

# Оптимизация условий формирования тонких пленок сплава Гейслера Ni – Mn – In методом импульсного лазерного осаждения

А. И. Грунин, А. Ю. Гойхман, В. В. Родионова, Н. Н. Шушарина

---

Сформированы тонкие пленки сплава Гейслера Ni – Mn – In (20 – 30 нм) методом импульсно-лазерного осаждения (ИЛО) при различных температурах подложки — от комнатной температуры до 580°C. Исследовано влияние температуры подложки SiO<sub>2</sub> при осаждении тонких пленок Ni – Mn – In на распределение концентрации элементов по толщине образца методами резерфордовского обратного рассеяния (РОР) и Оже-электронной спектроскопии. Найден оптимальный диапазон температур вакуумного отжига образцов, синтезированных на подложку комнатной температуры, при которых не происходит испарение индия из образцов — 300 – 350°C.

**Ключевые слова:** сплав Гейслера, тонкие пленки, импульсное лазерное осаждение

---

Ni – Mn – In Heusler alloy thin films (20 – 30 nm) were deposited on SiO<sub>2</sub> in the range of substrate temperatures from room temperature to 580°C by pulsed laser deposition technique. The influence of the substrate temperature on the depth-distribution of the elements concentration has been investigated using Rutherford backscattering and Auger spectroscopy. The optimum temperature range of the thin film vacuum annealing has been found for the samples grown on the room temperature substrates: In is not evaporated from the film under 300 – 350°C vacuum annealing.

**Keywords:** Heusler alloy, thin films, pulsed laser deposition.

---

## Введение

Исследованию новых магнитных материалов, которые с успехом могут быть применены в качестве твёрдотельных хладагентов в магнитных рефрижераторах, в последние годы уделяется большое внимание. Это связано с необходимостью решения глобальных проблем энергопотребления и необходимостью уменьшить выбросы в окружающую среду вредных веществ — побочного эффекта работы современных газовых холодильных установок (использующих фреон).

Для эффективной работы “магнитного” холодильника в материале его рабочего тела должны происходить большие изменения температуры при изменении внешнего магнитного поля, то есть большой магнитокалорический эффект [1]. Изменение энтропии материала — величина непосредственно связанная с величиной магнитокалори-

ческого эффекта: эта связь описывается уравнением Клайперона-Клаузиуса [2]. Опубликованные в литературе данные по изменению магнитной энтропии в сплавах Гейслера Ni – Mn – Z (Z = Ga, In, Sn) позволяют рассматривать их как один из наиболее перспективных материалов для использования в качестве рабочего тела в “магнитных” холодильниках [3]. Кроме того, эти материалы дешевы и нетоксичны. В сплавах Гейслера нестехиометрического состава, например, Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1+x</sub>In<sub>1-x</sub> (x = 0,3 – 0,6), при изменении степени нестехиометричности, величины x, температуры магнитного (ферромагнетик-парамагнетик) и структурного (аустенит-мартенсит) фазовых переходов изменяются. Магнитокалорический эффект достигает наибольших значений при совпадении этих температур [4].

Использование тонкопленочных структур в качестве рабочего тела “магнитного” холодильника более выгодно по сравнению с использованием

массивных материалов из-за ряда причин. Во-первых, увеличение относительной доли поверхности в низкоразмерных образцах может приводить к увеличению величины магнитокалорического эффекта [5]. В образцах с большим отношением поверхность/объем структурный переход протекает быстрее, потому, что в образце формируется меньше границ двойникования, проходящих через границы между двумя фазами. Во-вторых, отношение доли поверхности материала к его объему будет влиять на эффективность теплообмена с окружающей средой, а, значит, и на эффективность работы холодильников. Чтобы материал успевал передать тепло теплоносителю за время порядка 1 с (характерные частоты работы “магнитных” холодильников 1 – 10 Гц [1]), необходимо чтобы этот материал был в виде пластинок, проволок или шариков. Сейчас наиболее популярными формами являются шарики (в силу простоты технологии их изготовления), однако проволока или фольга — более перспективны, поскольку рабочее тело холодильника в этом случае будет иметь меньшее сопротивление потоку жидкости, то есть работать с большей эффективностью.

