

ЭЛЕКТРОНОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ И МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЕРХРЕШЕТКИ В ПЛЕНКАХ ЖЕЛЕЗА

Г.И.Фролов, О.А.Байюков, В.С.Жигалов, Л.И.Квевелис, В.Г.Мягков

Институт физики им.Л.В.Киренского Сибирского отделения РАН

660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 26 июля 1994 г.

После переработки 28 ноября 1994 г.

В пленках железа, полученных с помощью импульсной вакуумной технологии, при отжиге возникает сверхрешетка. Мессбауэровские исследования показали, что в этом случае формируется новое электронное и магнитное состояние железа.

В ряде материалов, проявляющих склонность к полиморфным превращениям, обнаружены структурные модификации, приводящие к возникновению сверхрешеток с большим периодом. В работах [1, 2] детально исследовано это явление в сплавах AuMn. Авторы считают, что изменение структуры этих сплавов при вариации их состава подобно явлению политипизма, обнаруженного в монокристаллах SiC [3]. Однако несмотря на внешнее сходство этих явлений, природа формирования сверхрешеток в тех и других материалах различна. Если в SiC появление политипизма зависит от механизма роста кристаллов, то в металлических сплавах важную роль в формировании сверхрешетки играют электроны проводимости. В то же время отличие структуры сверхрешеток в металлических сплавах в массивных и пленочных образцах показывает, что механизмы возникновения длиннопериодических структур до конца не выяснены [2].

В представленной работе исследована сверхрешетка, обнаруженная в пленках Fe. Технология получения пленок описана в работе [4], толщина пленок ~ 500 Å. Исследованы изменения структуры и магнитных свойств образцов при многоступенчатом отжиге в температурном диапазоне 100 – 800 °С в вакууме 10⁻⁵ торр. Продолжительность отжига при каждой фиксированной температуре составляла 1 ч. Результаты электронномикроскопических исследований показаны на рис.1. В исходном состоянии пленка рентгеноаморфна. Электронограмма представляет собой диффузное гало (рис.1а). После отжига при T = 200 °С начинается процесс кристаллизации (рис.1б): на фоне гало возникают рефлекссы, соответствующие α- и γ-фазам железа. Параметры решетки α-фазы a = 2,86 Å, γ-фазы – a = 3,57 Å. При дальнейшем отжиге увеличивается вклад этих фаз, а на электронограмме, кроме рефлекссов от α- и γ-фаз, появляются рефлекссы от сверхрешетки. Микроструктура пленки представляет собой сеть дендритов, растущих из центров кристаллизации. На рис.1с приведена типичная электронограмма, снятая с одной ветви дендрита (T_{отж} = 400 °С). Электронномикроскопические исследования показали, что различные ветви дендрита когерентно ориентированы. При T_{отж} = 700 °С исчезают рефлекссы от γ-Fe и сверхрешетки и образец содержит только поликристаллы α-Fe (рис.1д).

Схема расшифровки электронограммы рис.1с приведена на рис.2а. Темными кружками обозначены рефлекссы γ-Fe, светлыми – рефлекссы сверхрешетки, двойными кольцами – рефлекссы α-Fe, крестиками обозначены эффекты двойной дифракции. Векторы обратного пространства сверхрешетки

$$\vec{g}_1 = \frac{1}{5d_{211(\alpha-Fe)}}, \quad \vec{g}_2 = \frac{1}{5d_{222(\alpha-Fe)}},$$

