$, далее обозначаются соответственно как пленки типов I и III. Пленки типа II были получены последовательным распылением компонентов при комнатной температуре с последующим отжигом в течение часа при температуре $600^\circ C$.

Все подложки до осаждения были очищены стандартным методом RCA: 10-минутная ванна в изопропиловом спирте, 10-минутная ацетоновая ванна после быстрого промывания в деионизированной воде, сушка с помощью азотного пистолета после завершающего промывания в метаноле. Затем образцы прокалялись при $T = 600^\circ C$ в течение 15 мин в распылительной камере высокого вакуума с базовым давлением $2 \cdot 10^{-9}$ Торр. Система распыления была оснащена коммерчески доступными марганцевой (Mn), железной (Fe) и кремниевой (Si) мишенями, которые предварительно были распылены в течение 5 мин в сверхчистом аргоне (Ar). Во время распыления в камере поддерживалось давление Ar в 5 мТорр. Для распыления Si использовался ВЧ-источник питания, а для распыления Mn и Fe — источник постоянного тока. Для получения стехиометрического состава (Mn_2FeSi) инверсного сплава Гейслера были настроены источники питания и конфокально выравнены три мишени. Чтобы получить необходимый состав пленки, была откалибрована скорость осаждения (около 2.7 нм/мин) каждого элемента. Для получения различия в образцах менялась температура подложки в течение осаждения.

Кристаллические структуры и толщины пленок были изучены с помощью соответственно рентгеноструктурного анализа (XRD) и рентгеновской рефлектометрии (XRR) на дифрактометре высокого разрешения Rigaku Smart Lab X-ray, оборудованном кристаллом-монокроматором Ge (220) для получения высокомонокроматического $K_{\alpha 1}$ -излучения Си. Термомангнитные кривые $M(H, T)$ были измерены на СКВИД-магнитометре (Quantum Design). Толщины пленок t были рассчитаны из рентгенограмм с помощью формулы $2\theta_{m+1} - 2\theta_m \approx \lambda/t$, где левая часть выражения представляет собой разницу угла 2θ между двумя пиками отражения m и $m+1$, а λ — длина волны рентгеновского излучения [19]. Температурные зависимости $M(T)$ были получены при охлаждении и нагреве в приложенном магнитном поле $H = 500$ Э (режим FCC) и после охлаждения образцов до $T = 10$ К при нулевом магнитном поле (режим ZFC). Значения обменного смещения (H_{EB}) были оценены по петлям намагниченности, которые были получены при $T = 10$ К после охлаждения образцов от $T = 380$ К до $T = 10$ К в приложенном магнитном поле 500 Э (режим FC).

Топография и магнитная карта поверхности были получены с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и магнитно-силовой микроскопии (МСМ) (BRUKER MultiMode 8). Измерения проводились зондами BRUKER MFMV с резонансной частотой около 75 кГц, жесткостью около 2.8 Н/м и радиусом острия около 40 нм. Топография и магнитная карта поверхности снимались двухпроходной методикой, где в первом проходе регистрируется топография (полуконтактным методом Tapping), а магнитная карта — на втором проходе при подъеме зонда на 80 нм над поверхностью. При сравнении изображений АСМ и МСМ при $T = 300$ К и $T = 383$ К были обнаружены изменения магнитной структуры на поверхности образцов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Рентгенограммы для пленок типов I, II и III показаны на рис. 1. Наблюдаемые для всех образцов дифракционные пики могут быть идентифицированы как пики кубической аустенитной фазы. Только в образцах типа I была обнаружена предпочтительная ориентация по оси $\langle 001 \rangle$. Другие образцы могут быть описаны как поликристаллические. Из интенсивности пиков XRD можно сделать вывод, что объем кристаллизованной фракции сплава Mn_2FeSi очень мал в образце типа III. Параметр кубической

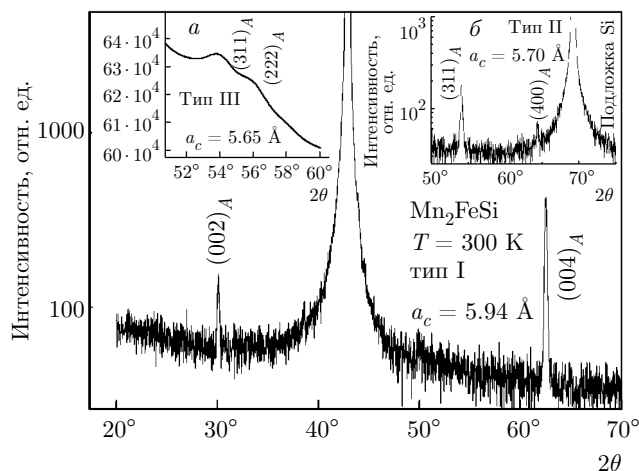


Рис. 1. Рентгенограммы (XRD) для тонких пленок Mn_2FeSi номинального состава, полученных при $T = 300$ К для образцов типа I. На вставке: рентгенограммы для пленок типа III (a) и типа II (б)

