

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Фізико-математичний факультет

Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла

«На правах рукопису»
УДК 537.6

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Віталій КОТОВСЬКИЙ

«__» _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

за освітньо-науковою програмою «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

зі спеціальності 104 «фізика та астрономія»

на тему: «Структурні, магнітні та магнітно-резонансні властивості тонких плівок Ni(Co)MnSn різної товщини, нанесених на монокристалічну підкладку MgO»

Виконав (-ла):

студент (-ка) VI курсу, групи ОФ-81мн

Давиденко Катерина Олександрівна _____

Керівник:

к. ф.-м. н., доцент, с.н.с.,

Салюк Ольга Юріївна _____

Рецензент:

д. ф.-м. н., с.н.с.,

Голуб Володимир Олегович _____

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.
Студент (-ка) _____

Київ – 2020 року

АНОТАЦІЯ

ДО ЗВІТУ З МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ

СТУДЕНТКИ ФМФ, 2 КУРСУ МАГІСТЕРСЬКОГО РІВНЯ ГР. ОФ-81мн

Давиденко Катерини Олександрівни

На тему: «Структурні, магнітні та магнітно-резонансні властивості тонких плівок Ni(Co)MnSn різної товщини, нанесених на монокристалічну підкладку MgO»

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент, старший науковий співробітник Інституту магнетизму НАН України та МОН України Салюк Ольга Юріївна

Актуальність: сплави на основі NiMn з феромагнітним ефектом пам'яті форми знаходяться під інтенсивним дослідженням, завдяки їх досить незвичним фізичним властивостям та потенційним застосуванням.

Об'єкт дослідження: плівки Ni(Co)MnSn різної товщини (20, 50, 100, 300, 500 і 1000 нм), нанесені на монокристалічну підкладку MgO (001).

Предмет дослідження: модифікація структурних, магнітних і магнітно-резонансних властивостей епітаксціальних плівок Ni(Co)MnSn в залежності від їх товщини.

Мета роботи: з'ясувати вплив товщини плівки на формування та трансформацію двійникової структури в епітаксціальних плівках сплавів з магнітною пам'яттю форми Ni(Co)MnSn, а також на їх магнітопружні властивості.

Методи дослідження: атомна силова мікроскопія, феромагнітний резонанс.

Відомості про обсяг звіту, кількість ілюстрацій, таблиць, додатків і літературних найменувань за переліком використаних: 74 сторінок звіту, 18 ілюстрацій, 56 літературних найменувань.

Мета індивідуального завдання, використані методи та отримані результати: Дослідити модифікацію структурних, магнітних і магнітно-

резонансних властивостей епітаксіальних плівок Ni(Co)MnSn в залежності від їх товщини (20, 50, 100, 300, 500 і 1000 нм).

Дослідити трансформацію двійникової структури в епітаксіальних плівках сплавів з магнітною пам'яттю форми Ni(Co)MnSn методом атомної силової мікроскопії, а також феромагнітного резонансу.

Висновок: Встановлено, що напруження на інтерфейсі плівки та підкладки блокують мартенситне перетворення в плівці товщиною 20 нм. Збільшення товщини плівки призводить до зменшення впливу цих напружень, і, як результат, для плівок з товщиною 50 нм та більше мартенситне перетворення стає можливим. Двійникування плівки є необхідним через вимогу збереження площі поверхні плівки. Баланс між пружною енергією на границі плівки і підкладки та пружною енергією двійникових границь призводить до формування смугастої періодичної двійникової структури субмікронної ширини, яка представляє інтерес з точки зору застосування в спінтроніці та магнітоніці. Ширина двійникових варіантів збільшується зі зростанням товщини плівок, що призводить до різкої модифікації їх магнітних властивостей.

Результати, отримані в цій роботі, демонструють досить простий спосіб отримання нанорозмірних просторово-періодичних структур з чіткими двійниковими границями в епітаксіальних плівках з магнітним ефектом пам'яті форми, змінювати магнітні властивості яких в широких межах можна, вибираючи необхідну товщину плівки. Такі структури є перспективними для застосування в пристроях спінтроніки та магнітоніки.

Перелік ключових слів (не більше 20): сплави з феромагнітним ефектом пам'яті форми, епітаксіальна плівка, монокристалічна підкладка, мартенсит, феромагнітний резонанс, мікроскопія атомної сили, рентгенівська дифракція.

Підпис керівника _____

SUMMARY

TO THE MASTER'S DISSERTATION REPORT

STUDENT OF FMF, 2 COURSE OF THE MASTER LEVEL, GR. OF-

81mn

Davydenko Kateryna

On the topic: «Structural, magnetic and magnetic resonance properties of Ni(Co)MnSn thin films of different thicknesses deposited on a single crystalline MgO substrate»

Scientific supervisor: PhD in physics and mathematics, assistant professor, senior researcher of the Institute of magnetism NASU and MESU, Salyuk Olga

Topicality: NiMn-based alloys with a ferromagnetic shape memory effect are under intensive study due to their rather unusual physical properties and potential applications.

Object of research: Ni(Co)MnSn films of different thicknesses (20, 50, 100, 300, 500 and 1000 nm) deposited on a single crystal substrate MgO (001).

Subject of research: modification of structural, magnetic and magnetic resonance properties of epitaxial Ni(Co)MnSn films depending on their thickness.

Purpose of work: to find out the influence of film thickness on the formation and transformation of twin structure in epitaxial films Ni (Co) MnSn with magnetic shape memory effect, as well as on their magnetoelastic properties.

Research methods: atomic force microscopy, ferromagnetic resonance.

Information about the volume of the report, the number of illustrations, tables, applications and literary names in the list of used ones: 74 pages of the report, 18 illustrations, 56 literary sources.

The purpose of the individual task, the methods used and the results obtained: Investigate the modification of the structural, magnetic and magnetic resonance properties of epitaxial films Ni(Co)MnSn depending on their thickness (20, 50, 100, 300, 500 and 1000 nm).

Investigate the transformation of the twin structure in epitaxial films Ni(Co)MnSn with magnetic shape memory effect by atomic force microscopy and ferromagnetic resonance.

Conclusion: It is established that the stresses at the interface of the film and the substrate block the martensitic transformation in the film with a thickness of 20 nm. Increasing the film thickness reduces the effect of these stresses, and as a result, for films with a thickness of 50 nm and more, martensitic transformation becomes possible. The twinning of the film is necessary due to the requirement to preserve the surface area of the film. The balance between the elastic energy at the film-substrate boundary and the elastic energy of the twin boundaries leads to the formation of a striped periodic twin structure of submicron width, which is of interest from the point of view of application in spintronics and magnonics. The width of the twin variants increases with increasing film thickness, which leads to a sharp modification of their magnetic properties.

The results obtained in this work demonstrate a fairly simple way to obtain nanoscale spatially periodic structures with clear twin boundaries in epitaxial films with a magnetic shape memory effect, the magnetic properties of which can be varied within wide limits by choosing the desired film thickness. Such structures are promising for use in spintronics and magnonics devices.

Keyword list (no more than 20): alloys with ferromagnetic shape memory effect, epitaxial film, monocrystalline substrate, martensite, ferromagnetic resonance, atomic force microscopy, X-ray diffraction.

Signature of the head _____

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Фізико-математичний факультет
Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 104 «Фізика та астрономія»

Освітньо-наукова програма «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Віталій КОТОВСЬКИЙ

«__» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту

Давиденко Катерина Олександрівна

1. Тема дисертації «Структурні, магнітні та магнітно-резонансні властивості тонких плівок Ni(Co)MnSn різної товщини, нанесених на монокристалічну підкладку MgO», науковий керівник дисертації Ольга САЛЮК, к. ф.-м. н., доцент, с.н.с., затверджені наказом по університету від «17» березня 2020 р. № 891-с.

2. Строк подання студентом дисертації: _____

3. **Об'єкт дослідження:** плівки Ni(Co)MnSn різної товщини, нанесені на монокристалічну підкладку MgO (001).

4. **Предмет дослідження:** модифікації структурних, магнітних і магнітно-резонансних властивостей епітаксціальних плівок Ni(Co)MnSn в залежності від їх товщини.

5. **Перелік завдань, які потрібно розробити:**

- провести аналіз літератури за темою: «Структурні, магнітні та магнітно-резонансні властивості тонких плівок Ni(Co)MnSn, нанесених на монокристалічну підкладку MgO»;

- ознайомитись з роботою атомного силового мікроскопу та спектрометру спіні-хвильового резонансу;
- дослідити трансформацію двійникової структури в епітаксіальних плівках сплавів з магнітною пам'яттю форми Ni(Co)MnSn методом атомної силової мікроскопії, а також феромагнітного резонансу;
- проаналізувати отримані результати та з'ясувати вплив товщини епітаксіальної плівки Ni(Co)MnSn на її структурні, магнітні та магнітно-резонансні властивості.

6. Орієнтовний перелік публікацій: 3 публікації.

7. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: спектри феромагнітного резонансу та зображення двійникової структури в плівки Ni(Co)MnSn різної товщини (20, 50, 100, 300, 500 і 1000 нм), нанесені на монокристалічну підкладку MgO (001), отриманих за допомогою атомної силової мікроскопії.

