

*На правах рукописи*

**Грунин Алексей Игоревич**

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, МАГНИТОСТРУКТУРНЫЕ СВОЙ-  
СТВА И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК  
СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА НА ОСНОВЕ  
 $Ni_2\overline{Mn}Z$  ( $Z = In, Ga$ )**

Специальность 01.04.07

«Физика конденсированного состояния»

**АВТОРЕФЕРАТ**

4 СКТ 2017

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук



**008710551**

Калининград

2017

Работа выполнена в Балтийском федеральном университете  
имени Иммануила Канта

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,  
Гойхман Александр Юрьевич, директор  
Научно-образовательного центра  
«Функциональные наноматериалы»  
Балтийского федерального университета  
им. И.Канта, г. Калининград

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
Носов Александр Павлович  
заместитель директора по научной работе,  
Институт физики металлов имени  
М.Н. Михеева  
Уральское отделение РАН  
доктор физико-математических наук,  
Мягков Виктор Григорьевич  
с.н.с., Институт физики им. Л.В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии  
наук  
г. Красноярск

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт ядерной  
физики им. Д.В. Скобельцына Московского  
государственного университета им. М.В. Ло-  
моносова, г. Москва

Защита состоится « 25 » октября 2017 г. в 15 час. 00 мин.  
на заседании диссертационного совета Д 212.130.06 НИЯУ МИФИ  
по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ  
Автореферат разослан « 13 » сентября 2017 года

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух  
экземплярах, заверенных печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор



И.А. Руднев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность

Сплавы Гейслера – необычный класс материалов, представляющий интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Данные сплавы представляют из себя тройные интерметаллические соединения с общей формулой  $X_2YZ$ , где X и Y - принадлежат к классу переходных металлов, Z - элемент III-IV групп [1, 2]. С момента первых исследований Фридрихом Гейслером сплава  $Cu_2MnAl$  прошло чуть более века, а данное семейство интерметаллидов увеличилось с одного до не менее полутора тысяч соединений [3], многие из которых имеют потенциальное применение в различных сферах и представляют фундаментальный интерес.

Особое внимание в последние полтора десятка лет уделяется сплавам Гейслера на основе Ni-Mn. Такой всплеск интереса был вызван обнаружением в сплаве Гейслера  $Ni_2MnGa$  мартенситного превращения [4]. Мартенситный переход в сплавах Гейслера – это структурно-фазовый переход первого рода, бездиффузионного кооперативного типа, из высокотемпературной кубической аустенитной фазы в низкотемпературную мартенситную фазу более низкой симметрии [5]. Позднее мартенситный переход был обнаружен и в других сплавах Гейслера на основе Ni-Mn, например в нестехиометрических  $Ni_2MnIn$ ,  $Ni_2MnSn$ ,  $Ni_2MnSb$ . Из-за особенных свойств такого перехода, а также тесной связи магнитной и структурных подсистем в данных сплавах проявляется большое количество разнообразных эффектов, в том числе эффект памяти формы и магнитокалорический эффект (МКЭ) [6 – 8].

Такой уникальный для одного класса материалов набор свойств открывает широчайшие возможности для различных применений сплавов Гейслера, основанных на системе Ni-Mn. Особенный интерес представляет возможность получения таких сплавов в виде тонких пленок с управляемым стехиометрическим составом соединения. Такой подход открывает потенциальные возможности создания, в частности, наноразмерных систем точечного охлаждения на основе магнитокалорического эффекта, микро-(МЭМС) и наноэлектромеханических систем (НЭМС) [9] на основе магнитного и температурного эффектов памяти формы и гигантских магнито-

деформаций. Однако при переходе от объемных материалов к наноразмерным необходимо учитывать сразу несколько факторов.

Во-первых, свойства данных сплавов и наблюдаемые эффекты очень сильно зависят от концентраций элементов. Изменение соотношения концентраций элементов даже на десятые доли процента может привести к серьезным изменениям свойств. В связи с этим огромное влияние может оказывать, например, чистота металлов, используемых для получения образцов. Использованием разных по чистоте мишеней можно объяснить разброс экспериментальных данных по температурам фазовых переходов для образцов одинакового состава в ранних работах по изучению сплавов Гейслера Ni-Mn-In. При переходе от объемных тел к тонкопленочным системам добавляется целый ряд дополнительных параметров, таких как влияние подложки и размерные эффекты. К тому же, из-за малого количества материала, зачастую возникают сложности при исследовании тонкопленочных образцов.

Существенные требования предъявляются к технологии синтеза таких структур. Прежде всего – получение пленок равномерного состава как по толщине, так и по площади. Напыляемые образцы не должны содержать примесей и продуктов реакции элементов сплава с остаточными газами в камере роста. При этом для исследования зависимости структурных и магнитных свойств тонкопленочных образцов от степени нестехиометричности методика синтеза должна позволять варьировать концентрацию элемента в сплаве. Также необходимо найти оптимальные условия для кристаллизации тонкой пленки, избегая при этом возможности ее реакции с подложкой.

Иными словами, к методике синтеза тонких пленок сплавов Гейслера на основе Ni-Mn предъявляются достаточно жесткие требования. Разрабатываемый подход должен давать на выходе однородные по толщине и площади тонкопленочные образцы, кристаллизованные в нужной структурной фазе в отсутствие примесей, с управляемыми концентрациями элементов.

Целью диссертационной работы является формирование поликристаллических тонких пленок сплавов Гейслера на основе Ni-Mn методом импульсного лазерного осаждения и изучение их магнитоструктурных

свойств и особенностей фазовых превращений для получения перспективных с точки зрения магнитного охлаждения материалов.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

1. Экспериментально исследованы механизмы конгруэнтного переноса материала мишени в образец при напылении тройных интерметаллидов на основе Ni-Mn.