Таким образом, усилить эффективность охлаждающей системы на основе сплавов Гейслера с аустенит-мартенситным переходом можно, с одной стороны, максимально сблизив температуру структурного фазового перехода и температуру Кюри материала, что может быть достигнуто изменением степени нестехиометричности состава сплава. Стехиометрию сплава с большим успехом можно контролировать при синтезе пленки с помощью метода импульсного лазерного соосаждения при использовании нескольких мишеней. С другой стороны, повысить эффективность охлаждающей системы на основе сплавов Гейслера можно, уменьшив размеры рабочего материала, что тоже может быть достигнуто с использованием указанных тонкопленочных технологий.

Цель работы — исследования тонких пленок из сплава Гейслера Ni – Mn – In нестехиометрического состава, сформированных методом импульсного лазерного осаждения методами Оже-электронной спектроскопии и РОР.

### Получение тонких пленок Ni<sub>2</sub>MnIn

Существует множество технологий синтеза тонких пленок: ионное распыление, магнетронное распыление, термическое испарение мишени, осаждения насыщенных паров расплавов, молекулярно-лучевая эпитаксия. В качестве метода формирования тонких пленок из сплава Гейслера

Ni<sub>2</sub>MnIn в данной работе был выбран метод ИЛО, так как для решаемой задачи он обладает рядом преимуществ перед другими методами:

— осаждение тонкопленочных структур сплавов Гейслера толщиной от нескольких нанометров;

— изменение концентрации образцов в мишени путем варьирования температуры подложки при осаждении [6 – 9];

— возможность влиять на стехиометрический состав при помощи изменения параметров лазера [6], [8];

— перенос стехиометрии мишени в образец [6], [8].

Синтез тонкопленочных структур производили на установке SMART NanoPLD. В качестве мишени для осаждения использовали сплав Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34,3</sub>In<sub>15,7</sub>. Образцы толщиной 20 – 30 нм были сформированы на подложках Si/SiO<sub>2</sub> в вакууме 10<sup>-9</sup> – 10<sup>-10</sup> Торр. Температуру подложки при осаждении варьировали от 20 до 580°C. Образцы, осажденные на подложку комнатной температуры, были отожжены в вакууме при температурах 200 – 600°C. Часть сформированных образцов тонких пленок была покрыта защитным слоем платины толщиной 6 нм с целью предотвращения окисления.

Анализ химического состава проводили методами Оже-спектроскопии и Резерфордского обратного рассеяния (РОР).

### Результаты исследований и их обсуждение

Исследования поверхности образцов с помощью оптического микроскопа показали, что образец, осажденный при температуре подложки 580°C, имеет аномально гладкую поверхность. Пор и капель, ожидаемых при формировании структур методом импульсно-лазерного осаждения, на поверхности образца замечено не было. При этом на поверхности второго образца, осажденного при температуре подложки 350°C, капли и поры были обнаружены. Это может быть связано с тем, что индий, составляющий основной материал капель, не остается в образце при формировании тонкой пленки Ni<sub>2</sub>MnIn при температуре подложки ~ 580°C.

