

脉冲激光沉积法制备Mn-Co-Ge-Si薄膜的研究

高鑫^{1*}, 钱凤娇², 杨浩²

¹南京航空航天大学, 理学院, 江苏 南京

²南京航空航天大学, 空天信息材料与物理工信部重点实验室, 江苏 南京

收稿日期: 2022年1月11日; 录用日期: 2022年2月11日; 发布日期: 2022年2月21日

摘要

Mn-Co-Ge基块体合金具有优异的磁热性能, 但由于磁结构耦合特性, 导致在进行磁热转换时合金块材容易发生碎裂。将块材样品制备成薄膜状态是目前提高其韧性的的重要手段之一。本文采用脉冲激光沉积技术制备出Mn-Co-Ge-Si薄膜样品, 研究衬底种类以及热处理工艺等因素对薄膜晶体结构以及表面形貌的影响。实验结果表明, Mn-Co-Ge-Si薄膜可在具有同样六方结构的蓝宝石Al₂O₃衬底上择优取向生长, 且薄膜表面平整致密。该薄膜磁热材料的成功制备拓宽了磁热材料在磁制冷领域的应用范围。

关键词

Mn-Co-Ge-Si薄膜, 磁制冷, 磁相变, 磁热性能

Study on the Synthesis of Mn-Co-Ge-Si Thin Films via Pulsed Laser Deposition Technique

Xin Gao^{1*}, Fengjiao Qian², Hao Yang²

¹College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu

²Key Laboratory of Aerospace Information Materials and Physics, MIIT, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu

Received: Jan. 11th, 2022; accepted: Feb. 11th, 2022; published: Feb. 21st, 2022

Abstract

Mn-Co-Ge-based alloys show excellent magnetocaloric effects, but accompanying serious weakness, that is the break-up of the samples during the phase transitions due to magnetostructural coupling. Fabricating thin films rather than bulk samples has been proved to be an effective way to overcome this weakness at present. This work reports the deposition of Mn-Co-Ge-Si thin films

*通讯作者 Email: 1140038175@qq.com

using the pulsed laser deposition technique. The effect of substrate categories and annealing treatment on the crystal structure and morphology of the films was investigated. The results reflect that Mn-Co-Ge-Si thin films with a dense and uniform surface show textured growth on sapphire Al_2O_3 substrate having a similar hexagonal structure. The successful fabrication of the films widens the range of applications of magnetocaloric materials in the magnetic refrigeration field.

Keywords

Mn-Co-Ge-Si Thin Film, Magnetic Refrigeration, Magnetic Phase Transition, Magnetocaloric Property

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

日常生活、医疗卫生、交通运输、国防科技等领域均离不开制冷技术，当前的制冷技术主要是利用气体的膨胀和压缩过程的吸放热来实现的，即蒸气压缩式制冷。然而，蒸气压缩式制冷的制冷工质主要为氟利昂类物质，会破坏臭氧层而且具有显著的温室效应。此外，蒸气压缩式的制冷效率较低，不符合当下节能环保的需求。因此，探寻新型绿色环保、高效节能的制冷技术成为当下的研究热点。基于磁热效应[1] [2]的室温磁制冷技术[3] [4]，因其具有绿色环保、高效节能、稳定、低噪等显著优点，有望颠覆传统蒸气压缩制冷技术，具有重要的社会价值和经济价值[5] [6] [7]。与传统蒸气压缩式制冷不同，磁制冷的制冷工质为固体磁性材料，不含有毒、有害和污染环境的物质，而且磁制冷的制冷过程通过外加磁场驱动，无需压缩机，噪音低、稳定性好。此外，与磁制冷材料密切相关的热学、磁学、力学、晶体学等方面的科学基础问题，也吸引了国内外材料科学和凝聚态物理等领域研究人员的广泛关注和深入研究。