2. Разработаны методики формирования тонких поликристаллических пленок сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In и Ni-Mn-Ga, позволяющие получать равномерные по толщине и площади тонкопленочные образцы с точно регулируемыми концентрациями входящих в них элементов.

3. Исследовано влияние типа подложек, температурных режимов и изменений концентраций элементов на фазообразование тонких пленок сплава Гейслера системы Ni-Mn-In.

4. Построены фазовые диаграммы и исследована применимость тонких пленок Ni-Mn-In для приложений магнитного охлаждения с учетом влияния внешнего магнитного поля на их магнитоструктурные свойства.

5. Найден наиболее перспективный с точки зрения МКЭ состав тонких пленок –  $Ni_{51}Mn_{33}In_{16}$ .

#### **Научная новизна**

1. Впервые получены экспериментальные результаты, характеризующие влияние условий формирования тонких плёнок сплавов Гейслера  $Ni_2MnZ$  ( $Z = In, Ga$ ) на коэффициенты конгруэнтности переноса элементов из сплавной трехкомпонентной мишени ( $Ni_2MnZ$ ) в образец при импульсном лазерном осаждении.

2. Впервые разработаны методика формирования тонких плёнок сплавов Гейслера на основе Ni-Mn, содержащих компоненты с низким коэффициентом ионного распыления, с конгруэнтным переносом вещества многокомпонентной мишени методом импульсного лазерного осаждения и методика формирования тонкопленочных тройных интерметаллидов на основе сплавов Гейслера двухлазерным соосаждением.

3. Впервые сформированы и исследованы тонкие (порядка 50 нм) поликристаллические пленки сплава Гейслера Ni-Mn-In с мартенситным переходом, близким к комнатной температуре.

4. Изучены эффекты влияния магнитного поля на фазообразование и магнитоструктурные свойства тонких поликристаллических пленок сплава Гейслера системы Ni-Mn-In.

#### **Практическая и теоретическая значимость**

Разработанное в рамках диссертационного исследования научное оборудование позволяет проводить синтез тонких пленок интерметаллических соединений на основе сплавов Гейслера  $N_2MnIn$  и  $Ni_2MnGa$ . Благодаря результатам экспериментальных исследований зависимостей коэффициентов конгруэнтного переноса элементов входящих в состав сплавов, возможно формирование экспериментальных образцов тонких пленок интерметаллидов с точно регулируемыми концентрациями входящих в них металлов, даже если в таком сплаве присутствуют компоненты с высокими коэффициентами ионного распыления. При этом разработано три способа формирования таких образцов. Полученные методические результаты открывают широкие возможности как для синтеза тонких пленок сплавов Гейслера, так и для формирования других многокомпонентных интерметаллидных соединений.

Исследование особенности влияния температурных режимов, свойств подложек и других параметров процесса осаждения на свойства формируемых образцов будут полезны в дальнейших работах по формированию тонких пленок сплавов Гейслера методом импульсного лазерного осаждения.

Полученные данные по особенностям фазовых превращений в тонких пленках сплава Гейслера Ni-Mn-In имеют фундаментальную значимость для изучения особенностей мартенситного перехода в тонких плёнках.

Показана возможность достижения магнитоструктурного перехода под действием внешнего магнитного поля близ комнатной температуры для поликристаллических тонких пленок сплава Гейслера  $Ni_{51}Mn_{33}In_{16}$  толщиной около 50 нм, что открывает возможности разработки эффективных систем магнитного микроохлаждения и других энергоэффективных решений, основанных на мартенситном переходе под действием магнитного поля.

Полученные в работе разработки и результаты могут быть использованы в научных исследованиях в НИЦ «Курчатовский институт», Институте Физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Национальном исследовательском

ядерном университете «МИФИ», Физическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других научных организациях, занимающихся исследованием структуры и свойств конденсированных веществ.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Результаты экспериментальных исследований влияния условий формирования тонких плёнок сплавов Гейслера  $Ni_2MnZ$  ( $Z = In, Ga$ ) на параметры конгруэнтности переноса элементов из сплавной трехкомпонентной мишени ( $Ni_2MnZ$ ) в образец при импульсном лазерном осаждении.

2. Методика формирования тонких плёнок сплавов Гейслера на основе Ni-Mn, содержащих компоненты с низким коэффициентом ионного распыления, с конгруэнтным переносом вещества многокомпонентной мишени методом импульсного лазерного осаждения; методика формирования тонкопленочных тройных интерметаллидов двухлазерным соосаждением.

3. Результаты комплексных исследований тонкопленочных сплавов Гейслера Ni-Mn-In с температурами мартенситного перехода, близкими к комнатной температуре.

4. Обнаруженные эффекты влияния внешнего магнитного поля на фазообразование в тонких пленках сплава Гейслера Ni-Mn-In.

#### **Достоверность научных положений, результатов и выводов**

Достоверность представленных в диссертации результатов обеспечена современными методами синтеза и исследования экспериментальных образцов, а также использованием проверенных математических моделей. Результаты, полученные различными методами исследований согласуются между собой и не противоречат данным из литературных источников.

#### **Личный вклад соискателя**

Соискатель принимал непосредственное участие в глубокой модернизации экспериментальной установки импульсного лазерного осаждения для задач соосаждения тонких пленок сплавов Гейслера. Проводил полный цикл модификации экспериментальной установки и отладку представленных в диссертации методик синтеза экспериментальных образцов. Самостоятельно проводил расчет и оценку величины магнитокалорического эффекта в экспериментальных образцах, основываясь на общепринятом

подходе, измерения экспериментальных образцов методами рентгенодифракционного анализа, вибрационной и СКВИД-магнитометрии, рентгеноспектрального микроанализа, вторичной времяпролетной масс-спектрометрии, а также участвовал в проведении измерений морфологических, химических, магнитных свойств. Соискатель сам проводил обработку и построение всех полученных экспериментальных данных, лично участвовал в апробации работы и написании публикаций по теме диссертации.