8. Дата видачі завдання: 3 лютого 2020 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Проходження інструктажу з техніки безпеки та охорони праці	02.09.2019	Виконано
2	Ознайомлення з місцем роботи	03.09.2019 - 04.09.2019	Виконано
3	Огляд науково-технічної літератури	10.09.2019 - 09.10.2019	Виконано
4	Пошук і добір теоретичних матеріалів, їх групування	10.10.2019- 25.10.2019	Виконано
5	Наукові дослідження за темою МД	26.10.2019 - 08.03.2019	Виконано

6	Складання заліку з науково-дослідної практики	09.03.2020	Виконано
7	Аналіз отриманих результатів та підготовка графічно-ілюстративного матеріалу	10.03.2020 - 15.03.2020	Виконано
8	Підготовка звіту з МД та оформлення презентації до захисту	16.03.2020 - 10.04.2020	Виконано
9	Надання роботи на перевірку керівнику МД	11.04.2020	Виконано
10	Отримання відгуку від керівника МД	11.04.2020	Виконано
11	Підготовка доповіді до захисту МД	12.04.2020 - 19.04.2020	Виконано
12	Подання МД на рецензію	25.04.2020	Виконано
13	Перевірка МД на плагіат	01.05.2020 - 06.05.2020	Виконано
14	Здача МД на нормо-контроль (додержання вимог до оформлення МД)	12.05.2020	Виконано
15	Попередній захист МД	13.05.2020	Виконано
16	Здача матеріалів для допуску до остаточного захисту МД	20.05.2020	Виконано
17	Остаточний захист МД	22.05.2020	Виконано

Студент _____

Катерина ДАВИДЕНКО

Науковий керівник дисертації _____

Ольга САЛЮК

РЕФЕРАТ

Структурні, магнітні та магнітно-резонансні властивості тонких плівок $\text{Ni}(\text{Co})\text{MnSn}$ різної товщини, нанесених на монокристалічну підкладку MgO / Магістерська дисертація зі спеціальності 104 – фізика та астрономія (комп'ютерне моделювання фізичних процесів). Катерина ДАВИДЕНКО. Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Фізико-математичний факультет, кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла. Група ОФ-81мн. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації: 74 сторінки звіту, 18 ілюстрацій, 56 літературних найменувань.

Актуальність теми. Сплави на основі NiMn з феромагнітним ефектом пам'яті форми знаходяться під інтенсивним дослідженням, завдяки їх досить незвичним фізичним властивостям та потенційним застосуванням.

Мета магістерської дисертації. З'ясувати вплив товщини епітаксіальних плівок $\text{Ni}(\text{Co})\text{MnSn}$ на їх структурні, магнітні та магнітно-резонансні властивості.

Об'єкт дослідження. Плівки $\text{Ni}(\text{Co})\text{MnSn}$ різної товщини (20, 50, 100, 300, 500 і 1000 нм), нанесені на монокристалічну підкладку MgO (001).

Предмет дослідження. Модифікації структурних, магнітних і магнітно-резонансних властивостей епітаксіальних плівок $\text{Ni}(\text{Co})\text{MnSn}$ в залежності від їх товщини.

Методи дослідження: атомна силова мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз, феромагнітний резонанс.

Задачі дослідження. Провести аналіз літератури за темою: «Структурні, магнітні та магнітно-резонансні властивості тонких плівок $\text{Ni}(\text{Co})\text{MnSn}$, нанесених на монокристалічну підкладку MgO »; ознайомитись з роботою атомного силового мікроскопу та спектрометру спін-хвильового резонансу,

дослідити трансформацію двійникової структури в епітаксialьних плівках сплавів з магнітною пам'яттю форми Ni(Co)MnSn методом атомної силової мікроскопії, а також феромагнітного резонансу; проаналізувати отримані результати та з'ясувати вплив товщини епітаксialьної плівки Ni(Co)MnSn на її структурні, магнітні та магнітно-резонансні властивості.

Наукова новизна одержаних результатів. У магістерській дисертації отримані наступні результати:

Досліджено вплив товщини плівки на формування та трансформацію двійникової структури епітаксialьних плівок сплавів з магнітною пам'яттю форми Ni(Co)MnSn, а також на їх магнітопружні властивості.

Встановлено, що напруження на інтерфейсі плівки та підкладинки блокують мартенситне перетворення в плівці товщиною 20 нм.

Продемонстровано, що збільшення товщини плівки призводить до зменшення впливу цих напружень, і, як результат, для плівок з товщиною 50 нм та більше мартенситне перетворення стає можливим.

З'ясовано, що ширина двійникових варіантів збільшується зі зростанням товщини плівок, що призводить до різкої модифікації їх магнітних властивостей.

Практичне значення одержаних результатів. Результати, отримані в цій роботі, демонструють досить простий спосіб отримання нанорозмірних просторово-періодичних структур з чіткими двійниковими границями в епітаксialьних плівках з магнітним ефектом пам'яті форми, змінювати магнітні властивості яких в широких межах можна вибираючи необхідну товщину плівки. Такі структури є перспективними для застосування в пристроях спінтроніки та магنونіки.

Публікації.

1) Катерина ДАВИДЕНКО «Епітаксialьний ріст тонких плівок»// Тези доповіді: на науково-практичній конференції молодих вчених та студентів «Інноватика в сучасній освіті та науці: теорія і практика», Чернівці, 2019, - с. 107.

2) Катерина ДАВИДЕНКО «Використання різних типів підкладок при виготовлення тонких плівок»// Тези доповіді: на міжнародній науково-практичній конференції «Теорія і практика сучасної науки та освіти (частина 1)», Львів, 2020, - с. 44.

3) Катерина ДАВИДЕНКО «Сплави з магнітним ефектом пам'яті форми» // Тези доповіді: на міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених та студентів «Пріоритети сучасної науки (частина 2)», Київ, 2019, - с. 51.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи представлені на трьох міжнародних науково-практичних конференціях.

Ключові слова: сплави з феромагнітним ефектом пам'яті форми, епітаксіальна плівка, монокристалічна підкладина, мартенсит, феромагнітний резонанс, атомна силова мікроскопія, рентгенівська дифракція.

ABSTRACT

Structural, magnetic and magnetic resonance properties of Ni(Co)MnSn thin films of different thicknesses deposited on a single crystalline MgO substrate / Master's dissertation in Specialty 104 physics and astronomy (computer modeling of physical processes). **Kateryna DAVYDENKO**. National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute". Faculty of Physics and Mathematics, Department of General Physics and Solid State Physics. Group OF-81mn. The dissertation consists of an introduction, four sections, conclusions, a list of literature sources. The total volume of the dissertation: 74 pages of the report, 18 illustrations, 56 literary titles.

Relevance of the Topic. NiMn-based alloys with a ferromagnetic shape memory effect are under intensive research due to their rather unusual physical properties and potential applications.

The Purpose of the Master's Thesis. To find out the influence of the thickness of Ni(Co)MnSn epitaxial films on their structural, magnetic and magnetic resonance properties.

The Object of Research. Ni (Co) MnSn films of different thickness (20, 50, 100, 300, 500 and 1000 nm) deposited on a single crystal substrate MgO (001).

The Subject of Research. Modifications of structural, magnetic and magnetic resonance properties of epitaxial Ni (Co) MnSn films depending on their thickness.

Research methods: atomic force microscopy, X-ray diffraction analysis, ferromagnetic resonance.

Research objectives. To analyze the literature on the topic: "Structural, magnetic and magnetic resonance properties of thin films of Ni (Co) MnSn deposited on a single crystal substrate MgO"; to get acquainted with the work of atomic force microscope and spin-wave resonance spectrometer, to investigate the transformation of twin structure in epitaxial films of alloys with Ni (Co) MnSn magnetic memory by atomic force microscopy and ferromagnetic resonance; to analyze the obtained results and to find out the influence of the thickness of the Ni

(Co) MnSn epitaxial film on its structural, magnetic and magnetic resonance properties.

Scientific Results and Their Novelty. The following results were obtained in the master's dissertation:

The influence of film thickness on the formation and transformation of the twin structure of epitaxial films of alloys with magnetic memory of Ni (Co) MnSn form, as well as on their magnetoelastic properties has been studied.

It is established that the stresses at the interface of the film and the substrate block the martensitic transformation in the film with a thickness of 20 nm.

It has been shown that increasing the film thickness reduces the effect of these stresses, and as a result, for films with a thickness of 50 nm and more, martensitic transformation becomes possible.

It has been found that the width of the twin variants increases with increasing film thickness, which leads to a sharp modification of their magnetic properties.

The practical value of the results. The results obtained in this work demonstrate a fairly simple way to obtain nanosized spatio-periodic structures with clear twin boundaries in epitaxial films with a magnetic shape memory effect, the magnetic properties of which can be changed within wide limits by selecting the desired film thickness. Such structures are promising for use in spintronics and magnon devices.

Publications.

1) Kateryna DAVYDENKO "Epitaxial growth of thin films" // Abstracts: at the scientific-practical conference of young scientists and students "Innovation in modern education and science: theory and practice", Chernivtsi, 2019, - p. 107.

2) Kateryna DAVYDENKO "The use of different types of substrates in the manufacture of thin films" // Abstracts: at the international scientific-practical conference "Theory and practice of modern science and education (part 1)", Lviv, 2020, - p. 44.

3) Kateryna DAVYDENKO "Alloys with a magnetic effect of shape memory"
// Abstracts: at the international scientific-practical conference of young scientists and students "Priorities of modern science (part 2)", Kyiv, 2019, - p. 51.

Approbation of dissertation results. The results of the work are presented at three international scientific and practical conferences.