С помощью Оже-электронной спектроскопии с использованием режима ионного профилирования (при последовательном травлении образца ионным пучком и анализе Оже-электронного спектра) было проведено исследование химического состава полученных образцов. Таким образом, можно было оценить эффективность осаждения индия при изготовлении пленки. Результаты Оже-электронной спектроскопии приведены на рис. 1. Из рисунка

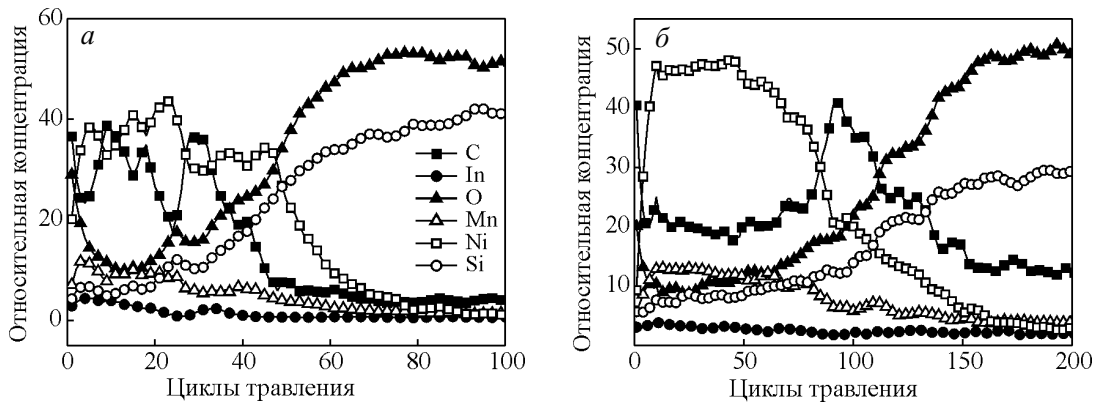


Рис. 1. Распределение относительной концентрации элементов по толщине тонких пленок Ni – Mn – In, осажденных на подложки, нагретые до температур: *a* – 580°C; *б* – 350°C.