#### **Объем и структура работы**

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 133 страницах, содержит 80 рисунков, 4 таблицы и список цитируемой литературы из 70 наименований.

#### **Апробация результатов работы**

Положения, выносимые на защиту, а также основные результаты докладывались на следующих научных конференциях и школах: Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2012), г. Москва, 2012 г.; MISM-2014, г. Москва, 2014 г.; 48-я Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, г. Санкт-Петербург, 2014 г.; I-III Балтийские школы по физике твердого тела г. Калининград, 2012, 2013, 2014 гг.; International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM-2012), г. Стамбул, Турция, 2012 г.; ICSM-2014, г. Анталья, Турция, 2014 г.; International Conference on Magnetism г. Пусан, Корея, 2012 г.; The Joint European Magnetic Symposia, г. Парма, Италия, 2012 г.; 2017 E-MRS Spring Meeting, Страсбург, Франция, 2017 г.

#### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 19 работ в научных журналах и сборниках трудов конференций, в том числе 5 статей в реферируемых журналах из перечня ВАК, из них 4 статьи индексированы системой Scopus или Web of Science.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении рассмотрена актуальность задачи по формированию и исследованию тонких пленок сплавов Гейслера с мартенситным переходом. Рассмотрена мотивация к разработке новых способов формирования тон-



ких пленок сплавов Гейслера Ni-Mn-In и Ni-Mn-Ga; сформулированы цель работы и решаемые задачи, указаны новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен литературный обзор информационных источников и описано состояние исследований сплавов Гейслера на основе Ni-Mn как в объемной, так и в тонкопленочной форме, а так же возможности их применения для приложений магнитного охлаждения. Проанализированы опубликованные результаты исследований структурных и магнитных свойств, характеристик фазовых переходов первого и второго рода, условия формирования тонких пленок различными методами.

**Во второй главе** приведено описание метода импульсного лазерного осаждения, которым проводился синтез образцов, и экспериментальной установки. Дано краткое описание основных исследовательских методик и экспериментальных установок, использованных для исследования образцов.

Формирование тонких пленок сплавов Гейслера Ni-Mn-In и Ni-Mn-Ga проводилось методом импульсного лазерного осаждения с использованием одного либо двух Nd:YAG лазеров, работающих на различных (в зависимости от требований к эксперименту) гармониках, в высоком вакууме (до  $10^{-8}$  Па) либо при низком давлении (до 5 Па) инертного газа. Формирование образцов проводилось осаждением из сплавной мишени, соосаждением сплавной мишени и чистых металлов, либо одновременным соосаждением из мишеней чистых металлов.

Исследования магнитных свойств и фазовых переходов проводились методами вибрационной магнитометрии (ВММ) на магнитометре LakeShore 7404; СКВИД-магнитометрии на системе MPMS (Quantum Design, США). Структурные свойства и характеристики мартенситного перехода изучались методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker Discover D8 (Германия) с температурной приставкой. Количественный и качественный анализ состава образцов проводился методами вторичной времяпролетной ионной масс-спектропии (ВИМС, на масс-спектрометре Kaliningrad SIMS, Kore Technology), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV (JEOL, Япония) с интегрированным энергодисперсионным анализатором Oxford INCAEnergy (Oxford Instrument, Англия), Оже-

электронной спектроскопии в режимах картирования и ионного профилирования на исследовательском комплексе JEOL JAMP – 9500F (JEOL, Япония). Электронные свойства исследовались методом фотоэлектронной спектроскопии в жестком рентгене (Hard X-ray Photo Electron Spectroscopy - HAXPES) на станции P09 источника синхротронного излучения PETRA III (Гамбург, Германия). Поверхность изучалась методами оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии.

В третьей главе было рассмотрено влияние различных параметров осаждения на коэффициенты конгруэнтного переноса при напылении образцов из различных сплавных мишеней. На основании экспериментальных данных был сделан вывод, что основным механизмом, препятствующим конгруэнтному переносу материала мишени в образец является селективное перераспыление элементов с поверхности образца высокоэнергетичной частью плазменного факела. Выбраны оптимальные условия формирования. На основании этих результатов разработаны методики осаждения поликристаллических тонких пленок подобных тройных интерметаллических соединений, содержащих в своём составе элементы с высоким коэффициентом ионного распыления. Показано, что при осаждении в условиях высокого вакуума ( $10^{-7}$ – $10^{-8}$  Па) из сплавной мишени не происходит конгруэнтного переноса материала мишени в образец, то есть соотношение элементов в образце существенно отличается от соотношения в мишени. Наиболее критично данный эффект проявляется для индия и марганца. На рис. 1 показана зависимость коэффициента конгруэнтности осаждения элементов из сплавной мишени от температуры. Коэффициент конгруэнтности осаждения равен отношению концентрации элемента в образце к его концентрации в мишени, т.е.  $S = 1$  соответствует конгруэнтному переносу. Характер зависимости позволяет сделать вывод, что основной причиной понижения концентраций In и Mn в образцах по сравнению с мишенью является эффект перераспыления материала образца высокоэнергетичной частью плазменного факела. Этот вывод подтверждается и экспериментами по соосаждению мишеней.