随着微电子技术的飞速发展，电子设备的元件数量和运行速度急剧增加，一些元器件如电池、发光二极管和计算机微处理器，在正常运行过程中都会产生大量热量。如果不能及时散热，会导致热量积聚和局部过热，从而降低设备的运行效率，并对设备准确度、灵敏度以及使用寿命造成极大影响。因此，电子设备的冷却技术成为当前微电子行业亟需解决的难题。具有小型化和高冷却效率的磁制冷技术有望应用于冷却电子设备，而块体磁热材料在磁热转换时通常表现出较差的磁热性能[8] [9] [10]，这就有必要制备薄膜磁制冷材料，并进一步研究薄膜磁制冷材料的磁相变行为和磁热性能[11] [12]。

2. 实验

2.1. Mn-Co-Ge-Si 薄膜的制备

以 Mn、Co、Ge、Si 高纯粉末为原料，通过电弧熔炼的方法制备高纯度的 Mn-Co-Ge-Si 合金，并利用放电等离子烧结获得颗粒分布均匀，沿着(100)方向择优取向的 $\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{1.2}\text{Ge}_{0.825}\text{Si}_{0.175}$ 合金靶材。随后通过脉冲激光沉积技术(PLD)在 Si-(400)、Si/Pt 和蓝宝石 Al_2O_3 -(100)三种不同的衬底上制备 Mn-Co-Ge-Si 薄膜，其中激光能量和频率分别为 300 mJ 和 2 Hz，衬底温度为 500°C ，沉积时间约 120 min，此时得到的薄膜厚度为 100 nm。为了避免衬底和薄膜氧化，在薄膜沉积过程中，腔体一直保持高真空状态，真空度低于 10^{-7} mbar。薄膜沉积结束后，我们对不同厚度的薄膜进行真空退火处理，退火温度为 850°C ，退火时间为 6 小时。

2.2. Mn-Co-Ge-Si 薄膜结构和形貌表征

采用高分辨 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD, 型号为 Panalytical Empyrean)对薄膜的晶体结构进行表征, 并分析薄膜的生长取向。采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM, JSM-IT500HR, JEOL)测试薄膜的表面形貌和元素分布。

3. 结果与讨论

我们在不同衬底上制备了 Mn-Co-Ge-Si 薄膜, 其 XRD 图谱如图 1 所示, 其中(a-c)对应的是分别在 Si-(400)、Pt/Si 和 Al₂O₃-(001)衬底上沉积薄膜。在 Si 和 Si/Pt 衬底上, 沉积薄膜的 XRD 衍射图谱(图 1(a)和图 1(b))只显示出来源于衬底的衍射峰, 并没有观察到来自于 Mn-Co-Ge-Si 晶体结构的衍射峰, 这说明沉积的 Mn-Co-Ge-Si 在 Si 和 Si/Pt 衬底上均不能形成结晶相结构, 这可能是由于衬底的立方晶格与 Mn-Co-Ge-Si 的六方晶格不匹配所引起的。而当选用具有六方晶格结构的 Al₂O₃作为衬底时, 其沉积膜的 XRD 衍射图谱(图 1(c))除了来自于衬底 Al₂O₃的(006)衍射峰位, 其余三个峰位(002)、(004)和(110)均来自于 Mn-Co-Ge-Si 薄膜。其中, (002)和(004)衍射峰位的强度远高于(110)峰位, 表明 Mn-Co-Ge-Si 薄膜中大部分晶粒沿着(001)择优取向, 有少部分晶粒转向(110)取向。综合以上在不同衬底沉积薄膜的结果可知, Mn-Co-Ge-Si 薄膜可成功沿着 Al₂O₃衬底择优取向生长, 这可能归因于两者相同的晶体结构对称性和相近的晶格参数。其中 Mn-Co-Ge-Si 和 Al₂O₃衬底的六方晶格常数 a, b 和 c 分别为 $4.08 \times 4.08 \times 5.303 \text{ \AA} < 90^\circ \times 90^\circ \times 120^\circ >$ 和 $4.7587 \times 4.7587 \times 12.9929 \text{ \AA} < 90^\circ \times 90^\circ \times 120^\circ >$, 两者的 a 和 b 晶格常数均较为接近, 因此样品在衬底上的生长趋向于沿着(001)晶轴取向生长, 这与 XRD 衍射结果相一致。