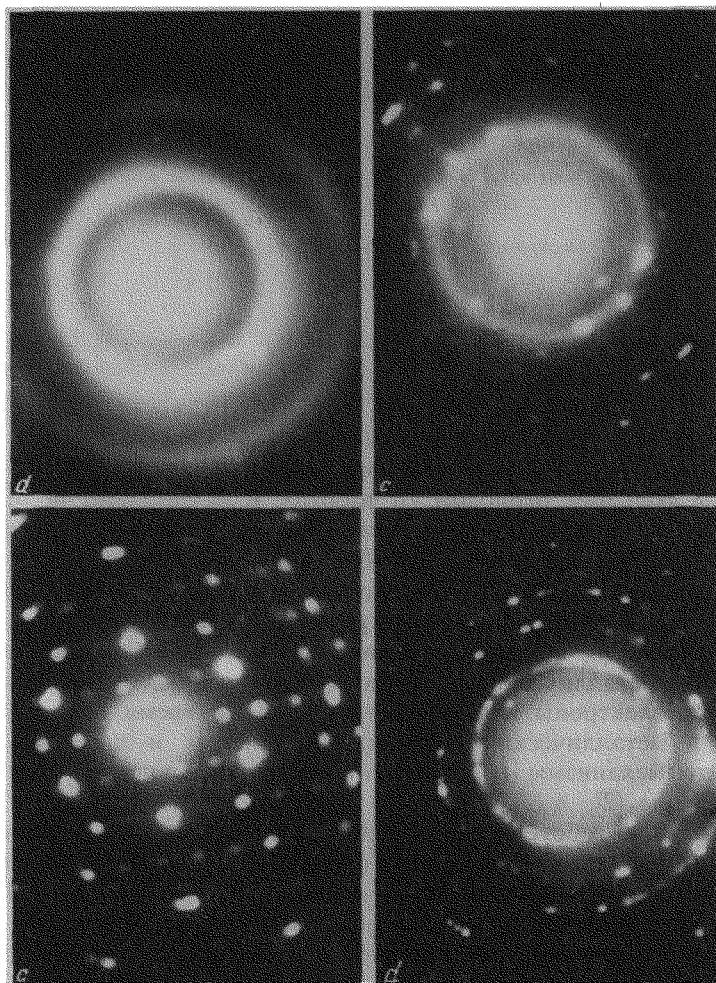


Рис.1. Электронно-дифракционные картины для пленок Fe: *a* – исходное состояние; *b* – $T_{отж} = 200^\circ\text{C}$; *c* – $T_{отж} = 400^\circ\text{C}$; *d* – $T_{отж} = 700^\circ\text{C}$

где d_{211} и d_{222} – расстояния между соответствующими атомными плоскостями (рис.2а). Соответствующие параметры сверхрешетки $a = 5,80 \text{ \AA}$, $c = 4,32 \text{ \AA}$.

Расшифровка электронограмм показывает, что сверхрешетка образуется строгим чередованием фазы $\gamma\text{-Fe}$ и двойников $\alpha\text{-Fe}$, удовлетворяющих ориентационным соотношениям Курдюмова–Закса:

$$(111)[011]_{\gamma\text{-Fe}} \parallel (110)[111]_{\alpha\text{-Fe}}, \quad (111)[101]_{\gamma\text{-Fe}} \parallel (110)[111]_{\alpha\text{-Fe}}. \quad (1)$$

Эти соотношения записаны для двойников $\alpha\text{-Fe}$ с плоскостью двойникования (211) (рис.2б). На сегодняшний день данных электронномикроскопических исследований недостаточно для построения полной схемы чередования фаз $\gamma\text{-Fe}$ и двойников $\alpha\text{-Fe}$ в сверхрешетке. Однако можно предположить, что сильно неравновесные условия, при которых в нашем случае происходит формирование кристаллической фазы [5], могут служить причиной стабилизации высокотемпературной фазы $\gamma\text{-Fe}$ при комнатной температуре.

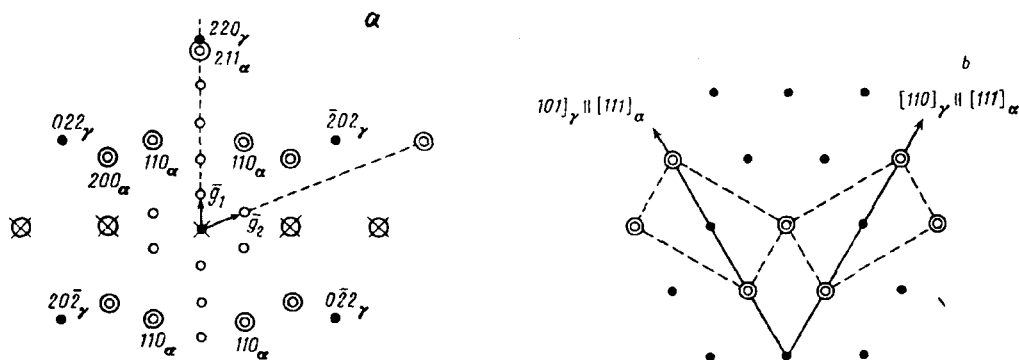


Рис.2. а - Схема расшифровки электронно-дифракционной картины рис.1с: • - рефлексы γ -фазы, \odot - рефлексы α -фазы, \otimes - двойная дифракция, \circ - рефлексы от сверхрешетки; б - схематическая диаграмма двойников α -Fe (пунктирные линии) на плоскости (111) γ -Fe, связанных ориентационным соотношением Курдюмова-Закса (1): • - атомы γ -Fe, \odot - атомы α -Fe

На индукционном магнитометре была измерена намагниченность исследованных пленок. В исходном состоянии $M_s \approx 1100$ Гс, в процессе отжига при $T_{отж} < 700^\circ\text{C}$ она практически не изменяется. После отжига при $T_{отж} > 700^\circ\text{C}$ намагниченность возрастает до ~ 1700 Гс, что соответствует намагниченности насыщения чистого α -Fe.