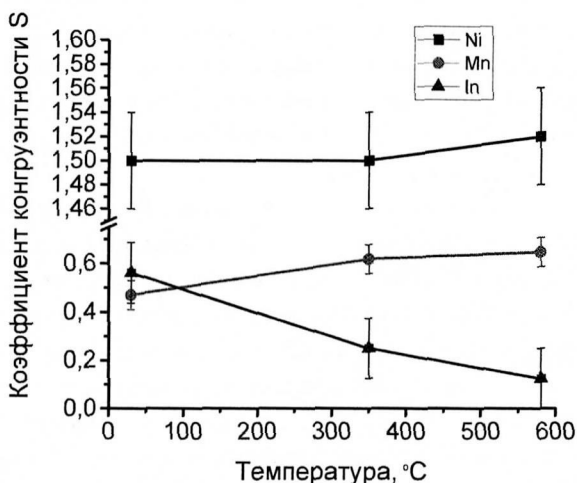


Рис. 1. Зависимость коэффициента конгруэнтности, равного отношению концентрации элемента в образце к концентрации в мишени, от температуры подложки при осаждении образца

Приведены экспериментальные результаты по подбору параметров осаждения и температурных режимов, позволяющих получать качественные пленки сплавов Гейслера. В частности, показано, что термообработка при температурах более 350 °C вызывает взаимную диффузию на интерфейсе пленка-подложка даже при временах отжига в несколько минут. Это справедливо как для подложек термически окисленного кремния (толщина оксида не менее 300 нм), так и монокристаллических подложек MgO(100). Для этих же подложек долгий отжиг (более 2 часов) образцов при температурах 325–350 °C так же приводит к интердиффузии, что, несомненно, накладывает ограничения на формирование кристаллической структуры тонких пленок сплавов Гейслера на основе Ni-Mn.

На основании этих результатов, а так же требований к формируемым тонкопленочным образцам, разработаны методики формирования тонких пленок тройных интерметаллических соединений на основе сплавов Гейслера Ni<sub>2</sub>MnIn и Ni<sub>2</sub>MnGa заданного состава, а именно – двухлазерное од-

новременное соосаждение и осаждение (соосаждение) в атмосфере инертного газа. Обе методики так же описаны в данной главе.

Для реализации методики двухлазерного одновременного соосаждения экспериментальная установка – высоковакуумный комплекс импульсного лазерного осаждения и магнетронного распыления Smart NanoTool PLD-1 – был существенно модернизирован.

Данная методика, заключающаяся в одновременном соосаждении из нескольких мишеней с использованием двух лазеров, имеет ряд преимуществ перед последовательным соосаждением одним лазером. В первую очередь, это более высокая степень однородности образца, отсутствие риска перемешивания соосажденных слоев. Кроме того, в рамках такой методики для каждой мишени есть возможность подобрать свою энергию импульса, длину волны и частоту повторения, что позволяет достаточно точно регулировать концентрации элементов в образцах и уменьшить количество капель.

Использование в качестве мишеней чистых металлов дает возможность отказаться от специального создания сплавной мишени, получение которой само по себе является достаточно трудоемкой задачей в виду требований к чистоте и однородности. Однако именно для осаждения тонких пленок сплавов Ni-Mn-In и Ni-Mn-Ga данная методика имеет недостаток, а именно – большое количество капель при распылении мишеней In и Ga.

Обойти данную особенность можно используя другую разработанную методику – одновременное двухлазерное соосаждение в атмосфере инертного газа. В этом способе формирование производится соосаждением сплавной мишени сплава Гейслера заданного состава и мишени чистого металла (например, Mn). Дополнительно регулировать концентрации элементов в образце можно с помощью давления буферного газа. Очевидно, что введение инертного газа в камеру роста позволит снизить кинетическую энергию распыленных с поверхности мишени частиц за счет их столкновений с атомами газа, что, в свою очередь, позволит избежать перераспыления элементов из пленки. Экспериментально установлено давление (5 Па), необходимое для конгруэнтного переноса сплава из мишени в образец. В результате с использованием разработанных методик были синтезированы образцы тонких пленок сплавов Гейслера Ni-Mn-In и Ni-

Mn-Ga с заданными концентрациями входящих в них элементов и магнитоструктурными свойствами.

В четвертой главе представлены экспериментальные результаты исследований магнитоструктурных свойств и фазовых переходов в тонких пленках сплавов Гейслера на основе Ni-Mn. С помощью отработанных методик были синтезированы образцы, в которых наблюдался мартенситный переход, кристаллизованные в высокотемпературной кубической  $L2_1$  аустенитной фазе при комнатной температуре. Наличие перехода подтверждено как с помощью исследований зависимостей магнитных свойств от температуры, так и с помощью рентгеноструктурного анализа. На рис. 2 показаны измерения магнитных свойств по протоколу ZFC-FC-FH (zero-field cooled, нагрев после охлаждения в нулевом поле – field cooling, охлаждение в поле – field heating, нагрев в поле) и участок дифрактограммы при разных температурах для образца  $Ni_{52}Mn_{32}In_{16}$ , осажденного на подложку термически окисленного кремния.

ZFC-FC-FH является протоколом исследования зависимости магнитных свойств от температуры, состоящий из трех зависимостей намагниченности от температуры. Первая, ZFC, снимается во время нагрева образца после охлаждения в нулевом магнитном поле, вторая, FC, во время охлаждения во внешнем поле и третья, FH, во время нагрева образца в поле.