值得一提的是, 本文中生长的 Mn-Co-Ge-Si 薄膜与 Y. Liu 等人[13]报道的在 Al₂O₃-(001)衬底生长的 Mn-Co-Ge-In 薄膜具有类似的晶体结构, Liu 等人报道的掺杂 In 的 MnCoGe 薄膜与本实验中掺杂 Si 的 MnCoGe 薄膜衍射峰基本相同, 但不同的是, Y. Liu 等人报道的样品衍射峰呈现两相共存, 同时含有正交相和六方相结构, 而本实验中掺杂 Si 的 MnCoGe 薄膜只表现出单一晶相, 只含有六角相。这可能是由于 Si 的掺杂调节了 MnCoGe 晶体结构的相变温度, 而结构相变温度是高温六角相向低温正交相的转变温度, 相变温度的变化导致在制备 Mn-Co-Ge-Si 薄膜的冷却过程中, 不经历六角相到正交相的结构转变, 因此制备出的 Mn-Co-Ge-Si 薄膜保持了六角相的晶体结构。

图 1(d)展示的是在 Al₂O₃衬底上生长的 Mn-Co-Ge-Si 薄膜退火前后衍射峰的偏移情况。蓝色代表退火前, 红色代表退火后。从图 1(d)可以明显看出, 退火之后, 原来 Mn-Co-Ge-Si 薄膜的(002)和(004)峰位向低角度发生了较大偏移, 在(002)峰位的角度偏移量达到 6%, 且退火前的(110)峰完全消失。一般来说, 退火过程可能会引起晶格间应力弛豫等现象, 但所引起的衍射峰位角度偏移量往往较小。因此, 退火之后产生的大角度偏移不仅仅是由退火过程引起的应力变化, 还可能是由于退火导致新的晶格相的形成。

我们通过布拉格衍射公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 对退火后的衍射峰位进行了粗略的定量计算[14], 我们发现退火后的两个衍射峰位相对于退火前的(002)和(004)衍射峰位, 其偏移角度的正弦值基本也呈现两倍的关系, 这表明退火后的晶格相产生的衍射峰位可能也存在多重衍射, 且其衍射峰有可能来自于垂直于 c 轴的晶面。因此, 我们不妨假设退火后的晶相衍射峰也来自于(002)和(004)衍射晶面, 根据布拉格衍射公式可计算出退火后晶相的晶格参数 $c = 4.992 \text{ \AA}$ 。

随后, 我们对退火前后的样品进行 ϕ 扫描, 如图 2 所示, 图中(a)和(b)分别对应的是退火前和退火后样品的 ϕ 角扫描情况。对于退火前的 Mn-Co-Ge-Si 薄膜样品, ϕ 扫描结果显示 Mn-Co-Ge-Si 薄膜在面内方向趋近为外延取向生长, 在(102)面呈现出六重对称的衍射峰。Al₂O₃衬底在面内方向沿着(104)面外延, 但由于消光, 只显示出三重对称峰, 这表明 Mn-Co-Ge-Si 薄膜在面内的生长方向基本是沿着 Al₂O₃衬底进行取向生长, 这也与图 1 中得出的结论相吻合, 即大部分晶粒进行择优取向生长。