Keywords: alloys with ferromagnetic effect of shape memory, epitaxial film, monocrystalline substrate, martensite, ferromagnetic resonance, atomic force microscopy, X-ray diffraction.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ I. Сплави з магнітним ефектом пам'яті форми.....	20
Висновки до I-го розділу	25
РОЗДІЛ II. Тонкі плівки та методи їх дослідження	27
Висновки до II-го розділу	41
РОЗДІЛ III. Методи отримання тонких плівок.....	43
3.1. Фізичні методи отримання тонких плівок	43
3.2. Хімічні методи отримання тонких плівок.....	51
Висновки до III-го розділу.....	54
РОЗДІЛ IV. Модифікації структурних та магнітних властивостей епітаксialьної плівки Ni(Co)MnSn.....	56
4.1. Модель формування просторово-періодичної двійникової структури в епітаксialьних плівках	56
4.2. Експеримент.....	59
4.3. Аналіз отриманих результатів.....	60
Висновки до IV-го розділу.....	70
ВИСНОВКИ	72
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	73

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

ALD – імпульсне хімічне осадження пари

ARE – активоване реактивне випаровування

CVD – хімічне осадження пари

EDX – енергодисперсна рентгенівська спектроскопія

FSMAs – сплави з феромагнітним ефектом пам'яті форми

LCVD – лазерне хімічне осадження пари

MBE – епітаксія молекулярного пучка

MetaMSMA – сплави з метамагнітним ефектом пам'яті форми

PECVD – підсилене плазмою хімічне осадження пари

PMS – імпульсне магнетронне напилення

PVD – фізичне осадження пари

АТМ – атомна силова мікроскопія

ЕМП - електромагнітне поле

ЕПР - електронний парамагнітний резонанс

ЗМП - змінне магнітне поле

МТ - мартенситна трансформація

МП - магнітне поле

ПМП - постійне магнітне поле

РА - рентгеноструктурний аналіз

РК - рентгенівські камери

ЯМР - ядерно-магнітний резонанс

ВСТУП

Актуальність дослідження сплавів на основі NiMn з феромагнітним ефектом пам'яті форми типу Гейслера (FSMAs) пояснюється тим, що вони володіють досить незвичними фізичними властивостями. Історично інтерес до цих матеріалів був викликаний завдяки виявленню магнітного ефекту пам'яті форми, що полягає у різкій зміні розміру (до 12%) під впливом магнітного поля, внаслідок подвійного граничного руху в мартенситному стані [2, 3]. З того часу в цих матеріалах було виявлено ряд цікавих фізичних ефектів, таких як надпружність, звичайний та зворотний магнітокалоричний ефект, зміна зміщення тощо [4–7]. Деякі FSMAs матеріали мають високу спінову поляризацію електронів та найвужчу лінію магнітного резонансу серед магнітних металів, що робить їх дуже привабливими для застосування у спінтроніці та магнітоніці [7, 8].

Сплави з феромагнітним ефектом пам'яті форми цікаві тим, що вони можуть демонструвати послідовності структурних перетворень (домартенситні, мартенситні та міжмартенситні), які можуть бути реалізовані в магнітно різних станах. Температура мартенситного перетворення першого порядку в деяких FSMAs сплавах може збігатися з температурою Кюрі аустеніту і, як наслідок, відбувається магнітоструктурне фазове перетворення першого порядку з парамагнітного аустеніту в феромагнітний мартенсит [9]. Такі магнітоструктурні фазові перетворення першого порядку супроводжуються зміною намагніченості, завдяки чому їх можна легко викликати зовнішнім магнітним полем, що спричиняє гігантський магнітокалоричний ефект та аномальний ефект Холла [9, 10].

Порівняно з FSMA, сплави NiMn (Sn, In, Sb) з ефектом пам'яті форми, які іноді називаються сплавами з метамагнітним ефектом пам'яті форми (MetaMSMA), демонструють зовсім іншу магнітоструктурну фазову трансформацію з феромагнітного аустеніту в слабомагнітний або немагнітний мартенсит, який супроводжується величезною і різкою зміною намагніченості

та ентропії [9]. Вони виявляють гігантський зворотний магнітокалоричний ефект при мартенситній трансформації, що робить їх перспективними для магнітного охолодження [2, 4, 11, 12]. Розрахунки з перших принципів продемонстрували, що між магнітними іонами в цих сплавах є взаємний вплив антиферромагнітних та ферромагнітних обмінних взаємодій, що призводить до різких змін магнітних властивостей під час магнітоструктурного фазового переходу [13, 14]. Зокрема, мартенситна трансформація призводить до придушення ферромагнетизму та зменшення намагніченості насичення. Нещодавно було показано, що в таких сплавах двійникова структура породжує нетривіальний магнітний стан, при якому співіснують ферромагнітний обмін всередині компонентів-двійників та антиферромагнітний обмін через двійникові межі [15].

Структурні та магнітні властивості тонких плівок на основі NiMn з магнітним ефектом пам'яті форми можуть різко відрізнитися від властивостей об'ємних матеріалів. В основному це пов'язано зі взаємодією між плівкою та підкладкою. Ця взаємодія проявляється через внутрішні напруження, які з'являються внаслідок невідповідності між параметрами решіток плівки та підкладки (для епітаксціальних плівок) та / або через шорсткість поверхні або невідповідність термоеластичності (температурних коефіцієнтів розширення), тоді як у в об'ємному стані ці сплави зазвичай утворюються практично без внутрішніх напружень. Вплив підкладки викликає значну якісну та кількісну модифікацію магнітної анізотропії у плівках [16-18]. Мартенситне перетворення (від кубічної аустенітної фази до мартенситного стану з нижчою кристалічною симетрією) у тонких плівках не може відбуватися без двійникування через необхідність збереження площі поверхні. Не всі варіанти двійників можуть бути сформовані у плівці. Типи варіантів, які можуть формуватися у плівках, їх розміри та концентрація, диктуються параметрами плівки та підкладки. У об'ємних матеріалах всі варіанти двійників можуть бути сформовані. Їх концентрація та розміри здебільшого залежать від передісторії зразка.

З іншого боку, двійники в плівках з магнітним ефектом пам'яті форми можуть використовуватися для формування макроскопічної періодичної структури, яка може бути використана, наприклад, в якості магнетонного кристалу. Субмікронна періодична структура може бути створена без будь-якої літографії. Задавати період цієї структури можна, регулюючи склад та товщину плівки, а також матеріал підкладки.

Ця робота присвячена дослідженню модифікації структурних та магнітних властивостей епітаксialьних плівок $\text{Ni}(\text{Co})\text{MnSn}$, нанесених на монокристалічну підкладку MgO , в залежності від товщини плівки.

РОЗДІЛ І. СПЛАВИ З МАГНІТНИМ ЕФЕКТОМ ПАМ'ЯТІ ФОРМИ

Усі сплави з ефектом пам'яті форми мають дві дуже чіткі кристалічні структури. Яка фаза присутня, залежить від температури та величини напружень, що прикладаються до зразків із цих сплавів. Ці фази відомі як мартенсит, який існує при більш низьких температурах, і аустеніт - при більш високих температурах. Властивості сплавів з ефектом пам'яті форми залежать від того, яка кількість кожної кристалічної фази присутня. Дві унікальні властивості, описані нижче, стають можливими завдяки зміні фази твердого стану, яка є молекулярною перебудовою, що відбувається в сплаві з ефектом пам'яті форми.

Мартенсит - це відносно м'яка і легко деформована фаза сплавів з ефектом пам'яті форми, яка існує при більш низьких температурах. Молекулярна структура в цій фазі зазнає двійкування. Аустеніт – міцніша фаза, яка виникає при більш високих температурах. Структура фази аустеніту має кубічну форму. На макроскопічному рівні недеформована фаза мартенситу та кубічна фаза аустеніту мають однакову форму і розмір, таким чином до деформації фази мартенситу форма та розмір структур не відрізняються.

Ефект пам'яті форми - унікальна властивість певних сплавів, що демонструють мартенситну трансформацію. Незважаючи на те, що сплав деформується у низько температурній фазі, він набуває початкової форми при нагріванні до критичної температури, відомої як температура зворотного перетворення. Найчастіше в якості таких сплавів використовують нітинол або поєднання нікелю та титану. Сплави з ефектом пам'яті форми мають ще одну унікальну властивість – супереластичність при більш високій температурі. Це велике нелінійне відновлюване розтягнення при присутності навантаження та відновлення початкової форми при припиненні навантаження.

Фактичний механізм ефекту пам'яті форми може бути описаний як оборотна, термопружна, фазова трансформація між аустенітною фазою та мартенситною фазою. Фазове перетворення відбувається, коли матеріал в аустенітній фазі охолоджується нижче температури початку мартенситу, де дві фази співіснують. Потім матеріал містить обидві фази, не змінюючи форми через механізм, який називають двійкуванням. Саме в цей час одночасно з існуванням вихідних аустенітних ґраток формуються решітки дзеркальних двійників. Фазове перетворення завершується після досягнення температури закінчення мартенситу. Потім матеріал може бути пластично деформований в іншу форму. Під час цієї деформації двійникований мартенсит перетворюється на деформований мартенсит. Матеріал залишається деформованим, поки не нагріється до температури початку аустеніту, і в цей момент мартенсит починає трансформуватися назад в аустеніт. Нагрівання вище температури закінчення аустеніту дозволяє матеріалу повернути свою первісну форму.