Как видно из рис. 2, б, при уменьшении температуры происходит расщепление пика фазы  $L2_1$  (220) и его трансформация в пик с меньшей интенсивностью, что соответствует структурному фазовому переходу в фазу с меньшей симметрией по сравнению с ГЦК аустенитной структурой. На кривых зависимости намагниченности от температуры, снятых по протоколу ZFC-FC-FH (см. рис. 2, а), мартенситный переход виден по разнице кривых FC и FH. При этом в регистрируемых данных наблюдаются две особенности. Во-первых, аустенит-мартенситный переход имеет достаточно затянутый температурный интервал. Во-вторых, переход происходит из аустенитной ферромагнитной в мартенситную ферромагнитную фазу, что заметно по отсутствию перепадов намагниченности на кривой FH. Такое отклонение от свойств фазового перехода классического и хорошо изученного состава  $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$  (ферромагнитный аустенит – парамагнитный/антиферромагнитный мартенсит) может быть объяснено наличием двух избыточных процентов Ni, приводящих к замещению никелем пози-

ций марганца в кристаллической решетке, и как следствие, к уменьшению антиферромагнитных взаимодействий в мартенситной фазе, то есть увеличению ее намагниченности. Стоит отметить, что в этом случае замена атомов In на Mn не приводит к значительным изменениям свойств.

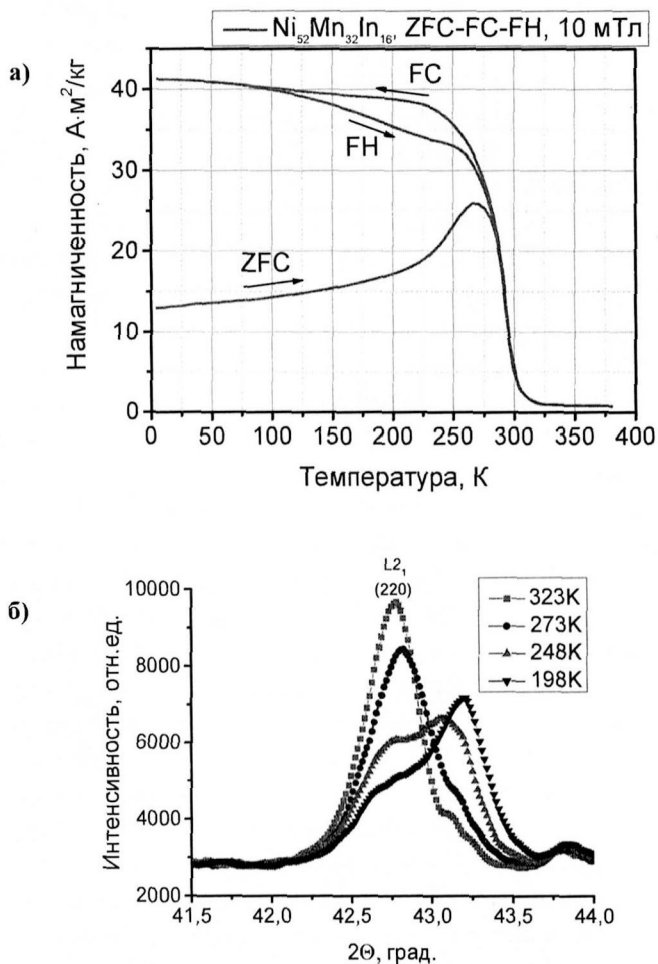


Рис. 2. ZFC-FC-FH зависимости в поле 10 мТл (а) и участок дифрактограммы образца  $Ni_{52}Mn_{32}In_{16}$ , снятый при разных температурах (б)

Изменение соотношения между Ni и Mn всего на 1% вызывает значительное изменение магнитоструктурных свойств. На рис. 3 показаны измерения магнитных свойств по протоколу ZFC-FC-FH и участок дифрактограммы при разных температурах для образца  $Ni_{51}Mn_{33}In_{16}$ .

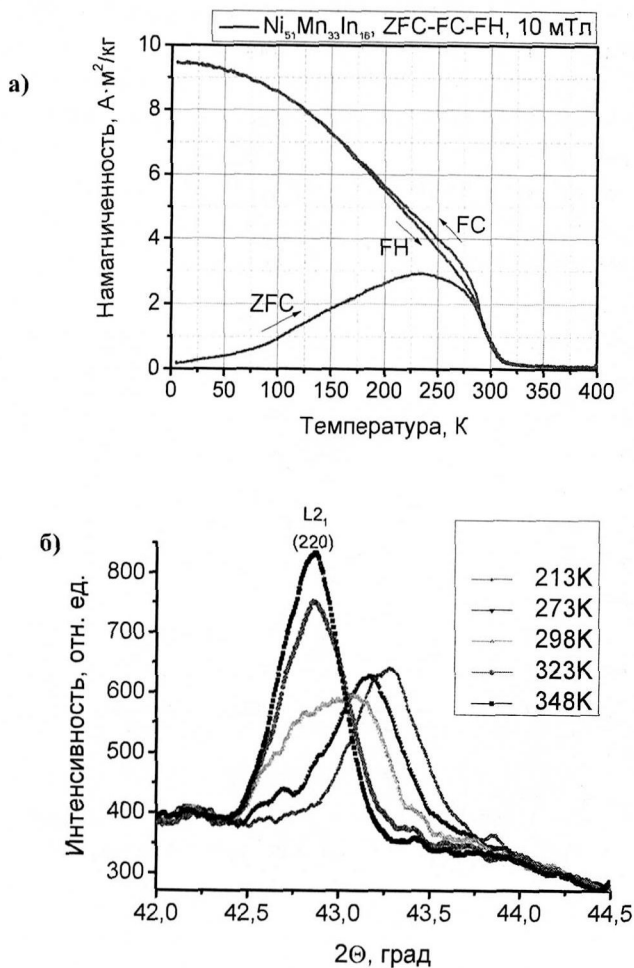


Рис. 3. ZFC-FC-FH зависимости в поле 10 мТл (а) и участок дифрактограммы образца  $Ni_{51}Mn_{33}In_{16}$ , снятый при разных температурах (б)

В данном образце температурный интервал перехода намного уже, чем в предыдущем случае, а магнитоструктурный переход наблюдается из аустенитной парамагнитной фазы в мартенситную ферромагнитную.