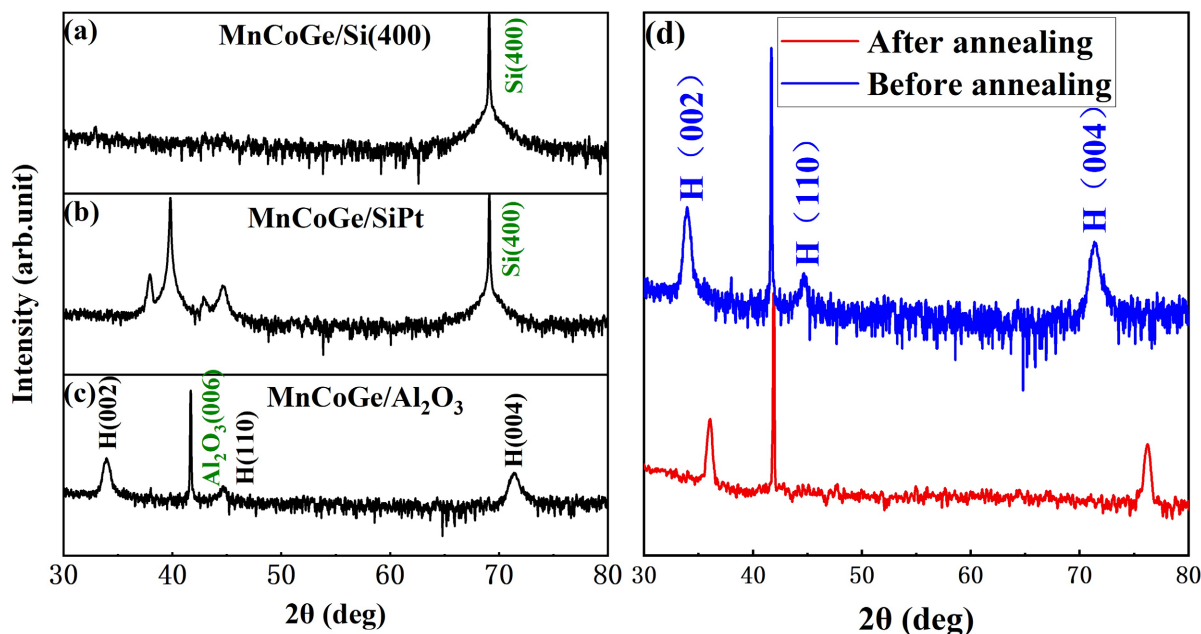


Figure 1. XRD diffraction patterns (θ - 2θ scan) of Mn-Co-Ge-Si thin films grown on different substrates, (a) Si-(400), (b) Pt/Si and (c) Al_2O_3 -(001). (d) Mn-Co-Ge-Si thin films grown on Al_2O_3 substrate before and after annealing process
图 1. Mn-Co-Ge-Si 薄膜生长在不同衬底上的 XRD 衍射峰(θ - 2θ 扫描), 衬底分别为(a) Si-(400)、(b) Pt/Si、(c) Al_2O_3 -(001)。(d)为 Al_2O_3 衬底上 Mn-Co-Ge-Si 薄膜退火前后的 XRD 衍射峰

对于退火后的样品, 由于并不清楚其晶相的晶体结构, 在进行 φ 扫描的时候难以确定其面内晶面, 即对应的 χ 衍射角无法确定。我们参考图 1 中计算得出的退火后的晶格参数收缩量, 粗略估算出退火后样品(102)晶面的 χ 角数值, 作为 XRD 外延扫描时的初始设定值。随后在此基础上进行微调, 直至得出如图 2(b)所示的六重对称峰。实验发现, 退火后样品的对称性与退火前的 Mn-Co-Ge-Si 薄膜相似, 因此我们可假设退火后样品的晶格可能也是六方对称, 再根据微调后的 χ 角数值, 我们可以粗略计算出退火后样品的晶格参数 $a = b = 3.964 \text{ \AA}$ 。在此基础上, 我们与标准 PDF 卡片进行比对, 发现退火后的样品晶相可能为 Co_2Ge_3 。该组分的晶体结构空间群与 Mn-Co-Ge-Si 薄膜相同, 且两者的晶格参数在 c 轴方向相差 5.8%, 与图 1(d)得到的结果相符合。

由上可知, 退火过程会改变薄膜的晶体结构, 因此, 我们有必要了解退火温度与薄膜晶体结构改变的关系。对此, 我们研究了退火过程中样品的原位 XRD 衍射图谱。图 3 显示了从 25°C 室温开始升温到 500°C 过程中样品 XRD 衍射峰位的变化情况。从图中可以看出, 低于 350°C 时, Mn-Co-Ge-Si 薄膜的衍射峰位基本不发生改变, 当温度高于 350°C 时, (002)和(004)衍射峰位开始发生分裂, 并明显向高角度移动, 同时(110)衍射峰也逐渐消失。当温度超过 400°C 后, 衍射图谱不再发生改变。而且将样品冷却至室温以后, 样品的 XRD 衍射图谱依然保持为高温时的位置, 不能恢复至退火前的衍射图谱, 这表明退火过程对样品晶体结构的改变具有不可逆性。