Сплави з магнітним ефектом пам'яті форми займають унікальне місце в класі розумних матеріалів. Завдяки їх використанню можна створювати пристрої, які працюють на частотах, недосяжних при використанні звичайних немагнітних сплавів з ефектом пам'яті форми.

Розглянемо магнітно-індуковану переорієнтацію та магнітно-індукований мартенсит.

Ефекти магнітно-індукованої переорієнтації потребують некубічної кристалічної структури та кристалографічних варіантів (двійників) з різною орієнтацією, пов'язаних між собою високо рухливими подвійними межами. Обидві вимоги можуть бути виконані сплавами з ефектом пам'яті форми в межах низькотемпературної мартенситної фази. Крім того, матеріал повинен бути магнітним і мати високу магнітокристалічну анізотропію. При прикладанні зовнішнього магнітного поля енергетично вигідною є орієнтація намагнічування, яка паралельна зовнішньому полю. Однак висока магнітокристалічна анізотропія перешкоджає повороту намагніченості, що

зазвичай відбувається в м'яких магнітних матеріалах. Натомість відбувається інший процес: зразки, що мають легку вісь, орієнтовану паралельно зовнішньому полю, зростають за рахунок сусідніх зразків, що мають вісь намагніченості, орієнтовану перпендикулярно магнітному полю. Таким чином, намагнічування зразків вирівнюється паралельно зовнішньому полю, а загальна енергія системи у зовнішньому полі зменшується. Цей ефект називають магнітно-індукованою переорієнтацією (рис. 1).

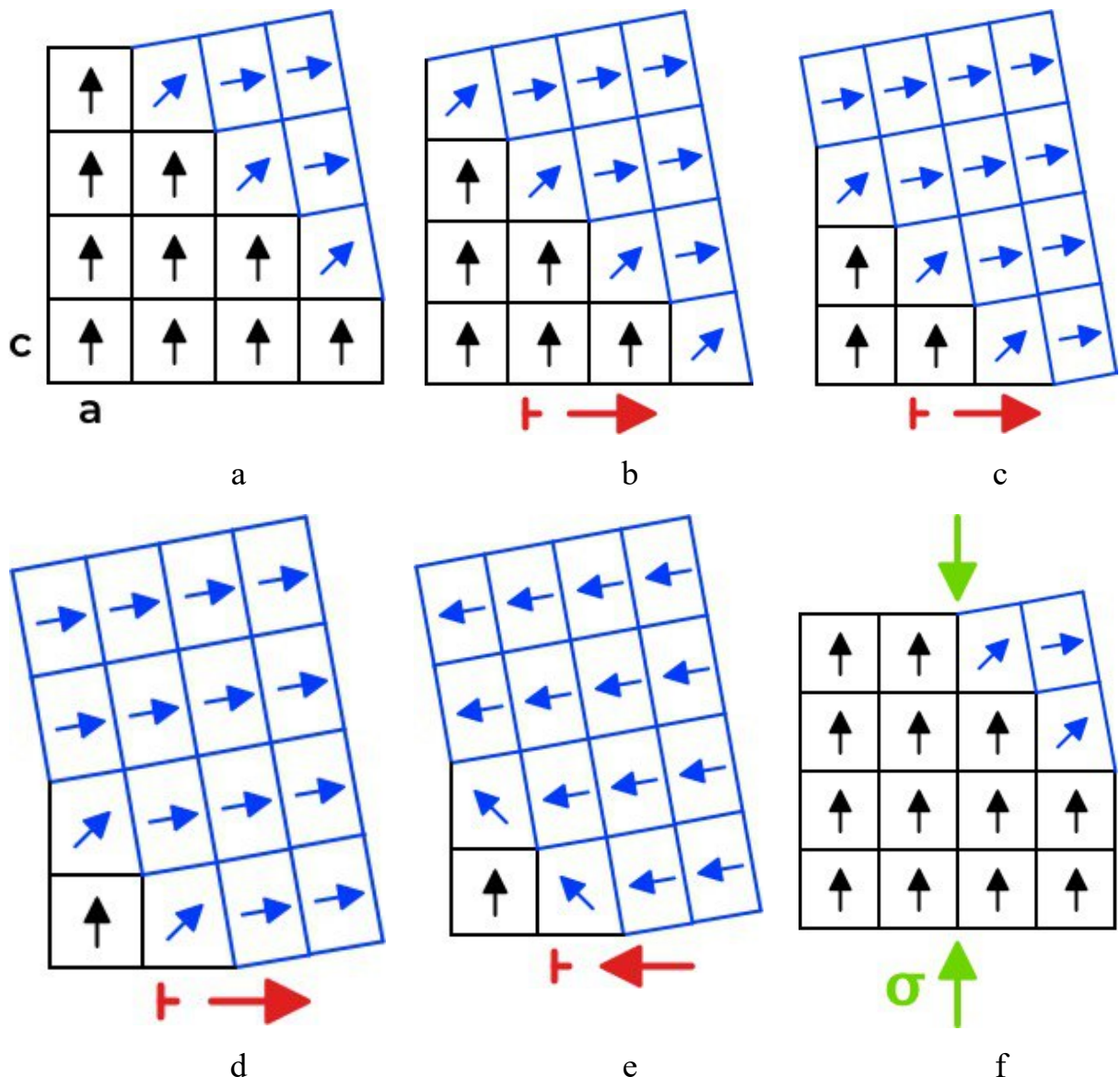


Рисунок 1.1 — Схематичне зображення ефекту магнітно-індукованої переорієнтації в сплаві з магнітним ефектом пам'яті форми. а) Два варіанти мартенситу розділені двійниковою межею. б-д) Зростання варіанту з легкою

віссю, орієнтованою паралельно зовнішньому полю, за рахунок переміщення двійникової межі. е) Повернення поля від d до e змінило лише напрямок намагнічування без необхідності переорієнтації варіанту. f) Стискаюче напруження вирівнює коротку вісь і може бути використане для відновлення початкового стану а

Макроскопічний спостережуваний рух двійникових меж не вимагає колективного переміщення всіх атомів по одній межі одночасно. Подібно до руху зміщення, елементарний крок руху двійникової межі може бути описаний рухом комбінації кроку та гвинтової дислокації, так званого "відключення" [19].

Для повернення до початкової орієнтації, магнітне поле повинно повернутися на 90° або може застосовуватися зовнішнє механічне напруження. Наприклад, у Ni-Mn-Ga легка вісь є найкоротшою віссю, тому для відновлення початкового стану може використовуватися стискаюче напруження, перпендикулярне напрямку магнітного поля. Інверсія полюса магнітного поля не впливає на орієнтацію зразка, оскільки це призводить лише до обертання вектора намагніченості на 180° , що не змінює кристалографічну орієнтацію осі легкої намагніченості. Вектор намагніченості (вирівняний магнітним полем) і кристалографічна вісь (вирівняна механічним напруженням) поєднані магнітокристалічною анізотропією. Таким чином, фактична орієнтація є результатом конкуренції між магнітним полем і механічним напруженням.

Передумовами ефекту магнітно-індукованої переорієнтації є відповідні властивості матеріалу, які залежать від складу та кристалічної структури. Температура мартенситу і Кюрі повинна бути вище температури, призначеної для застосування. Висока спонтанна поляризація призводить до кращого зв'язку з магнітним полем.

Застосування відповідних зовнішніх властивостей, таких як деформація та комутаційне поле, також сильно залежать від мікроструктури та текстури. Чи спостерігається ефект магнітно-індукованої переорієнтації, сильно

залежить від мікроструктури зразка. Перш за все, енергія, що надходить магнітним полем, повинна бути достатньою, щоб пластично деформувати матеріал. Таким чином, потрібні надзвичайно мобільні межі двійників, що призводять до поведінки, подібної до поведінки гуми. Насправді, це ключова перевага мартенситних монокристалів. Усі інші вимоги можуть бути виконані іншими матеріалами, наприклад, сильно магнітними матеріалами. Сама мартенситна трансформація, однак, не бере участі в ефекті магнітно-індукованої переорієнтації. Висока звичайна магнітострикція також не потрібна [20].

Кристалічна структура не змінюється під час ефекту магнітно-індукованої переорієнтації. Двійниковий граничний рух впливає лише на орієнтацію кристала (текстуру) локально. На відміну від сплавів з ефектом пам'яті термічно активованої форми, жодна фазова трансформація не відбувається, і, отже, ефект магнітно-індукованої переорієнтації може бути досягнутий відносно високими частотами до діапазону кГц [21]. В принципі ефект магнітно-індукованої переорієнтації можна використовувати в повному діапазоні температур магнітно-мартенситної фази. Однак рухомість двійникових меж може бути занадто низькою при дуже низьких температурах [22].

Розглянемо магнітно-індукований мартенсит.

Зовнішнє магнітне поле сприяє фазі, що має більш високу поляризацію, якщо фаза високої температури (аустеніт) і фаза низької температури (мартенсит) мають різні спонтанні поляризації. Отже, зовнішнє магнітне поле (крім температури) може бути використане для індукції фазової трансформації. Змінене рівняння Клаузіуса-Клапейрона описує вплив різниць поляризації та ентропії обох фаз на перетворення фазового зсуву магнітним полем.

При достатньому магнітному полі структура перетворюється на фазу, що має більш високу поляризацію. Еквівалент максимального напруження для

ефекту магнітно-індукованого мартенситу задається різницею параметрів решітки обох фаз.

Переважно фазові перетворення слід індукувати в низьких магнітних полях.