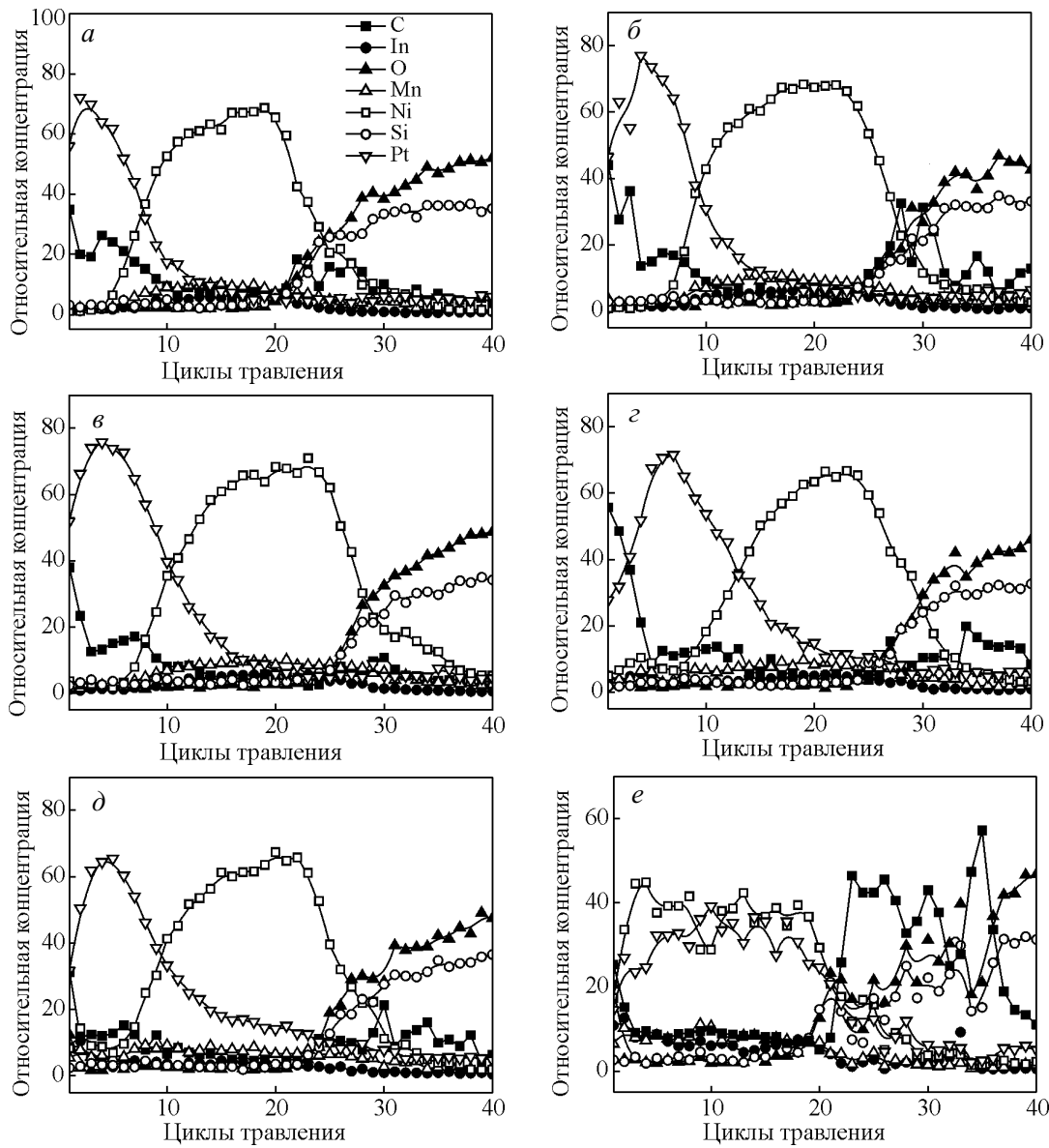


Рис. 2. Оже-спектры тонких пленок Ni – Mn – In с платиновым покрытием для различных температур отжига образцов: *a* – неотожженный образец, *б* – 200°C, *в* – 300°C, *г* – 400°C, *д* – 450°C, *e* – 600°C.

видно, что содержание индия в образце, синтезированном при температуре подложки 580°C, существенно ниже, чем в мишени. Так же было обнаружено большое количество кислорода, особенно вблизи поверхности. Отсюда можно сделать вывод, что для формирования образца была использована слишком высокая температура подложки. Индий при осаждении испарился и образующиеся у поверхности вакансии, предположительно, занял кислород. Анализ спектров РОР (здесь не приведен) рассматриваемого образца показал, что содержание In в образце менее 1%.

Концентрация индия в образце, полученном при осаждении на подложку, нагретую до 350°C, составила ~2,5%, что так же гораздо ниже концентрации в мишени (15,7%).

Для увеличения концентрации индия в пленке следующая серия образцов была сформирована при комнатной температуре подложки с последующим отжигом образца при температурах 200 – 600°C. Для предотвращения испарения индия и окисления образца сформированные тонкие пленки из сплавов Гейслера были закрыты защитным слоем платины в одном процессе ИЛО структуры. Исследование свойств образцов методом РОР показало, что концентрация In в тонкопленочных структурах, осажденных при комнатной температуре, достигает 8%.

Химический состав образцов с платиновым покрытием были также исследованы с помощью Оже-электронной спектроскопии в режиме ионного профилирования (рис. 2). В неотожженном образце, так и в образцах, отожженных при 200 – 400°C, относительная концентрация индия находится примерно на одном уровне, слабо снижаясь при повышении температуры отжига. Однако уже в образце, отожженном при 400°C индий перемещается к поверхности структуры, то есть более активно происходит процесс диффузии атомов In через слой Pt.

При отжиге образца при температуре 600°C происходит перемешивание слоев платины и сплава Гейслера, а индий выходит на поверхность. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что для тонкопленочных структур (Ni – Mn – In)/Pt оптимальные температуры отжига в вакууме с точки зрения минимизации процессов диффундирования индия — 200 – 400°C.

