



УДК 539.23

А. И. Грунин, И. И. Лятун, П. А. Ершов
В. В. Родионова, А. Ю. Гойхман

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Ni-Mn-In МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

18

Разработано несколько подходов к формированию тонких пленок тройных интерметаллических соединений на основе сплава Гейслера Ni-Mn-In методом импульсного лазерного осаждения, а именно двухлазерное соосаждение из мишеней чистых металлов и осаждение при низком давлении аргона. Эффективность отработанных методик подтверждена проведенными исследованиями структурных и магнитных свойств сформированных образцов.

Two methods of forming Heusler alloy Ni-Mn-In thin films by pulsed laser deposition were developed – two-lasers co-deposition and deposition in low argon pressure. Structural and magnetic properties of grown samples were investigated.

Ключевые слова: тонкие пленки, сплавы Гейслера, импульсное лазерное осаждение.

Key words: thin films, Heusler alloys, pulsed laser deposition.

В связи распространением материалов и устройств на основе наноразмерных тонких пленок в последние годы крайне важным становится вопрос о способах формирования подобных структур, так как различные методы могут по-разному влиять на свойства образцов. В настоящее время известно довольно большое количество технологий синтеза тонких пленок, как физических, так и химических. При этом крайне важно иметь возможность подобрать необходимую методику для конкретного материала и конкретной задачи. Данная работа посвящена структурам на основе сплавов Гейслера [1], относящимся к тройным интерметаллическим соединениям, которые обладают уникальными свойствами, сильно зависящими, в свою очередь, от многих факторов и внешних условий [2]. Это определяет широкий круг возможностей применения этих материалов в различных приложениях – от спинтроники и наноактуаторов до магнитного охлаждения [3–6]. В то же время к процессам формированию тонких пленок таких материалов предъявляются следующие жесткие требования:

- нейтрализация возможности внесения загрязняющих примесей в процессе формирования наноструктур;
- возможность переноса стехиометрического состава материала с мишени в образец;
- стабильность и высокая повторяемость экспериментов;
- точный контроль толщины.



Вышеназванные требования сильно сокращают диапазон методик, которые могут быть применены для синтеза таких наноструктур. Однако при работе с подобными сплавами возможно путем варьирования химического и стехиометрического составов образцов получить требуемые функциональные свойства. Это накладывает на используемую технологию дополнительные требования:

- возможность изменения стехиометрического состава;
- возможность добавления необходимых материалов в образец в процессе роста.

Особую роль среди методов формирования играет метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО), основанный на быстром испарении (абляции) материала твердотельной мишени короткими (обычно 10–20 нс) мощными сфокусированными импульсами лазерного излучения большой мощности и конденсации разлетающихся частиц плазмы на подложке в условиях сверхвысокого вакуума.

Были отработаны две технологии формирования тонких пленок сплава Гейслера Ni-Mn-In методом ИЛО. Первая заключается в применении двух лазеров для абляции материала в вакуумной камере одновременно двух мишеней чистых металлов Ni, Mn и In либо сплавной мишени Ni-Mn-In вместе с мишенями In и Mn (так называемого двухлазерного соосаждения). Преимуществом данного метода является прецизионный контроль стехиометрии и возможность получения требуемого состава без необходимости изготовления сплавной мишени для каждого образца. Недостатки технологии: из-за эффекта перераспыления образца в сплавах Гейслера может не происходить перенос концентраций мишени в образец; сложность реализации, вызванная необходимостью одновременного использования двух лазеров, и сверхвысокого вакуума (осаждение пленок при давлении выше $5 \cdot 10^{-7}$ Торр вызывало окисление Mn в процессе роста). Таким образом, данная технология идеально подходит для получения и отработки новых составов сплавов Гейслера, но она слишком сложна для серийного применения.

Вторая технология заключается в осаждении из сплавной мишени определенного стехиометрического состава при низком давлении аргона (~40 мТорр) с использованием одного лазера. При этом тонкопленочные образцы имеют те же концентрации, что и распыляемые сплавные мишени Ni-Mn-In. Такая технология не подходит для отработки и получения новых составов, поскольку для каждого нового состава необходима новая сплавная мишень, но удобна для внедрения в производство.

Для проверки эффективности применения технологии лазерного осаждения с использованием двух лазеров была изготовлена и исследована серия образцов. Общие параметры экспериментов: расстояние подложка-мишень – 6 см, давление в камере – $4,3 \cdot 10^{-9}$ Торр, температура подложки при осаждении – 29°C. Температура отжига 325°C, длина волны лазера 1 – 266 нм, лазера 2 – 532 нм (табл. 1).

Оценить качество полученных наноструктур можно прежде всего методом рентгеновской дифракции. На рисунке 1 изображены дифрактограммы образцов 1 и 3.