Метамагнітні матеріали, які виявляють ступінчасту зміну поляризації, вивчаються з метою збільшення поляризації. Це сприятливий показник порівняно з безперервним зниженням, отриманим у феромагнітних/ парамагнітних фазових переходах другого порядку. Слід відмітити, що матеріали зі зворотним перетворенням від низькотемпературної фази з невеликим магнітним моментом до високотемпературної фази з великим магнітним моментом мають різку, велику зміну поляризації.

Так звані магнітокалоричні матеріали також представляють інтерес для застосування в магнітному охолодженні. Однак, активація магнітно-індукованого мартенситу вимагає досягнення теплової рівноваги протягом дії одного циклу. Подібно до сплавів з термічним ефектом пам'яті форми, це може перешкоджати застосуванню ефекту магнітно-індукованого мартенситу на високих частотах.

Сплави з магнітним ефектом пам'яті форми знаходяться під інтенсивним дослідженням, завдяки їх досить незвичним фізичним властивостям та потенційним застосуванням.

Висновки до I-го розділу

Усі сплави з ефектом пам'яті форми мають дві дуже чіткі кристалічні структури. Яка фаза присутня, залежить від температури та величини напружень, що прикладаються до зразків із цих сплавів. Ці фази відомі як мартенсит, який існує при більш низьких температурах, і аустеніт - при більш високих температурах. Властивості сплавів з ефектом пам'яті форми залежать від того, яка кількість кожної кристалічної фази присутня.

Фактичний механізм ефекту пам'яті форми може бути описаний як оборотна, термопружна, фазова трансформація між аустенітною фазою та мартенситною фазою.

Сплави з магнітним ефектом пам'яті форми займають унікальне місце в класі розумних матеріалів. Завдяки їх використанню можна створювати пристрої, які працюють на частотах, недосяжних при використанні звичайних немагнітних сплавів з ефектом пам'яті форми.

Для сплавів з магнітним ефектом пам'яті форми характерні такі ефекти як магнітно-індукована переорієнтація та магнітно-індукований мартенсит.

Дослідження та аналіз властивостей сплавів з магнітним ефектом пам'яті форми продовжує бути актуальним і у теперішній час.

РОЗДІЛ II. ТОНКІ ПЛІВКИ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Тонкі плівки - це шари матеріалу, нанесеного на об'ємну підкладинку з метою надання йому властивостей, які не можуть бути легко досягнуті (або зовсім недосяжні) для масивного матеріалу.

В дуже тонких плівках поверхні плівки та підкладинки настільки близькі одна до одної, що вони можуть суттєво впливати на внутрішні фізичні властивості та процеси, що протікають у речовині. Зменшення відстані між поверхнями та взаємодія між речовинами плівки та підкладинки можуть призводити до виникнення абсолютно нових явищ. Зменшення одного з розмірів матеріалу до величини порядку лише декількох атомних шарів створює проміжну систему між макросистемами та молекулярними системами, забезпечуючи таким чином можливість дослідження мікрофізичної природи різних процесів.

Існує декілька причин, з яких тонкі плівки привернули увагу фізиків, і чому була створена ціла галузь фізики, присвячена тонким плівкам, і чому відповідні технологічні галузі мають розвиватися.

Неможливо конкретно відповісти на питання, якою є межа, в рамках якої плівки слід вважати «тонкими». Можна взагалі сказати, що межа визначається товщиною, при якій проявляються описані аномалії, але вона відрізняється для різних фізичних явищ. На практиці фізика та технологія тонких плівок мають справу з плівками розміром від десятих частин нанометра та декількох мікрометрів.

Найбільш помітні явища, пов'язані з тонкими плівками, - це оптичні, особливо інтерференційні кольори, які можуть спостерігатися, наприклад, на тонкій плівці нафти, що пролилася на воду або на мокрій бруківці. Ці явища привернули увагу фізиків ще в другій половині XVII століття, їх відкриття та пояснення пов'язані з іменами Бойл, Гук і Ньютон. Через двісті років оптику тонких плівок було вдосконалено за допомогою вимірювань Джаміна, Фізо, Квінке та теоретичних праць Друда. Інтерференція тонких плівок забезпечила

засоби для точного вимірювання товщини тонких плівок та знайшла застосування в оптиці та інших областях. Сьогодні широко відоме застосування антивідбивних фільтрів та різних декоративних покриттів з використанням інтерференційних кольорів.

Отримання тонких плівок методами вакуумного осадження, тобто методом катодного розпилення, та вакуумного випаровування, є ще одним підрозділом фізики і технології тонких плівок, який виник у середині XIX століття, але не зазнав істотного розвитку до порівняно недавніх часів.

До цього ж періоду належать роботи Джаміна та Магнуса щодо конденсації парів та газів на поверхні твердих речовин, які демонструють важливість адсорбованих плівок та зв'язок із хімічними поверхневими процесами, такими як каталіз, - а також роботою Фарадея та Юнга, які досліджували отримання тонких плівок хімічними та електрохімічними методами.

Дослідження поверхневого натягу рідин перейшло у дослідження мономолекулярних плівок органічних речовин на поверхні рідин; що є дуже важливим при дослідженні різних біохімічних та фізіологічних процесів. Крім того, дослідження поверхневих сил у тонких плівках органічних речовин важливо для вивчення механіки тертя. Тонкі поверхневі плівки на різних матеріалах, особливо на металах, як природних (наприклад, оксиди чи інші сполуки, отримані з субстрату) та штучно створені або депоновані, вже давно є предметом дослідження технологів, зацікавлених у проблемах корозії та захисту матеріалів.

З початку нинішнього століття активно вивчаються електричні властивості тонких плівок, від вимірювання провідності до дослідження надпровідності, а також емісії електронів з тонких плівок. За останні роки ці дослідження набули надзвичайно великих досягнень.

Бурхливий розвиток електроніки під час і після другої світової війни призвів до постійного зменшення габаритів електронного обладнання. Це було стимульовано дослідженням космосу з попитом на складне радіоелектронне

обладнання високої надійності, невеликих розмірів і ваги. Паралельно відбувся значний розвиток у галузі медичної електроніки. Ця галузь електроніки вимагає електронних приладів, які можна розмістити на поверхнях тіла тварини чи людини, або, якщо потрібно, імплантувати для вимірювання або стимулювання та контролю різних життєвих процесів.

Подальшим стимулом для розвитку мініатюризованого електронного обладнання стала розробка комп'ютерів, які, стаючи все складнішими, потребують максимальної надійності та найменших розмірів елементів.

Ця мініатюризація класичних електронних елементів (трубки, резистори, конденсатори) супроводжувалась використанням напівпровідникових елементів, наприклад, діодів або транзисторів на друкованій електропроводці. Подальшим кроком на шляху мікромініалізації стало введення мікромодулів, невеликих керамічних пластин, на яких пасивні елементи накладаються, переважно у вигляді тонких плівок (опорів і конденсаторів), з яких можна будувати функціональні одиниці в дуже компактній формі.

Освоєння технології виробництва активних напівпровідникових елементів, тобто транзисторів, виготовлених з монокристалів германію та кремнію, призвело до виробництва інтегральних мікросхем. Вони виробляються двома способами. У першому окремі компоненти виготовляються за загальною напівпровідниковою технологією, а потім вони з'єднуються між собою випарюванням. У другому всі компоненти виготовляються в кристалі і з'єднуються між собою матеріалом кристала з відповідно модифікованою провідністю. На поверхні кристала знаходяться лише вихід і вхід системи, який може бути двоступеневим підсилювачем, ланцюгом відкидання тощо.

Нові можливості мікромініатюризації були відкриті за допомогою використання тонких плівок не тільки для з'єднання окремих елементів, але й як самих елементів, як активних, так і пасивних. Ці елементи використовують той факт, що один з розмірів майже дорівнює нулю (з макроскопічної точки

зору), і що товщина елемента визначається лише товщиною підкладки, на яку наноситься тонка плівка.

На сьогоднішній день, незважаючи на ряд труднощів із відтворюваністю та стабільністю характеристик, проблема пасивних елементів була задовільно вирішена.

Швидкий розвиток технології тонких плівок та суворі вимоги щодо стабільності та відтворюваності в електронних застосуваннях стимулювали розвиток фундаментальних досліджень з фізики тонких плівок. Було зрозуміло, що вимоги галузі не можуть бути надійно задоволені, якщо знання основних законів формування тонких плівок є недостатнім, і якщо їх взаємозв'язок з різними фізичними параметрами процесів, що беруть участь у виробництві плівок, а також між їх механічними та електричними властивостями не досліджений.

Детальне дослідження структури тонких плівок та процесів, що беруть участь у їх утворенні, можливо з використанням електронної мікроскопії, дифракції електронів та рентгеноструктурного аналізу.

Електронна мікроскопія дозволяє не тільки вивчати морфологію плівок, але й спостерігати за процесом утворення плівки випаровуванням безпосередньо в полі перегляду. Дифракцію електронів через хвилеподібну природу електронів, що проходять через кристалічну решітку, виявили Девіссон і Гермер ще у 1927 р. Електронні хвилі послаблюють або підсилюють одна одну, залежно від напрямку поширення таким чином, що при попаданні електронів на екран або фотопластинку вони утворюють ряд світлих (чорних у випадку пластини) плям. З їх положення та інтенсивності можна виявити, чи є речовина аморфною, полікристалічною чи монокристалічною, та, якщо потрібно, яку решітку вона має та як ця решітка орієнтована. Особливим випадком дифракції є низькоенергетична дифракція електронів. Основа обох явищ однакова, різниця полягає лише в тому, що низько енергетичні електрони проникають лише на глибину декількох атомних шарів і тому дають інформацію лише про стан і структуру надзвичайно тонкого шару на поверхні

зразка і, відповідно, придатні для вивчення поверхневих процесів та властивостей.