Стоит отметить, что во всех случаях приложение достаточно сильного внешнего магнитного поля вызывает стабилизацию аустенитной фазы, теоретически имеющей более высокие значения намагниченности насыщения в широком диапазоне температур. Данный эффект, так же как и его температурный интервал, хорошо наблюдается при измерениях по протоколу ZFC-FC-FH, в полях, сильно превышающих поля насыщения для данных сплавов (рис. 4 и рис. 5).

Эффект стабилизации аустенитной фазы при охлаждении в поле, так называемый эффект кинетического ареста (от англ. "kinetic arrest"), хорошо прослеживается по разнице кривых ZFC и FC.

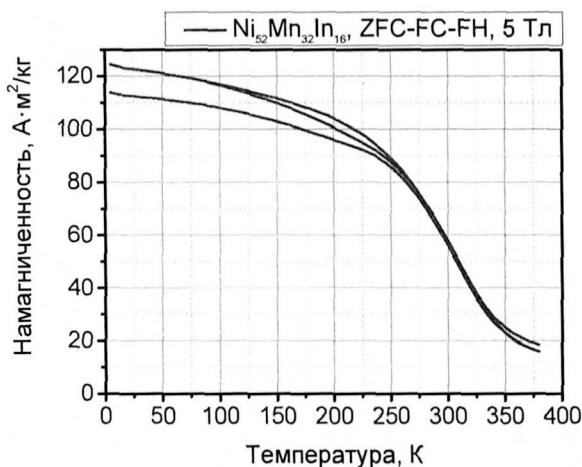


Рис. 4. ZFC-FC-FH зависимости намагниченности от температуры в поле 5 Тл для тонких пленок сплавов  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}$



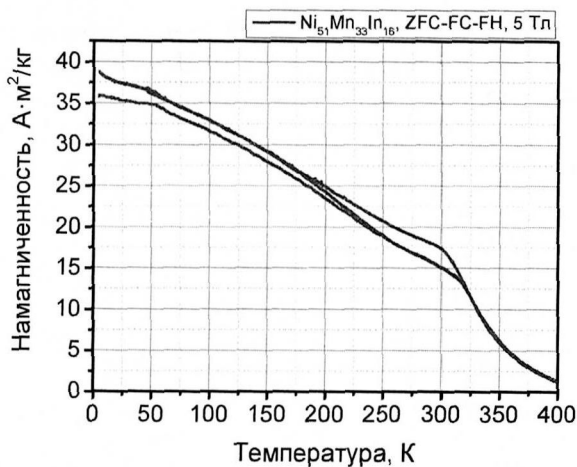


Рис. 5. ZFC-FC-FH зависимости намагниченности от температуры в поле 5 Тл для тонких пленок сплавов  $Ni_{51}Mn_{33}In_{16}$

В работе исследована так же зависимость температуры мартенситного перехода от концентраций элементов в тонких пленках сплава Гейслера (рис. 6).

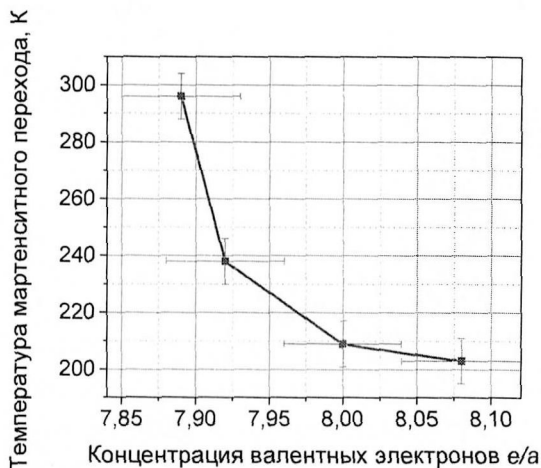


Рис. 6. Зависимость температуры мартенситного перехода от концентрации валентных электронов на атом

На основании полученных результатов были построены фазовые диаграммы для образцов тонких (50 нм) поликристаллических пленок  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}$  и  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{33}\text{In}_{16}$  (рис. 7).

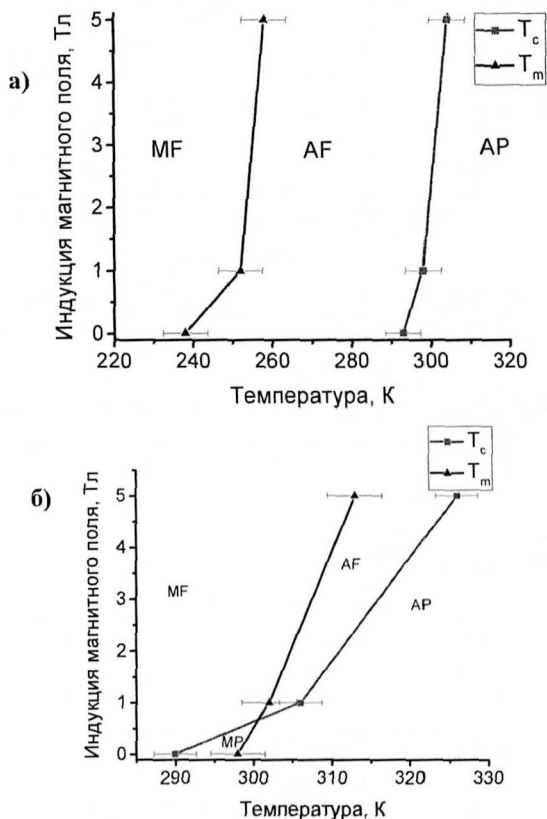


Рис. 7. Фазовые диаграммы образцов  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{32}\text{In}_{16}$  (а) и  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{33}\text{In}_{16}$  (б):

$T_C$  и  $T_M$  – температуры Кюри и мартенситного перехода;

MF и MP – мартенситная ферромагнитная и парамагнитная фазы,

AF и AP – ферромагнитная и парамагнитная аустенитные фазы соответственно

Как видно из диаграмм, только для образца  $Ni_{51}Mn_{33}In_{16}$  удалось добиться близости температур структурного и магнитного фазовых переходов, т.е. получить структурно-фазовый переход под действием магнитного поля. Таким образом, поликристаллические тонкие пленки сплава Гейслера  $Ni_{51}Mn_{33}In_{16}$  толщиной около 50 нм являются перспективными с точки зрения различных приложений, основанных на использовании мартенситного перехода в нестехиометрическом сплаве Гейслера  $Ni_2MnIn$ .