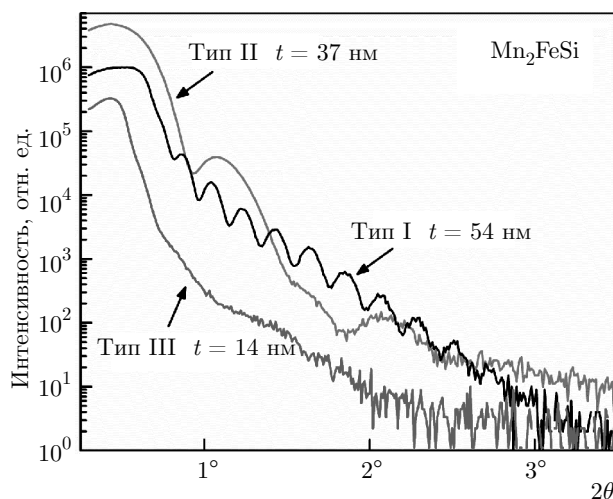


Рис. 2. Рентгенограммы (XRR) тонких пленок трех типов, используемых для расчетов толщины t

ячейки варьируется в диапазоне 5.94–5.65 Å для пленок типов I, II и III. Данные XRR (рис. 2) согласно методике [20, 21] показывают толщины пленок. Толщины пленок были определены для образцов типов I, II и III соответственно как $t \sim 54, 37, 14$ нм.

Данные намагниченности показывают, что образцы типа I (рис. 3a) обладают поведением, характерным для нестехиометрических сплавов Гейслера на основе Ni–Mn–In. Кривые $M(T)$ для этих образцов показывают температурный гистерезис намагниченности при $T = 225$ К, что характерно для индуцированных температурой магнитоструктурных переходов. Изменение структуры с темпе-