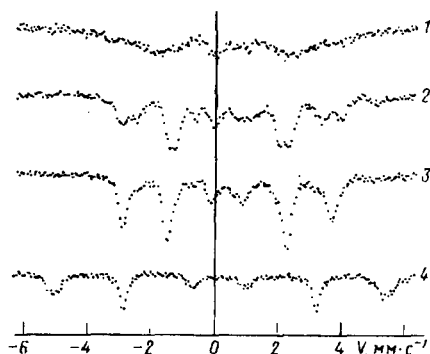


Рис.3. Мессбауэровские спектры пленки Fe: 1 - исходное состояние, 2 - $T_{отж} = 200^\circ\text{C}$, 3 - $T_{отж} = 400^\circ\text{C}$, 4 - $T_{отж} = 700^\circ\text{C}$

На пленках, допированных изотопом Fe^{57} , были сняты мессбауэровские спектры, измеренные с источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ при комнатной температуре (рис.3). Линии спектра исходной пленки очень широкие и развиваются на корытообразном основании, что характерно для ультрадисперсного и аморфного состояний. В процессе отжига линии спектра сужаются, а сами спектры удовлетворительно аппроксимируются зеемановскими секстетам, параметры которых приведены в таблице.

Корытообразное основание спектров, вероятно, обуславливают атомы железа в оставшихся аморфных областях, объем которых уменьшается в процессе отжига. При увеличении температуры отжига уменьшается заселенность позиций, характеризующихся секстетом 2. После окончательного отжига при 700°C вся пленка переходит в состояние, параметры сверхтонкой структуры спектров которого близки к параметрам для α -Fe.

Параметры сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров пленок железа

	После отжига при 200 °С		После отжига при 400 °С		После отжига при 700 °С
	секстет 1	секстет 2	секстет 1	секстет 2	
$H_{ст}$	211	182	207	179	333
δ	0,24	0,19	0,19	0,18	0,01
ϵ	+0,01	0	0	-0,02	0,01
Γ	0,30	0,29	0,33	0,34	0,29
S	29	32	73	14	100
S_k	39		13		-

Примечание: $H_{ст}$ – поле на ядре Fe^{57} (± 5 кЭ); δ – изомерный химический сдвиг относительно α -Fe ($\pm 0,03$ мм·с⁻¹); ϵ – квадрупольное расщепление, оцененное из положений внешних линий $(V_6 - V_5 - V_2 + V_1)/4$, ($\pm 0,03$ мм·с⁻¹); Γ – ширина линии на полувысоте ($\pm 0,03$ мм·с⁻¹); S – площадь парциального спектра, ($\pm 5\%$); S_k – площадь корытообразного основания спектра, ($\pm 5\%$).

Параметры секстетов 1 и 2 (величины сверхтонких полей и химических сдвигов) близки к аналогичным параметрам спектров Fe-C-сплавов [6], имеющих структуру гексагональной плотной упаковки. Но рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия обнаруживает содержание углерода в наших пленках не более трех атомных процентов, при этом доля связанного углерода еще меньше. Кроме того, мы не обнаруживаем продуктов разложения, ожидаемых при отжиге Fe-C-сплавов. Парамагнитная одиночная линия, характерная для ПЦК γ -Fe, отсутствует в спектрах наших пленок.

Мессбауэровские спектры наводят на мысль о том, что в процессе синтеза и отжига исследуемых пленок формируется новое электронное и магнитное состояние железа, характеризующееся $H_{ст} \approx 207$ кЭ и $\delta \approx 0,19$ мм·с⁻¹.

Совокупность результатов электронной дифракции (сосуществование рефлексов, характерных для α - и γ -фаз железа, и сверхрефлексов) и мессбауэровской спектроскопии (секстет с параметрами отличными от α - и γ -фаз железа) можно объяснить предположением чередующихся решеток α -Fe и γ -Fe с близкими межатомными расстояниями, удовлетворяющих ориентационным соотношениям Курдюмова-Закса.

В такой структуре можно ожидать изменения эффективного координационного числа атома железа относительно координаций, характерных для α -Fe (8) и γ -Fe (12). В идеальном случае в такой сверхструктуре могут встречаться координации 9, 10 и 11. Изменения электронного состояния атома железа с изменением координационного числа и приводит к наблюдаемым мессбауэровским результатам.

Образование сверхрешетки в исследованных образцах мы связываем как с особенностями исходной структуры, которая по данным электронной микроскопии высокого разрешения представляет собой набор микрокластеров размерами $20 \div 30$ Å, так и со спецификой процесса кристаллизации этих пленок [5].

1. H.Sato and R.S.Toth, J. Phys. Chem. Sol. **27**, 28 (1966).
2. H.Sato, R.S.Toth, and G.Hondo, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 137 (1967).
3. А.Верша, П.Кришна, Полиморфизм и политипизм в кристаллах, М.: Мир, 1969.
4. Г.И.Фролов, В.С.Жигалов, С.М.Жарков, И.Р.Яруллин, ФТТ **36**, 970 (1994).
5. В.Г.Мягков, Л.И.Квеглис, В.С.Жигалов, Г.И.Фролов, Поверхность **1**, 105 (1994).
6. H.Bernars, I.A.Campbell, and R.Fruchart, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 17 (1967).