В заключении приводятся результаты анализа структурных, магнитных и фазовых свойств образцов, проводятся объяснения полученных результатов и рассматриваются возможности их применения.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Основным механизмом, отвечающим за неконгруэнтный перенос материала мишени в образец при импульсном лазерном осаждении тонких плёнок сплавов Гейслера Ni-Mn-In и Ni-Mn-Ga из сплавной мишени в условиях высокого вакуума является селективное ионное перераспыление элементов с поверхности образца высокоэнергетичной частью плазменного факела.

2. Формирование тонких плёнок сплавов Гейслера на основе  $Ni_2MnIn$  и  $Ni_2MnGa$  методом импульсного лазерного осаждения в низком давлении (до 10 Па) дополнительно очищенного инертного газа обеспечивает эффективный конгруэнтный перенос концентраций элементов из мишени в образец. Изменение давления инертного газа может быть использовано для регулирования концентраций элементов в образцах.

3. Разработанная методика двухлазерного соосаждения чистых металлов в условиях высокого вакуума позволяет формировать тонкоплёночные образцы тройных интерметаллидов на основе сплавов Гейслера  $Ni_2MnIn$  и  $Ni_2MnGa$  требуемых концентраций и кристаллической структуры.

4. Введение небольшого (до 2%) избытка никеля в состав тонких пленок сплава Гейслера Ni-Mn-In приводит к тому, что мартенситный переход происходит между ферромагнитными фазами.

5. Эффект кинетического ареста и стабилизация аустенитной фазы внешним магнитным полем в широком диапазоне температур проявляется у всех образцов тонких поликристаллических пленок сплава Гейслера Ni-Mn-In, обладающих мартенситным переходом.

6. Исследованные поликристаллические тонкие пленки сплава Гейслера  $Ni_{51}Mn_{33}In_{16}$  толщиной около 50 нм имеют узкий мартенситный переход при температуре, близкой к комнатной (297 К), а, следовательно, являются перспективными с точки зрения различных приложений, основанных на использовании мартенситного перехода в нестехиометрическом сплаве Гейслера  $Ni_2MnIn$ .

### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Новиков А.И., Дубенко И.С., Грунин А.И., Гойхман А.Ю., Ершов П.А., Родионова В.В., Ганьшина Е. А., Жуков А., Жукова В., Грановский А.Б. Магнитные и магнитооптические свойства пленок сплавов Гейслера, полученных методом импульсного лазерного осаждения. – Материаловедение, 2013, т. 7, с. 11–14.

2. Grunin A.I., Goikhman A.Yu., Rodionova V.V. Ni-Mn-In Heusler alloy thin films grown by pulsed laser deposition. – Solid State Phenomena, 2012, т. 190, с. 311–314.

3. Грунин А.И., Гойхман А.Ю., Родионова В.В., Шушарина Н.Н. Оптимизация условий формирования тонких пленок сплава Гейслера Ni-Mn-In методом импульсного лазерного осаждения. – Перспективные материалы, 2012, т. 3, с. 77–81.

4. Zhukova V., Rodionova V., Fetisov L., Grunin A., Goikhman A., Torcunov A., Aronin A., Abrosimova G., Kiselev A., Granovsky A., Ryba T., Michalik S., Varga R., Zhukov A. Magnetic properties of Heusler-type microwires and thin films. – IEEE Transactions on Magnetics, 2014, v. 50, Issue 11, p. 2505504-1 – 2505504-4.

5. Grunin A.I., Goikhman A.Yu., Rodionova V.V., Medvedeva S.S. Features of the phase formation in Ni-Mn-In Heusler alloy thin films. – J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2015, v. 9, No. 3, p. 451–456.

6. Грунин А.И., Лятун И.И., Ершов П.А., Родионова В.В., Гойхман А.Ю. Оптимизация технологий формирования тонких пленок сплава Гейслера Ni-Mn-In методом импульсного лазерного осаждения. – Вестник БФУ, 2014, т. 4, с. 18–23.

7. Sokolov N.S., Fedorov V.V., Korovin A.M., Suturin S.M., Baranov D.A., Gastev S.V., Krichevtsov B.B., Maksimova K.Y., Grunin A.I.,

Bursian V.E., Lutsev L.V., Tabuchi M. Thin yttrium iron garnet films grown by pulsed laser deposition: Crystal structure, static, and dynamic magnetic properties. – J. of Applied Physics, 2016, v. 119, No. 2, p. 023903-1 – 023903-9.

8. Fominski V.Yu., Grigoriev S.N., Romanov R.I., Volosova M.A., Grunin A.I., Teterina G.D. The formation of a hybrid structure from tungsten selenide and oxide plates for a hydrogen-evolution electrocatalyst. – Technical Physics Letters, 2016, v. 42, No. 6, p. 555–558.

9. Гойхман А.Ю., Родионова В.В., Грунин А.И., Система получения нанопленок сплавов Гейслера / Патент на изобретение, рег. №2531516 от 26.08.2014 г.

10. Grunin A., Goikhman A., Rodionova V., Magnetic and structure properties of thin films Ni-Mn-In Heusler alloy grown by pulsed laser deposition. – In: Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, 2011, p. 652–653.