Наступною умовою, яка зробила можливим значний розвиток як фізики тонких плівок, так і її застосування протягом останніх років минулого століття, став розвиток фізики та технології вакууму. Було виявлено, що для деяких цілей, особливо в фундаментальних дослідженнях і в ряді практичних застосувань, необхідно виготовляти тонкі плівки в надзвичайно чистих умовах, в яких можна утримувати поверхню речовини від адсорбції протягом досить тривалих періодів.

За допомогою цих та інших сучасних методів фізика тонких плівок досягла значного прогресу, а швидкість її розвитку прискорюється відповідно до загальної тенденції розвитку науки в нашому суспільстві.

У сучасний час в більшості випадків методи нанесення тонких плівок призначені для отримання шарів товщиною лише кілька десятків нанометрів. Але деякі новітні методи, такі як епітаксія молекулярного променя, метод Лангмюра-Блоджетта та осадження атомного шару, дозволяють одночасно осаджувати тонкі плівки лише з одним шаром молекул або атомів. Тонкі плівки надзвичайно важливі для безлічі областей, в яких потрібні покриття товщиною лише кілька мікронів.

Зазвичай тонкі плівки класифікують за наступними ознаками: товщина, агрегатний стан, структура, спосіб отримання плівки тощо. Товщина є основною властивістю тонких плівок і тісно пов'язана з іншими властивостями тонкої плівки.

Тонкі плівки мають цілий спектр властивостей, на основі яких використовуються різні типи плівок у різних сферах. Наприклад, оптичні тонкі плівки використовуються для створення світловідбиваючих або антивідбивних покриттів, сонячних батарей, дисплеїв, хвилеводів, масивів фотодетектора та дисків пам'яті; електричні або електронні тонкі плівки - для виготовлення ізоляторів або провідників, напівпровідникових пристроїв, інтегральних мікросхем, сонячних батарей та фотоприймачів; тонкі хімічні

плівки - для протистояння легуванню, дифузії, окисненню чи корозії, а також в датчиках для газу та рідин; термічні тонкі плівки - для створення бар'єрних шарів і тепловідводів.

Таким чином, тема дослідження фізики та технології тонких плівок є та буде завжди актуальною.

Розглянемо сучасний метод, за допомогою якого можна побачити структуру поверхні тонкої плівки в тривимірному просторі. Цей метод називається атомна силова мікроскопія (АТМ). Блок-схема АТМ представлена на рис. 2.1.

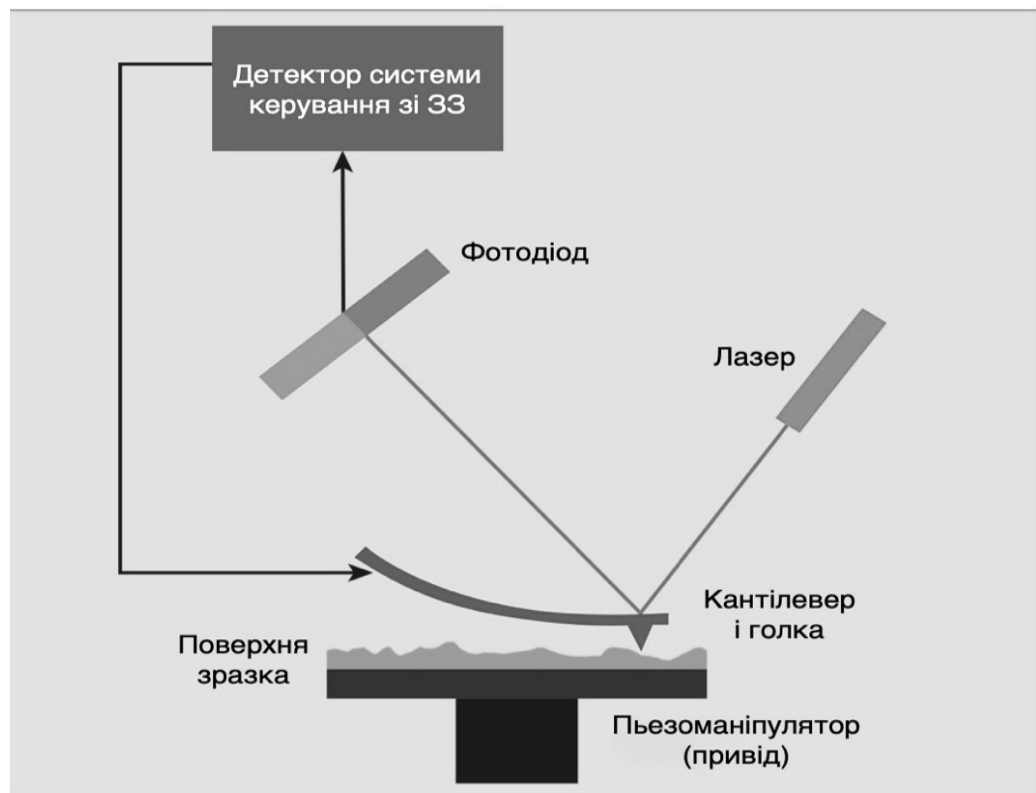


Рисунок 2.1 — Блок-схема АСМ

Атомна силова мікроскопія (АТМ) - це метод, за допомогою якого можна побачити форму поверхні в тривимірному просторі до нанометрового розміру [23, 24]. За допомогою АТМ можна зобразити всі матеріали - тверді або м'які, синтетичні чи природні, незалежно від непрозорості чи провідності. Зразок може знаходитися у повітрі або рідких середовищах, а в деяких випадках і у вакуумі. Інформація про морфологію поверхні не досягається

звичайним способом, тобто за допомогою прямолінійного огляду, віддзеркалень чи тіней. В кожній точці, або пікселі, в двовимірному масиві над поверхнею вимірюється висота поверхні за допомогою силового зонда. Таким чином, можна сказати, що атомна силова мікроскопія - це «сліпа мікроскопія», яка по суті використовує дотик для зображення поверхні, на відміну від світлових або електронних мікроскопів. Силовий зонд може переміщатися над нерухомим зразком або залишатися нерухомим, коли зразок переміщується під зондом.

Зважаючи на те, що зображення побудовано з чисел, що відповідають висотам, можна також виміряти відстані між вершинами, обчислити стандартні відхилення висоти, скласти розподіл висот або схилів, проаналізувати поверхню за допомогою Фур'є - аналізу для виявлення періодичних компонентів (брижі чи решітки) або домінуючих масштабів довжини. Ці топографічні показники можуть відповідати технологічним характеристикам або біологічним функціям, будь то в мікроелектроніці (наприклад, шорсткість шарів або розміру зерен в процесі осадження), трибології (наприклад, тертя і зношування на зчитувальних голівках з жорсткого диска), полімерно-лікарських покриттях (наприклад, площа контурної поверхні, що впливає на швидкість вивільнення лікарського засобу), медичні пристрої всередині тіл (наприклад, форма поверхні, що контактують з клітинами, тканинами), клітинні мембрани та поверхневі компоненти (наприклад, фосфоліпідний двошаровий, білкові рецептори) та багато іншого.

Як саме атомна силова мікроскопія визначає локальну висоту поверхні? Доторкнувшись до поверхні гострим предметом, вимірюючи вертикальне або "Z" зміщення, необхідне для цього. Цей "дотик" може бути дуже тонким. Причому висоти вимірюються побічно. У більшості конструкцій АТМ гострий зонд, прикріплений до гнучкого мікрокантілевера (мікроскопічної дошки), яка згинається під дією сили. Мікрокантілевер, зігнутий вгору або вниз, - це стиснена або розтягнута пружина. Згинання зазвичай вимірюють, відбиваючи

лазерний промінь від мікрокантилевера на розщеплений фотодіод (горизонтальний «край ножа»), вихід якого вимірює положення лазерної плями. Вертикальний рух зонда, у свою чергу, визначається кількісно від цього вигину мікрокантилевера. Бічні сили, які обертають зонд, викликаючи скручування мікрокантилевера, можна вимірювати за допомогою горизонтального руху лазерної плями (у вертикальному «краю ножа»).

Також розглянемо рентгеноструктурний аналіз (РА), який використовується для дослідження структури об'єктів різних видів, в тому числі й тонких плівок.

За допомогою РА можна ідентифікувати кристалічні речовини (фази речовини), визначати розмір частинок та ступінь деформації кристалічної структури нанокристалів досліджуваної речовини.

Рентгенограмою називають зареєстроване на світлочутливому матеріалі зображення об'єкта, яке виникає при взаємодії рентгенівських променів з речовиною. При висвітленні об'єкта рентгенівськими променями може відбуватися відбиття, поглинання або дифракція рентгенівських променів, а просторовий розподіл їх інтенсивності після взаємодії й фіксується на рентгенограмі (рис. 2.2).