图 4 显示了 Mn-Co-Ge-Si 薄膜在退火前后的表面形貌和元素分布。由图可以看出, 退火前的薄膜表面平整, 且非常致密, Mn、Co、Ge、Si 四种元素均匀分布。由表 1 可以看出各元素含量原子百分比与靶材合金较为接近, 这表明在薄膜沉积过程中几乎没有元素损耗。但退火后薄膜表面出现了大量空隙, 从其 EDS 元素分布表格可以看出, 退火之后 Mn 元素大量挥发, 导致原来的 Mn-Co-Ge-Si 晶格结构不能稳定存在, 剩余原子发生重新排列, 形成 Co_2Ge_3 这一结构相, 这也与前面的 XRD 结果相吻合。

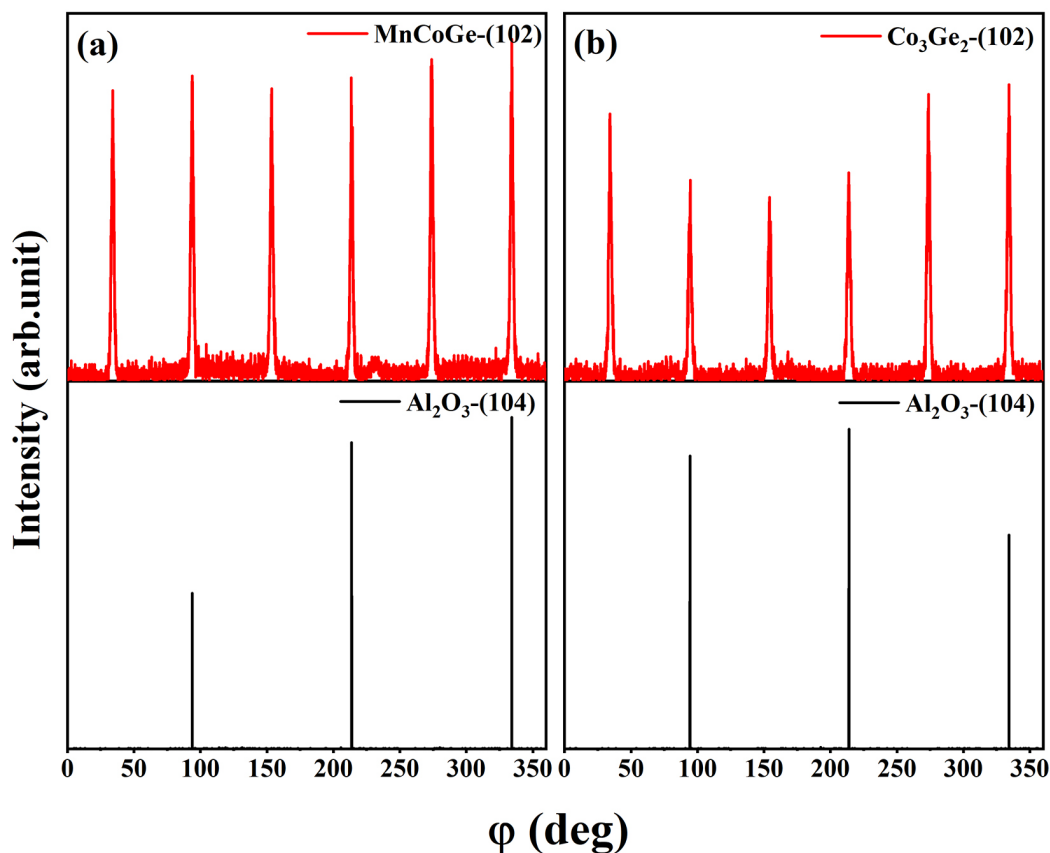


Figure 2. ϕ -scans of Mn-Co-Ge-Si thin film, (a) before and (b) after annealing. The scanning crystal plane is from (102) of Mn-Co-Ge-Si and Co₂Ge₃, and (104) of Al₂O₃