Таблица 1

Концентрации Mn и In образцов, варьируемые изменением соотношения количества импульсов по каждой мишени

Номер образца	Количество импульсов		
	Лазер 1, 266 нм		Лазер 2, 532 нм
	Mn	In	Ni
1	11 700	8300	100 000
2	11 000	9300	100 000
3	12 900	7100	100 000

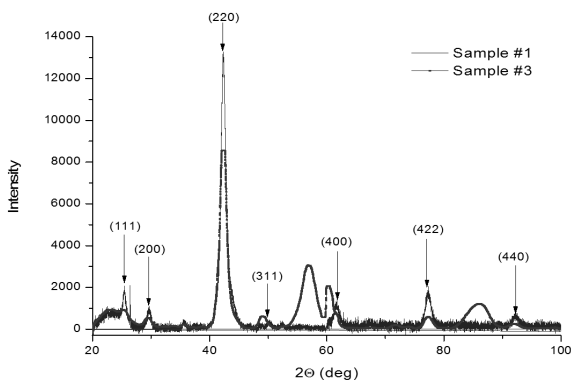


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 1 и 3

Анализ дифрактограммы образца 1 при помощи базы данных и моделирования методом Ритвельда позволили установить, что образец при комнатной температуре находится в высокотемпературной кубической аустенитной кристаллической фазе, причем с результатами моделирования совпадают все семь пиков, что говорит о высоком качестве сформированной структуры. На дифрактограмме образца 3 присутствует несколько неидентифицируемых пиков, что может свидетельствовать о присутствии в образце смеси структурных фаз (например, аустенит и мартенсит). В результате исследований свойств сформированных тонкопленочных образцов были получены результаты, приведенные в таблице 2.

Таблица 2

Результаты исследования образцов, полученных методом двухлазерного осаждения

№	Состав	Структурная фаза при комнатной температуре	Толщина, нм	Температура Кюри, К
1	Ni ₄₈ Mn ₃₇ In ₁₅	Аустенит (кубич.)	51	325
2	Ni ₅₀ Mn ₃₂ In ₁₈	Аустенит (кубич.)	56	319
3	Ni ₅₀ Mn ₃₉ In ₁₁	Смесь фаз	52	330

Полученные результаты позволяют утверждать, что разработанная технология двухлазерного соосаждения является полностью эффективной для решения поставленных задач: при помощи данной технологии



удалось сформировать тонкопленочные образцы сплавов Гейслера, качество которых было подтверждено исследованиями методом рентгеновской дифракции. Более того, показано, что, изменяя параметры эксперимента, можно менять состав пленок, а также их структурные и магнитные свойства.

При помощи технологии роста в низком давлении аргона были получены несколько серий образцов. В ходе исследований было продемонстрировано, что наиболее успешными с точки зрения приложений магнитного охлаждения являются образцы Ni-Mn-In и Ni-Mn-In-Si. Образцы осаждались на подложки кремния окисленного кремния и монокристаллические подложки MgO (100).

Образцы исследовались методом рентгеноспектрального микроанализа с применением энергодисперсионного микроанализатора (табл. 3), основанного на регистрации квантов характеристического рентгеновского излучения, испускаемого материалом при бомбардировке его пучком электронов.

Таблица 3

Результаты исследования образцов методом ЭДС

№	Подложка	Состав
4	Si/SiO ₂	Ni ₅₂ Mn ₃₄ In ₁₄
5	Si/SiO ₂	Ni ₅₂ Mn ₃₆ In ₁₂
6	Si/SiO ₂	Ni ₅₃ Mn ₃₁ In ₁₆
7	Si/SiO ₂	Ni ₅₀ Mn ₃₀ In ₁₅ Si ₅
8	Si/SiO ₂	Ni ₅₀ Mn ₃₀ In ₁₀ Si ₅
9	MgO	Ni ₅₂ Mn ₃₄ In ₁₄

Анализ дифрактограмм (рис. 2, 3) позволил установить, что образцы 4, 5 и 6, осажденные на подложки термически окисленного кремния, при комнатной температуре находятся в высокотемпературной кубической аустенитной кристаллической фазе. Дифрактограммы образцов 7 и 8 выявили наличие смеси неидентифицируемых фаз. На дифрактограммах присутствуют несколько неидентифицируемых пиков, что может свидетельствовать о присутствии в образце смеси структурных фаз.

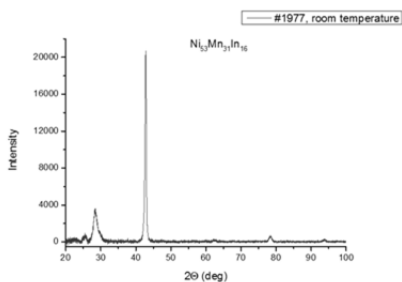


Рис. 2. Дифрактограмма образца 6

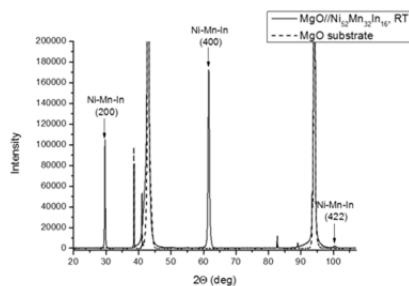


Рис. 3. Дифрактограмма образца 9



Из всех исследованных образцов только 9 при комнатной температуре находится в чистой мартенситной фазе В2. Наиболее примечательным для него является тот факт, что с точки зрения структурных данных он полностью повторяет поведение объемных образцов.