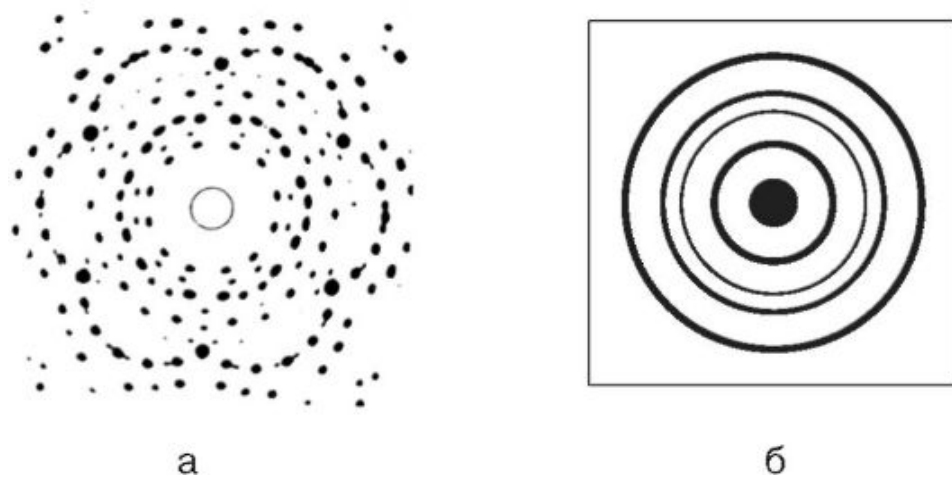


Рисунок 2.2 — Рентгенограма для монокристала (а), рентгенограма для полікристала (б)

Основою рентгеноструктурного аналізу є явище дифракції рентгенівських променів на кристалічній решітці. Проведення рентгеноструктурного аналізу здійснюється за допомогою рентгенівського дифрактометра або рентгенівської камери та дозволяє отримати швидкі та досить точні результати.

Рентгенівські камери (РК) використовують для вивчення або контролю атомної структури зразка шляхом реєстрації на фотоплівці картини, що виникає при дифракції рентгенівських променів на досліджуваному зразку. РК потрібні для забезпечення умов дифракції рентгенівських променів (умова Брега-Вульфа) та отримання рентгенограм. Приклади рентгенівських камер представлені на рис. 2.3 та рис. 2.4.

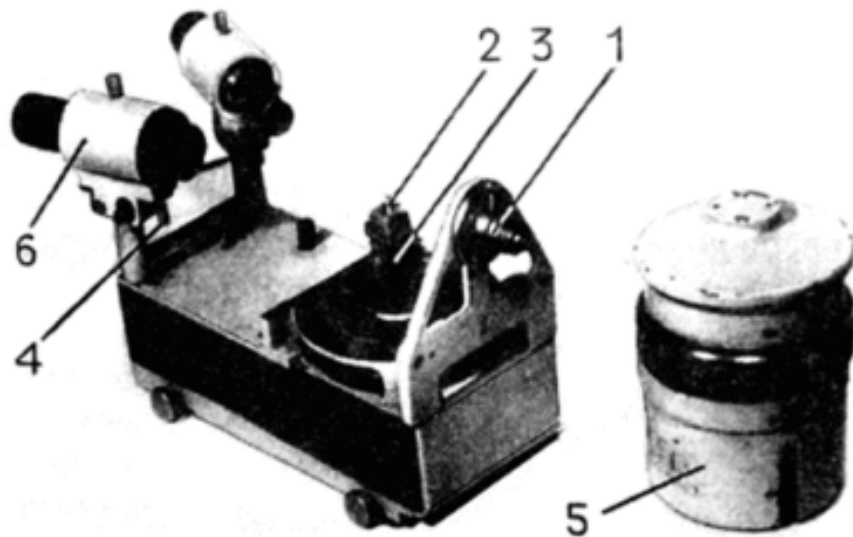


Рисунок 2.3 — Рентгенівська камера РКВ-86: 1 - коліматор; 2 - кристал; 3 - гоніометричний головка; 4 - мотор і редуктор обертання кристала; 5 - циліндрична касета; 6 - оптичний пристрій

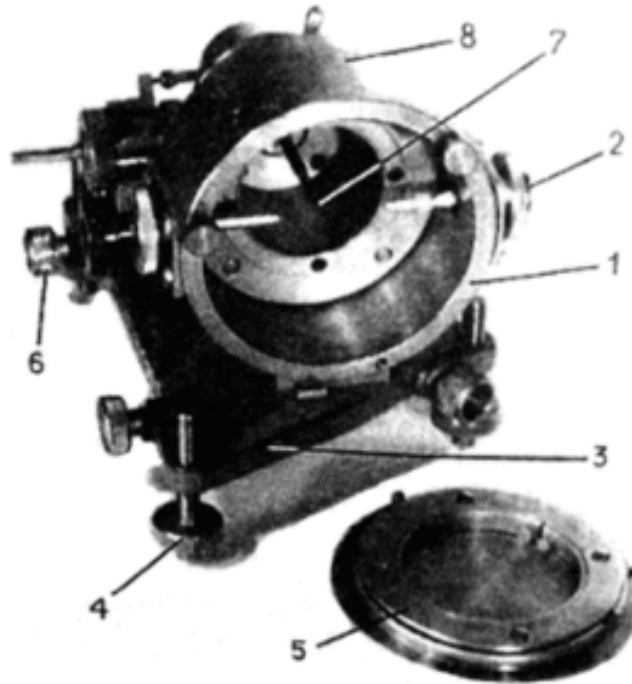


Рисунок 2.4 — Рентгенівська камера РКД (камера Дебая): 1 - корпус; 2 - коліматор; 3 - основа; 4 - регулюючі гвинти; 5 - кришка камери; 6 - тубус; 7 - пластина для закріплення зразка; 8 - котирувальний пристрій

Рентгенівський дифрактометр використовується для вимірювання інтенсивності та напрямку рентгенівського випромінювання, дифрагованого на кристалічному об'єкті. За допомогою рентгенівського дифрактометра можна: проводити фазовий аналіз полікристалічних зразків; визначати орієнтування монокристалічних блоків; досліджувати текстури; отримувати повний набір інтенсивностей відображень від монокристала; досліджувати структуру багатьох речовин при різних зовнішніх умовах тощо. Приклад рентгенівського дифрактометра представлений на рис. 2.5.

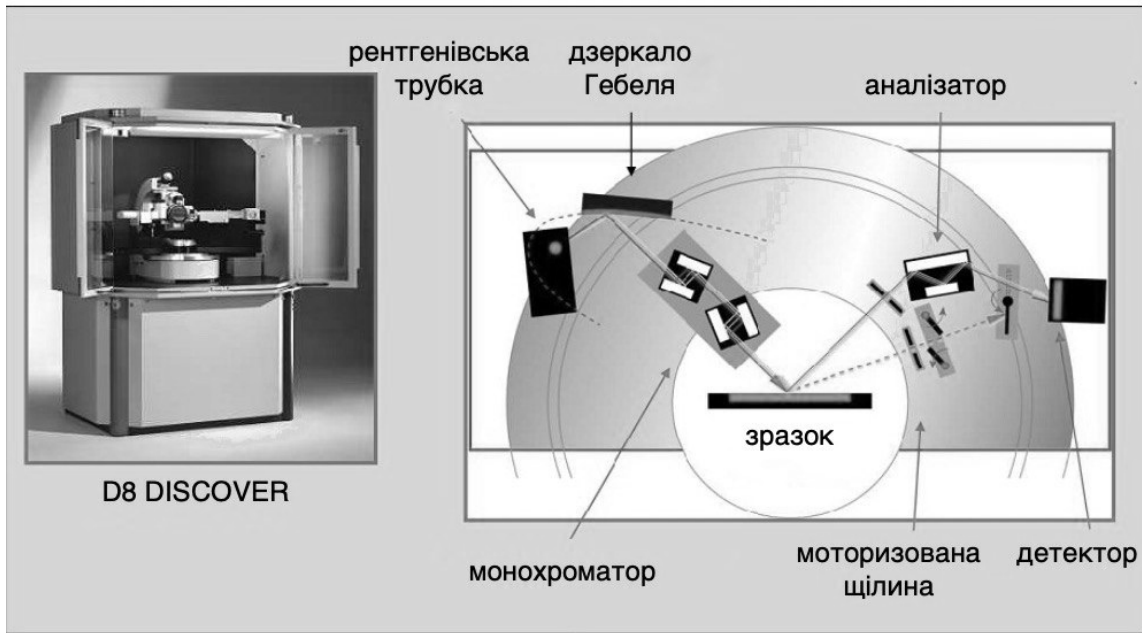


Рисунок 2.5 — Дифрактометр D8 DISCOVER(XRD) та схематичне зображення геометрії зйомки зразка

Основним методом рентгеноструктурного аналізу вважається метод Дебая-Шеррера, при якому на полікристалічний зразок направляють монохроматичний пучок рентгенівських променів. В результаті інтерференції променів, відбитих різними кристалами чи кристалічними поверхнями досліджуваної речовини, утворюються конуси, які дають на фотоплівці систему дифракційних максимумів різної інтенсивності. Потім, розрахувавши отриману таким шляхом рентгенограму, отримують інформацію про міжплощинні відстані в кристалі. Значення міжплощинних відстаней для кожної речовини є строго індивідуальним, тому рентгенограма однозначно характеризує досліджувану речовину.

Рентгеноструктурний аналіз має безліч переваг, серед яких можна відзначити: високу точність методу; можливість досліджувати структуру речовини без руйнування зразка; а також те, що метод є прямим, тобто дозволяє безпосередньо отримувати дані про структуру речовини.