图 2. 退火前后的 Mn-Co-Ge-Si 薄膜的 ϕ 扫描, (a) 退火前, (b) 退火后。选取的晶面为 Mn-Co-Ge-Si-(102)、Co₂Ge₃-(102) 和衬底 Al₂O₃-(104)

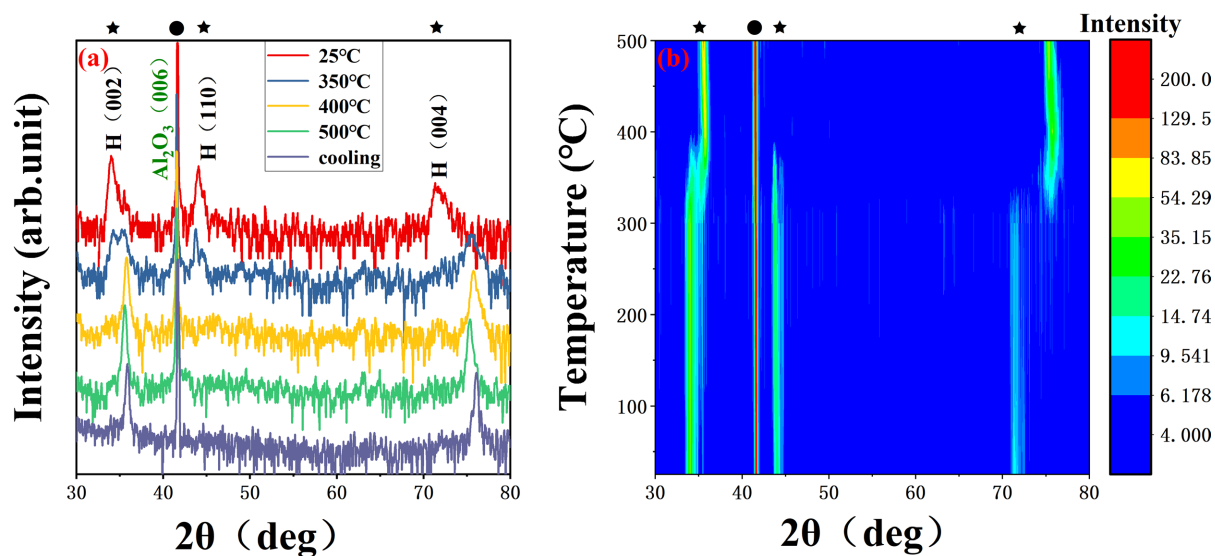


Figure 3. *In Situ* XRD patterns of Mn-Co-Ge-Si thin films during the annealing process (★ represents the diffraction peaks from the thin film, and ● from the substrate Al₂O₃)

图 3. 退火过程中 Mn-Co-Ge-Si 薄膜的原位 XRD 衍射图谱(★代表薄膜衍射峰的位置, ●代表衬底 Al₂O₃ 的衍射峰位置)