11. Rodionova V., Ilyn M., Fetisov L., Grunin A., Goikhman A., Perov N., Abrosimova G., Aronin A., Torcunov A., Granovsky A., Zhukov A. Magnetic properties of Ni-Mn-Ga and Ni-Mn-In Heusler alloys thin films and microwires. – In: Abstracts of International Conference on Superconductivity and Magnetism, Istanbul, Turkey, 2012, p. 1008.

12. Grunin A., Goikhman A., Rodionova V. Formation and investigation of structural and magnetic properties of Ni-Mn-In Heusler alloy thin films. – In: Abstracts of International Conference on Magnetism, Busan, Korea, 2012, p. 59.

13. Grunin A., Goikhman A., Rodionova V. Magnetic and structural properties of Ni-Mn-In Heusler alloys thin films. – In: Abstracts of Conf. on Joint European Magnetic Symposia, Parma, Italy, 2012, p. JEM2052-21.

14. Grunin A., Goikhman A., Rodionova V., The dynamics of structural martensitic transition in Heusler alloy Ni-Mn-In thin films. – In: Abstracts of International Conference on Superconductivity and Magnetism (Antalya, Turkey.), 2014, p. 685.

15. Грунин А.И., Гойхман А.Ю., Ершов П., Родионова В.В., Исследование структурного мартенситного перехода в тонких плёнках сплава Гейслера Ni-Mn-In методом рентгеноструктурного анализа. – В

сб.: Тезисы докл. конференции «II Балтийская международная школа по физике твердого тела», Калининград, 2013, с. 13.

16. Грунин А.И., Гойхман А.Ю., Медведева С.С., Ершов П.А., Родионова В.В., Исследование особенностей мартенситного перехода в тонких плёнках сплава Гейслера Ni-Mn-In методом рентгеновской дифракции. – В сб.: Тезисы докл. конференции «XLVIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния», (Санкт-Петербург), 2014, с. 83.

17. Grunin A., Goikhman A., Rodionova V. Martensitic transition dynamics in Ni-Mn-In polycrystalline thin films. В сб.: тезисы доклада конференции "III Балтийская международная школа по физике твердого тела", Калининград, 2014, с. 13.

18. Grunin A., Goikhman A., Rodionova V., Structural martensitic transition in polycrystalline Ni-Mn-In Heusler alloy thin films. – In: Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014", Moscow, 2014, p. 472.

19. Fedorov V.V., Korovin A.M., Baranov D.A., Maksimova K.Y., Grunin A.I., Zamoranskaya M.V., Lutsev L.V., Suturin S.M., Sokolov N.S. Ultrathin films of yttrium iron garnet grown by laser molecular beam epitaxy. – In: Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014, Moscow, 2014, p. 204.

20. Grunin A., Goikhman A., Maksimova K. The origin of martensitic transition in Heusler alloy Ni-Mn-In thin films. – In: Abstracts of 2017 E-MRS Spring Meeting, Страсбург, Франция, 2017 г.

21. Grunin A., Goikhman A., Maksimova K. Pulsed laser deposition of the polycrystalline Ni-Mn-based Heusler alloys thin films. – In: Abstracts of COLA 2017: International Conference On Laser Ablation, Марсель, Франция, 2017 г.

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Graf T., Felser C., Parkin S.S.P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. - *Progress in Solid State Chemistry*, 2011, т.39, с. 1-50

2. Felser C., Fecher G. H., Balke B. Spintronics, A Challenge for Materials Science and Solid-State Chemistry. - *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, vol. 46, Issue 5 pp. 668–699

3. Acet M., Mañosa L., Planes A. Magnetic-field-induced effects in martensitic Heusler-based magnetic shape-memory alloys.- Handbook of Magnetic Materials, 2011, v. 19, pp. 231-289

4. Webster P. J., Ziebeck K. R. A., Town S. L., Peak M. S. Magnetic order and phase transformation in  $Ni_2MnGa$ , - Philosophical Magazine Part B, 1984, V. 49, Issue 3, pp.295-300

5. Васильев А. Н., Бучельников В. Д., Такаги Т., Ховайло В. В., Эстрин Э. И. Ферромагнетики с памятью формы.- Успехи физических наук , 2003, т.173:6 , с. 577–608

6. Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E. F. Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In.- Phys. Rev. B, 2007, v. 75, 104414

7. Kazakov A.P., Prudnikov V.N., Granovsky A.B., Zhukov A.P., Gonzalez J., Dubenko I., Pathak A.K., Stadler S., Ali N. Direct measurements of field-induced adiabatic temperature changes near compound phase transitions in Ni-Mn-In based Heusler alloys.- Appl. Phys. Let., 2011, v. 98, p.131911

8. Liu J., Gottschall T., Skokov K. P., Moore J. D., Gutfleisch O. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions.- Nature Materials, 2012, v. 11, pp. 620–626

9. Dubowik, J. Gościańska, I. Szlaferek, A. Kudryavtsev, Y. V. Films of Heusler alloys.- Materials Science-Poland, 2007, Vol. 25, No. 2, pp. 583-598

**Грунин Алексей Игоревич**

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, МАГНИТОСТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА  
И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СПЛАВОВ  
ГЕЙСЛЕРА НА ОСНОВЕ  
 $Ni_2MnZ$  ( $Z = In, Ga$ )**

Специальность 01.04.07  
«Физика конденсированного состояния»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 15.08.2017 г.  
Формат  $60 \times 90 \frac{1}{16}$ . Усл. печ. л. 1,5  
Тираж 100 экз. Заказ 182

Отпечатано полиграфическим отделом  
Издательства Балтийского федерального университета им. И. Канта  
236022, г. Калининград, Гайдара, 6