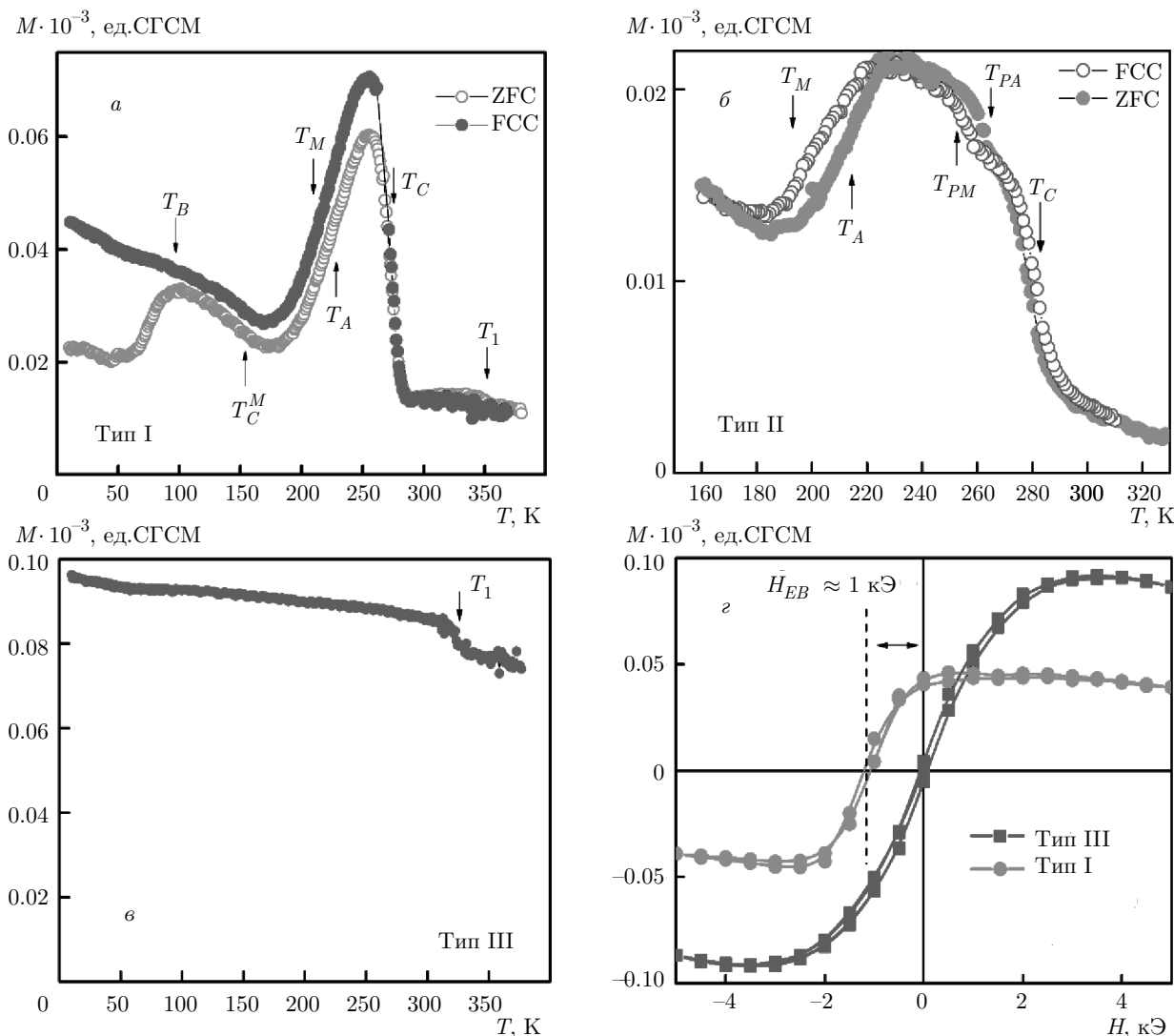


Рис. 3. а)–в) Температурные зависимости намагниченности, полученные для пленок Mn_2FeSi с использованием режимов ZFC и FCC при $H = 500$ Э; г) изотермы намагниченности образцов типов I и III при $T = 10$ К после охлаждения пленок от $T = 380$ К до $T = 10$ К (в магнитном поле $H = 500$ Э) (режим FC)

ратурой может быть описано следующим образом: ферромагнитная мартенситная ($T < T_C^M$), мартенситная с низкой намагниченностью ($T_C^M < T_A$), ферромагнитная аустенитная ($T_A < T < T_C$) и парамагнитная аустенитная ($T > T_C$) (см. T_A и T_M на рис. 3а). Небольшой изгиб кривой $M(T)$, наблюдаемый вблизи T_1 , скорее всего, связан с небольшим количеством необнаруженной ферромагнитной примеси. Расщепление кривых ZFC и FCC ниже T_B характерно для объемных сплавов на основе Ni–Mn–In в области температур обменного смещения [6].

Для образцов типа II наблюдались два индуцированных температурой перехода первого порядка

при T_M/T_A и T_{PM}/T_{PA} (рис. 3б). Природа высокотемпературного предмартенситного перехода должна быть более детально изучена. Однако, исходя из полученных результатов, такое поведение может быть вызвано мартенситным переходом между двумя ферромагнитными фазами: кубической и тетрагональной, подобно тому переходу, который наблюдается вблизи T_M для сплавов Гейслера Ni_2MnGa [22].

Интересно отметить, что, хотя образцы типов I и II остаются в фазе кубического аустенита выше T_M (рис. 3а,б), их значения T_C значительно различаются. Наблюдаемое различие в T_C , скорее всего, связа-

Таблица. Некоторые параметры синтеза и основные характеристики тонких пленок Mn_2FeSi

Тип пленки	Подложка, $\langle hkl \rangle$	Условия осаждения	Отжиг	Параметр кубической кристаллической решетки при 300 °С, Å	Толщина, нм
I	MGO $\langle 001 \rangle$	Совместное распыление при 300 °С (573 К)	<i>In situ</i> 600 °С 1 ч	5.94	54
II	Si $\langle 100 \rangle$	Последовательное распыление при 300 К	<i>In situ</i> 600 °С 3 ч	5.70	37
III	Si $\langle 100 \rangle$	Совместное распыление при 300 °С (573 К)	<i>In situ</i> 600 °С 3 ч	5.65	14

но с образованием различных кубических структур (упорядоченных $L2_1$ или неупорядоченных структур B2 или A2) в этих образцах. Это может быть связано с тем, что пленки были выращены на разных подложках, что могло привести к отклонениям состава и, следовательно, к различиям в T_C . Монотонное уменьшение намагниченности, наблюдаемое для пленок типа III, может быть связано с поведением аустенитной ферромагнитной фазы соединения Mn_2FeSi , которое имеет термостабильную кристаллическую структуру при $T \leq 400$ К и $T_C > 400$ К (рис. 3в). Слабые изменения намагниченности в температурном интервале 300–350 К, аналогичные наблюдаемым для образцов типа I, могут быть связаны с изменением ферромагнитной структуры на неколлинеарную или с небольшим количеством ферромагнитной примеси.