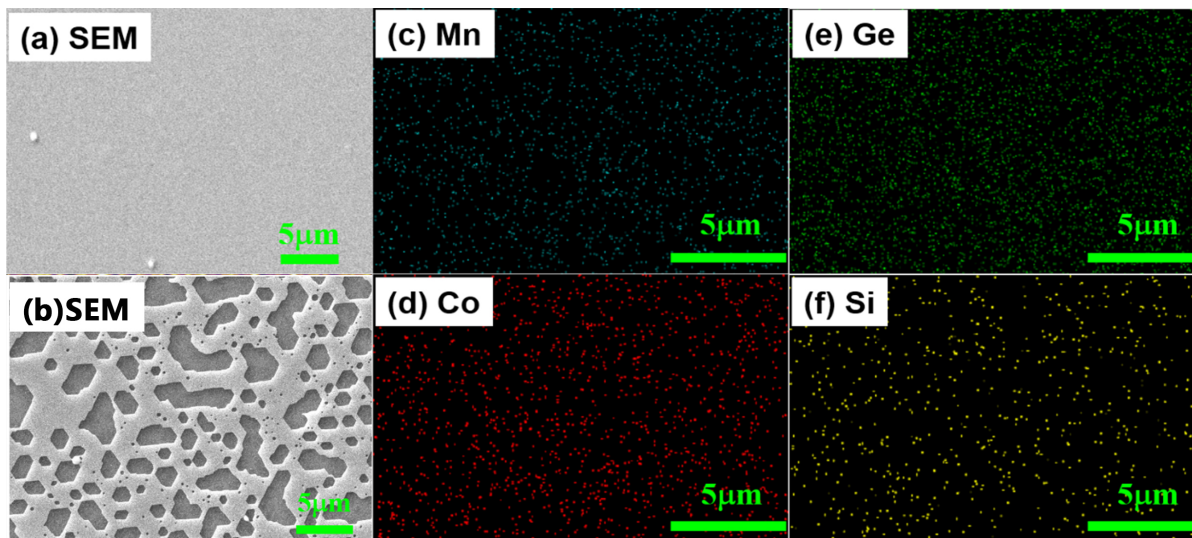


Figure 4. SEM images of Mn-Co-Ge-Si thin films (a) before and (b) after annealing treatment. (c)-(f) EDS images of element distributions of the films before annealing

图 4. 退火前后 Mn-Co-Ge-Si 薄膜表面形貌 SEM 图, (a)退火前, (b)退火后, (c)-(f)分别是退火前薄膜表面元素分布的 EDS 能谱图

Table 1. The analysis of element distributions of the films before and after annealing

表 1. 薄膜在退火前后的元素含量分析

	元素	Wt%	原子百分比	标准样品标签
退火前	Si	7.37	15.12	SiO ₂
	Mn	24.08	25.25	Mn
	Co	28.29	27.66	Co
	Ge	40.27	31.97	Ge
退火后	Si	5.88	12.62	SiO ₂
	Mn	1.08	1.18	Mn
	Co	46.32	47.39	Co
	Ge	46.73	38.81	Ge

产生上述情况的原因可能是因为 MnCoGe 作为 MM'X(M, M': 过渡元素, X: 主族元素)合金的一类其晶体结构主要是嵌套结构, 由 M 原子形成的六角晶格和 M'X 原子之间形成的六角晶格交错嵌套形成。由于 Mn 的大量挥发使得退火后的 Mn-Co-Ge-Si 薄膜结构缺少形成嵌套结构的元素, 因此导致晶格收缩。而 Co-Ge 间形成的六角晶格作为支撑 MnCoGe 结构的主要支架, 其通过共价键结合, 相比连接 Mn 环和 Co₂Ge₃ 环之间的金属键要强得多, 因此更难以被破坏。退火虽然导致 Mn 元素的挥发, 但是并不足以破坏 Co-Ge 间共价键, 因此保留了 Co₂Ge₃ 六角晶格。另一方面, 由于退火前 Mn 作为主要元素之一, 在 Mn-Co-Ge-Si 薄膜中占比很高, 而退火后挥发掉大量的 Mn, 因此会形成我们上面看到的孔隙结构[15]。

4. 结论

本文采用脉冲激光沉积技术成功制备出 Mn-Co-Ge-Si 薄膜样品, 并研究衬底种类、热处理工艺等因素对薄膜晶体结构以及表面形貌的影响。实验结果表明, 当衬底晶体结构与 Mn-Co-Ge-Si 六方结构相差较大时, 如 Si、Pt/Si 衬底上沉积的薄膜, 不能形成结晶相。当衬底为具有同样六方结构的蓝宝石 Al₂O₃