## Заключение

Исследовано влияние температуры подложки при осаждении тонких пленок Ni – Mn – In и температуры последующего отжига на распределение концентрации элементов по толщине образца. Установлено, что при осаждении методом ИЛО не происходит переноса стехиометрии мишени. Увеличение температуры подложки при осаждении резко снижает концентрацию In в образце. Найден оптимальный диапазон температур вакуумного отжига, при которых не происходит диффузия и испарение индия из образца — 300 – 350°C.

*Работа проведена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, ГК № 16.513.11.3073.*

## Литература

1. Gschneidner K.A. Jr., Pecharsky V.K., Tsokol A.O. Recent developments in magnetocaloric materials. Rep. Prog. Phys., 2005, v. 68, p. 1479 – 1539.
2. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications; Bristol, Philadelphia: Inst. Of Physics Publishing, 2003, 475 p.
3. Dubenko I., Khan M., Pathak A.K. et al. Magnetocaloric effects in Ni–Mn–X based Heusler alloys with X = Ga, Sb, In. JMMM, 2009, v. 321, p. 754 – 757.
4. Entel P., Buchelnikov V.D., Gruner M.E., Hucht A., Khovailo V.V., Nayak S.K., Zayak A.T. ShapeMemory Alloys: A summary of recent achievements. Materials science forum, 2008, v. 583, p. 21 – 41.
5. Sasso C.P., Zheng P., Basso V. et al. Enhanced field induced martensitic phase transition and magnetocaloric effect in Ni55Mn20Ga25 metallic foams. Intermetallics, 2011, v. 19, p. 952 – 956.
6. Hakola A., Heczko O., Jaakkola A., Kajava T., Ullakko K. Ni–Mn–Ga films on Si, GaAs and Ni–Mn–Ga single crystals by pulsed laser deposition. Appl. Surf. Sci., 2004, v. 238, p. 155 – 158.
7. Tello P.G., Castaño F.J., O’Handley R.C., Allen S.M., Esteve M., Castaño F., Labarta A., Batlle X. Ni–Mn–Ga thin films produced by pulsed laser deposition. J. Appl. Phys., 2002, v. 91, p. 8234 – 8236.
8. Hakola A., Heczko O., Jaakkola A., Kajava T., Ullakko K. Pulsed laser deposition of Ni–Mn–Ga thin films on silicon. Appl. Phys. A, 2004, v. 79, p. 1505 – 1508.
9. Castaco F.J., Nelson-Cheeseman B., O’Handley R.C., Ross C.A., Redondo C., Castaco F. Structure and thermomagnetic properties of polycrystalline Ni–Mn–Ga thin films. J. Appl. Phys., 2003, v. 93, p. 8492 – 8494.

*Статья поступила в редакцию 17.11.2011 г.*

**Грунин Алексей Игоревич** — Балтийский федеральный университет имени И.Канта (г. Калининград), старший лаборант НОЦ “Функциональные наноматериалы”. Специалист в области синтеза тонкопленочных структур. E-mail: agrinin@innopark.kantiana.ru.

**Гойхман Александр Юрьевич** — Балтийский федеральный университет имени И. Канта (г. Калининград), кандидат физико-математических наук, директор НОЦ “Функциональные наноматериалы”. Специалист в области тонкопленочного материаловедения. E-mail: AGoikhman@innopark.kantiana.ru

**Родионова Валерия Викторовна** — Балтийский Федеральный Университет имени И. Канта (г. Калининград), кандидат физико-математических наук, начальник отдела исследований НОЦ “Функциональные наноматериалы”. Специалист в области физики магнитных явлений. E-mail: vrodionova@innopark.kantiana.ru.

**Шушарина Наталья Николаевна** — Балтийский федеральный университет имени И. Канта (г. Калининград), старший преподаватель, инженер НОЦ “Функциональные наноматериалы”. Специалист в области Оже-электронной спектроскопии. E-mail: nshusharina@kantiana.ru.