Температурные исследования поверхности и магнитной структуры поверхности были выполнены с помощью АСМ и МСМ. Результаты АСМ и МСМ для сплавов Mn_2FeSi , относящихся к образцу типа III, показаны наряду с оптическим изображением поперечного сечения образца при комнатной температуре на рис. 4. При увеличении температуры от комнатной (300 К) до 70 °С (383 К) наблюдалось изменение магнитного контраста на поверхности для одной и той же области (отмечено круглыми маркерами на рис. 4б,в) при одинаковых шкалах магнитного контраста. Изменение магнитного контраста в некоторых частях изображений МСМ при увеличении температуры подтверждает существование примеси, неоднородно распределенной по поверхности пленки.

На рис. 3г представлены изотермы низкотемпературной намагниченности, полученные после охлаждения образцов типов I и III при $H = 500$ Э до 10 К. На рис. 3г ясно видно, что обменное смещение (сдвиг петли гистерезиса) наблюдается при $H_{EB} \approx 1$ кЭ. Обменное смещение является следствием структурной и магнитной неоднородностей, создаваемых магнитоструктурным переходом (см. рис. 3а,б). В образцах типа III обменного смещения нет, и они демонстрируют классическое поведение, характерное для коллинеарной ферромагнитной аустенитной фазы.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общие параметры синтеза и основные характеристики тонких пленок приведены в таблице. В этом исследовании продемонстрирована возможность методики получения тонких пленок нового инверсного сплава Гейслера, Mn_2FeSi и показано, что 1) параметр ячейки кубической фазы можно варьировать в большом интервале (5.94–5.65) Å в зависимости от типа подложки и условий осаждения; 2) образцы типа I претерпевают магнитоструктурные (мартенситные) переходы в фазу низкой намагниченности, аналогичные тем, которые наблюдаются для сплавов Гейслера на основе Ni–Mn–In, пленки типа II демонстрируют индуцированный температурой предмартенситный переход первого порядка, и пленки типа III ведут себя типично для термостабильной ферромагнитной аустенитной фазы; 3) образцы типа I демонстрируют большое обменное смещение $H_{EB} \approx 1$ кЭ при $T = 10$ К. Таким образом, Mn_2FeSi можно

рассматривать как перспективную систему для исследования инверсных сплавов Гейслера.

Финансирование. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства Энергетики США (DOE), Управление Науки, Фундаментальные Энергетические Науки (BES) в рамках Грантов № DE-FG02-06ER46291 (SIU) и DE-FG02-13ER46946 (LSU) и Академии Финляндии, грант мобильности исследователей № 318405.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen et al., *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
2. V. A. Chernenko and J. M. Baranidarian, *Ferromagnetic Shape Memory Alloys II*, Trans. Tech. Publ. Bilbao, Spain (2010).
3. C. Zhang, D. Witherspoon, C. Dunand et al., *Nature Mater.* **8**, 863 (2009).
4. W. Ito, K. Ito, R. Y. Umetsu et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 021908 (2008).
5. T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann et al., *Phys. Rev. B* **75**, 104414 (2007).
6. I. Dubenko, M. Khan, A. K. Pathak et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 963 (2009).
7. S. Chatterjee, S. Majumdar, and S. K. De, *Phys. Rev. B* **77**, 012404 (2008).
8. I. Dubenko, A. K. Pathak, S. Stadler et al., *Phys. Rev. B* **80**, 092408 (2009).
9. T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann et al., *Phys. Rev. B* **73**, 174413 (2006).
10. K. Ozdogan and I. Galanakis, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, L34 (2009).
11. S. Skaftouros, K. Ozdogan, E. Sasioglu et al., *Phys. Rev. B* **87**, 024420 (2013).
12. Heusler Database, Centre for Materials for Information Technology, University of Alabama: <http://heusleralloys.mint.ua.edu/>.
13. J. V. Leitaao, You Xinminb, L. Carona et al., *J. Alloys Comp.* **520**, 52 (2012).
14. A. Hakola, O. Heczko, A. Jaakkola et al., *Appl. Phys. A* **79**, 1505 (2004).
15. R. Niemann, O. Heczko, L. Schultz et al., *Appl. Phys. Lett.* **97**, 222507 (2019).