时, Mn-Co-Ge-Si 薄膜可择优取向生长, 且薄膜表面平整致密。我们通过原位退火测试 XRD 的方法确定了晶格在退火过程中产生变化的温度为 350℃, 且具有不可逆性。SEM 表面形貌与 EDS 能谱检测证实了在退火后导致晶格收缩的原因是 Mn 元素的大量挥发, 并通过元素间成键的理论解释了产生上述现象的原因。该薄膜磁热材料的成功制备拓宽了磁热材料在磁制冷领域的应用范围。

参考文献

- [1] Warburg, E. (2006) Magnetische Untersuchungen. *Annalen der Physik*, **249**, 141-164. <https://doi.org/10.1002/andp.18812490510>
- [2] Shen, B.G., Sun, J.R., Hu, F.X., *et al.* (2010) Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials. *Advanced Materials*, **21**, 4545-4564. <https://doi.org/10.1002/adma.200901072>
- [3] Debye, P. (2010) Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. *Annalen der Physik*, **386**, 1154-1160. <https://doi.org/10.1002/andp.19263862517>
- [4] Giaque, W.F. (2002) A Thermodynamic Treatment of Certain Magnetic Effects. A Proposed Method of Producing Temperatures Considerably below 1° Absolute. *Journal of the American Chemical Society*, **49**, 1864-1870. <https://doi.org/10.1021/ja01407a003>
- [5] Reid, C.E., Barclay, J.A., Hall, J.L., *et al.* (1994) Selection of Magnetic Materials for an Active Magnetic Regenerative Refrigerator. *Journal of Alloys & Compounds*, **207-208**, 366-371. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90241-0](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90241-0)
- [6] Russek, S.L. and Zimm, C.B. (2006) Potential for Cost Effective Magnetocaloric Air Conditioning Systems. *International Journal of Refrigeration*, **29**, 1366-1373. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2006.07.019>
- [7] Gschneidnerjr, K.A., Pecharsky, V.K., Tsokol, A.O., *et al.* (2005) Recent Developments in Magnetocaloric Materials. *Reports on Progress in Physics*, **68**, 1479-1539. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04>
- [8] Fries, M., *et al.* (2017) Microstructural and Magnetic Properties of Mn-Fe-P-Si (Fe₂P-Type) Magnetocaloric Compounds. *Acta Materialia*, **132**, 222-229. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.04.040>
- [9] Lyubina, J., Schaefer, R., Martin, R., *et al.* (2010) Novel Design of La(Fe,Si)₁₃ Alloys towards High Magnetic Refrigeration Performance. *Advanced Materials*, **22**, 3735-3739. <https://doi.org/10.1002/adma.201000177>
- [10] Miao, X.F., Sepehri-Amin, H., Hono, K., *et al.* (2017) Structural Origin of Hysteresis for Hexagonal (Mn,Fe)₂(P,Si) Magneto-Caloric Compound. *Scripta Materialia*, **138**, 96-99. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.05.043>
- [11] Hamad, M.A. (2014) Magnetocaloric Effect in (001)-Oriented MnAs Thin Film. *Journal of Superconductivity & Novel Magnetism*, **27**, 263-267. <https://doi.org/10.1007/s10948-013-2254-9>
- [12] Dang, D.D., Tuan, D.A., Thiet, D.V., *et al.* (2012) Giant Magnetocaloric Effect of Mn_{0.92}Ba_{0.08}As Thin Film Grown on Al₂O₃(0001) Substrate. *Journal of Applied Physics*, **111**, Article ID: 07C310. <https://doi.org/10.1063/1.3675988>
- [13] Liu, Y., Qiao, K.M., Zuo, S.L., *et al.* (2018) Negative Thermal Expansion and Magnetocaloric Effect in Mn-Co-Ge-In Thin Films. *Applied Physics Letters*, **112**, Article ID: 012401. <https://doi.org/10.1063/1.5009985>
- [14] 胡林彦, 张庆军, 沈毅. X 射线衍射分析的实验方法及其应用[J]. 河北联合大学学报(自然科学版), 2004, 26(3): 83-86+93.
- [15] 刘恩克, 王文洪, 张宏伟, 等. Ni₂In 型六角 MM'X 铁磁马氏体相变材料及其研究进展[J]. 中国材料进展, 2012, 31(4): 13-25.