Результаты исследований свойств сформированных тонкопленочных образцов представлены в таблице 4.

Таблица 4

Свойства сформированных тонкопленочных образцов

№	Состав	Структурная фаза при комнатной температуре	Толщина, нм	T Кюри, К	Температура мартенситного перехода, К	МКЭ, Дж/кг × К
1	Ni ₅₂ Mn ₃₄ In ₁₄	Аустенит (кубич.)	54	295	283	18
2	Ni ₅₂ Mn ₃₆ In ₁₂	Аустенит (кубич.)	52	290	305	16
3	Ni ₅₃ Mn ₃₁ In ₁₆	Аустенит (кубич.)	55	300	278	23
4	Ni ₅₀ Mn ₃₀ In ₁₅ Si ₅	Смесь фаз	75	290	—	—
5	Ni ₅₀ Mn ₃₀ In ₁₀ Si ₅	Смесь фаз	78	270	—	—
6	Ni ₅₂ Mn ₃₄ In ₁₄	В2 мартенсит	100	—	—	—

22

Полученные результаты позволяют утверждать, что разработанные технологии двухлазерного соосаждения и осаждения в низком давлении аргона эффективны для формирования тонких пленок сплавов Гейслера. Качество полученных образцов было подтверждено исследованиями методом рентгеновской дифракции, вибрационной и СКВИД магнитометрии, энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа и обратного резерфордского рассеяния. Более того, показано, что при помощи изменения параметров эксперимента можно менять состав пленок, то есть их структурные и магнитные свойства.

Список литературы

1. Graf T., Felser C., Parkin S. S. P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds // Progress in Solid State Chemistry. 2011. №39. P. 1–50.
2. Васильев А. Н., Бучельников В. Д., Такаги Т. и др. Ферромагнетики с помощью формы // Успехи физических наук. 2003. Т. 173, №6. С. 577–608.
3. Yu B. F., Gao Q., Zhang B. et al. Review on research of room temperature magnetic refrigeration // International Journal of Refrigeration. 2003. №26. P. 622–636.
4. Gschneidner Jr K. A., Pecharsky V. K., Tsokol A. O. Recent developments in magnetocaloric materials // Rep. Prog. Phys. 2005. №68. P. 1479.
5. Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E. F. Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni–Mn–In // Phys. Rev. 2007. B 75. P. 104414.
6. Krenke Thorsten, Acet Mehmet, Wassermann Eberhard F. et al. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni–Mn–In alloys // Phys. Rev. 2006. B 73. P. 174 413.
7. Kazakov A. P., Prudnikov V. N., Granovsky A. B. et al. Direct measurements of field-induced adiabatic temperature changes near compound phase transitions in Ni–Mn–In based Heusler alloys // Appl. Phys. Lett. 2011. №98. P. 131 911.



Об авторах

Алексей Игоревич Грунин – асп., мл. науч. сотр. научно-образовательного центра «Функциональные наноматериалы», Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград.

E-mail: agrunin@innopark.kantiana.ru

Иван Игоревич Лятун – асп., старший лаборант научно-образовательного центра «Функциональные наноматериалы», Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград.

E-mail: Ilyatun@innopark.kantiana.ru

Петр Александрович Ершов – асп., инженер научно-образовательного центра «Функциональные наноматериалы», Балтийский Федеральный университет им. И. Канта, Калининград.

E-mail: PErshov@innopark.kantiana.ru

Валерия Викторовна Родионова – канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией новых магнитных материалов, Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта, Калининград.

E-mail: vrodionova@innopark.kantiana.ru

Гойхман Александр Юрьевич – канд. физ.-мат. наук, директор научно-образовательного центра «Функциональные наноматериалы», Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта, Калининград.

E-mail: AGoikhman@innopark.kantiana.ru

About the authors

Alexey Grunin – PhD student, engineer of Research and Education Centre «Functional Nanomaterials» I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: agrunin@innopark.kantiana.ru

IvanLyatun – PhD student, senior laboratory of Research and Education Centre «Functional Nanomaterials», I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: Ilyatun@innopark.kantiana.ru

Petr Ershov – PhD student, engineer of Research and Education Centre «Functional Nanomaterials», I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: PErshov@innopark.kantiana.ru

Valeria Rodionova – PhD, Head of New magnetic materials laboratory, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: vrodionova@innopark.kantiana.ru

Alexander Goikhman – PhD, director of Research and Education Centre «Functional Nanomaterials» I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: AGoikhman@innopark.kantiana.ru