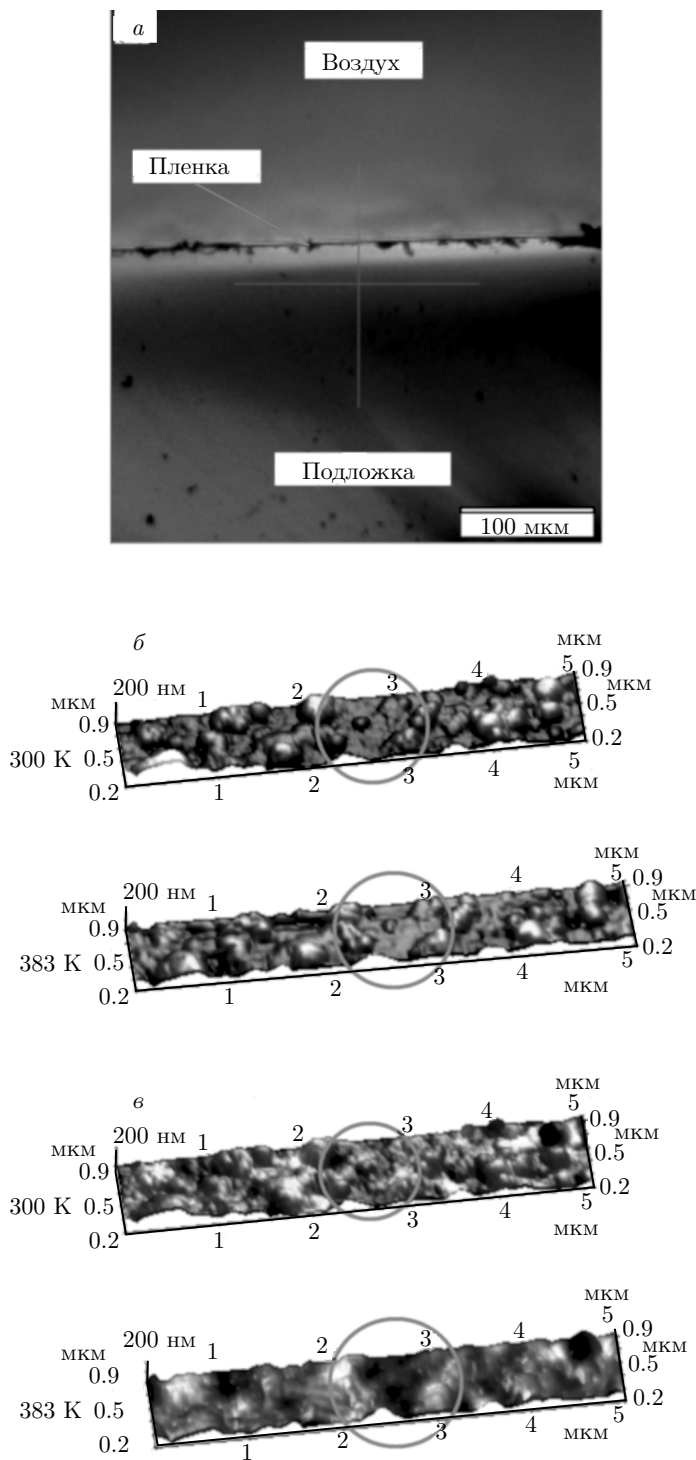


Рис. 4. Изображения пленки типа III, полученные с использованием оптической (а), атомно-силовой (б) и магнитно-силовой (в) микроскопии

16. A. Novikov, A. Sokolov, E. A. Gan'shina et al., J. Magn. Magn. Mater. **432**, 455 (2017).
17. A. Sokolov, E. Kirianov, A. Zlenko et al., AIP Adv. **6**, 056211 (2016).
18. A. Sokolov, L. Zhang, I. S. Dubenko et al., Appl. Phys. Lett. **102**, 072407 (2013).
19. M. Birkholz, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2006).
20. M. Bjorck and G. Andersson, J. Appl. Cryst. **40**, 1174 (2007).
21. L. G. Parratt, Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
22. M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler et al., J. Phys.: Condens. Matter **16**, 5259 (2004).