Далі розглянемо техніку феромагнітного резонансу, за допомогою якої можна провести тривимірний аналіз зразків та визначати динамічні властивості магнітних матеріалів.

До основних типів резонансу відносяться: ядерно-магнітний резонанс, ядерний квадрупольний резонанс, електронний парамагнітний / спіновий резонанс, резонанс спінової хвилі, феромагнітний резонанс, антиферомагнітний резонанс і спіновий резонанс електронів. Феромагнітний резонанс - це аналог електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та ядерно-магнітного резонансу (ЯМР).

Феромагнетики відрізняються від парамагнетиків тим, що мають власну спонтанну намагніченість, а при низьких температурах спіни магнітних іонів орієнтовані паралельно в одному напрямку.

Феромагнітний резонанс відрізняється від електронного парамагнітного резонансу тим, що у феромагнетику повний сумарний для всіх магнітних іонів магнітний момент зазнає прецесії навколо зовнішнього магнітного поля. При цьому енергія зовнішнього магнітного поля, прикладеного перпендикулярно до поверхні зразка, буде суттєво поглинатися у випадку, коли його власна частота буде дорівнювати частоті прецесії. Даний ефект можна розглядати, використовуючи знання про квантування макроскопічного вектора повного спіну S феромагнетику у постійному магнітному полі, враховуючи, що відстані між енергетичними рівнями системи є відповідними до зееманівських частот. В області низьких температур у ФМР квантові ефекти проявляються і в макроскопічному масштабі.

Оскільки звичайним феромагнетикам притаманна велика спонтанна намагніченість, то магнітне резонансне поглинання в них не дуже велике. При цьому магнітне резонансне поглинання є пропорційним магнітній сприйнятливості. У феромагнетиках існують сильні внутрішні поля магнітної анізотропії, спричинені обмінною взаємодією між електронами. Також існує анізотропія, яка пов'язана з формою зразка, оскільки власне магнітне поле зразка феромагнетику є порівняним за величиною зі зовнішнім полем.

До основних особливостей феромагнітного резонансу можна віднести:

- поперечні компоненти магнітної сприйнятливості дуже великі;
- велике значення форми зразка;

- спектр резонансу залежить від розмагнічуючих факторів;
- лінії феромагнітного резонансу можуть ставати більш вузькими завдяки сильній обмінній взаємодії між електронами, яка подавляє взаємодію спінів з коливаннями кристалічної ґратки;
- ефекти насичення спостерігаються при відносно низьких рівнях зовнішнього ЕМП;
- система спінів феромагнетика досить стійка.

Феромагнітний резонанс можна виміряти за допомогою наступних підходів: 1) система на основі резонатора, де зразок поміщається всередину резонатора порожнину і опромінюється мікрохвильовим випромінюванням з фіксованою частотою, в той час як прикладене постійне магнітне поле сканується через резонансний стан; 2) електричні вимірювання на основі смугових ліній та компланарних хвилеводів. Приклад схеми установки для вивчення феромагнітного резонансу представлений на рис. 2.6.

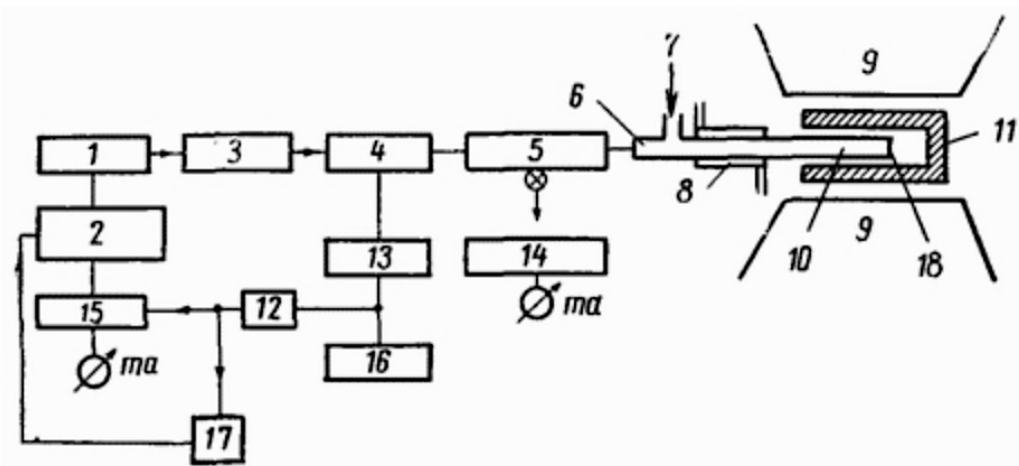


Рисунок 2.6 — Блок-схема установки для вивчення феромагнітного резонансу: 1 – клістрон; 2 – генератор прямокутних коливань; 3 – калібрований атенюатор; 4 – спрямований розгалужувач; 5 – індикатор стоячої хвилі; 6 – слюдяне вікно, 7 – трубка, з'єднана з насосом; 8 – охолоджуюча водяна сорочка; 9 – полюсні наконечники електромагніта; 10 - резонансна порожнина; 11 – піч; 12 – кристалічний детектор; 13 – атенюатор; 14 – вузькосмуговий підсилювач; 15 – синхронізований

підсилювач; 16 – спектральний аналізатор; 17 – катодний осцилограф; 18 – досліджуваний зразок

Нехай зразок з кубічною структурою з головними осями вздовж x, y, z та розмагнічуючими факторами N_x, N_y, N_z . Компоненти внутрішнього магнітного поля \bar{B}^i пов'язані зі зовнішнім \bar{B}^0 .

$$\begin{aligned} B_x^i &= B_x^0 - N_x \cdot M_x; \\ B_y^i &= B_y^0 - N_y \cdot M_y; \\ B_z^i &= B_z^0 - N_z \cdot M_z, \end{aligned} \quad (2.1)$$

де B^0 – індукція зовнішнього МП.

Поле Лоренца $4\pi\bar{M}/3$ та обмінне поле $\lambda \cdot \bar{M}$ не впливають на обертальний момент, $\bar{B}_{\text{лок}} = \bar{B} + 4\pi\bar{M}/3\mu_0$, так як їх векторний добуток з \bar{M} дорівнює нулю. Рівняння руху для намагніченості

$$\dot{\bar{M}} = \gamma \cdot \bar{M} \times \bar{B}^i, \quad (2.2)$$

де γ – гіромагнітне відношення, $\gamma = -\frac{g \cdot M_B}{h}$. Враховуючи зв'язок намагніченості з механічним моментом $\bar{M} = \gamma \cdot h \cdot \bar{I}$, отримаємо рівняння

$$h \cdot \frac{d\bar{I}}{dt} = \bar{M} \times \bar{B}^i. \quad (2.3)$$

Вважаючи, що $\bar{B}^0 = B_0 z'$, де B_0 – амплітудне значення, z' - одиничний вектор вздовж осі z , рівняння (2.2) буде виглядати наступним чином:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma (M_y \cdot B_z^i - M_z \cdot B_y^i) = \gamma [M_y(B_0 - N_z \cdot M) - M(-N_y \cdot M_y)] = \\ &= \gamma [B_0 + (N_y - N_z) M] \cdot M_y \end{aligned} \quad (2.4)$$

Нехай $M_z = M$ та $dM_z/dt = 0$.

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma [M(-N_x M_x) - M_x(B_0 - N_z \cdot M)] =$$

$$= - [B_0 + (N_x - N_z) \cdot M] M_x \quad (2.5)$$

Вважаючи $M \sim \exp(i \cdot \omega \cdot t)$, можна записати:

$$\begin{vmatrix} i\omega & \gamma[B_0 + (N_y - N_z) \cdot M] \\ -\gamma[B_0 + (N_x - N_z) \cdot M] & i\omega \end{vmatrix} = 0. \quad (2.6)$$

Отже,

$$\omega_0^2 = \gamma^2 [B_0 + (N_y - N_z) \cdot \mu_0 M] \cdot [B_0 + (N_x - N_z) \cdot \mu_0 M], \quad (2.7)$$

де $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{Гн/м}$, ω_0 —частота однорідної моди.

Розглядаючи зразок у формі тонкої пластини при $B_0 \perp$ до її площини, а $N_x = N_y = 0$, $N_z = 1$, можна записати наступне рівняння:

$$\omega_0 = \gamma (B_0 - \mu_0 M) \quad (2.8)$$

У випадку, коли поле \vec{B}_0 та осі x і z лежать у площині пластини, то $N_x = N_z = 0$, $N_y = 4\pi$,

$$\omega_0 = \gamma [B_0(B_0 + \mu_0 M)]^{1/2}. \quad (2.9)$$

Формули (2.8) і (2.9) демонструють, що в разі несферичного зразка феромагнетика спектр феромагнітного резонансу має анізотропію, яка пов'язана з формою зразка. За допомогою цих виразів можна визначити намагніченість феромагнетика. Вимірювання феромагнітного резонансу можуть відбуватися при паралельній ($B_{0\text{пар}}$) та перпендикулярній ($B_{0\text{пер}}$) до МП орієнтації феромагнетика. Запишемо відповідне рівняння для намагніченості:

$$M = \frac{B_{0\text{пар}} + 2 B_{0\text{пер}} \pm \sqrt{B_{0\text{пар}}(5B_{0\text{пар}} + 4B_{0\text{пер}})}}{2\mu_0} \quad (2.10)$$

Висновки до II-го розділу

Тонкі плівки - це шари матеріалу, нанесеного на об'ємну підкладку з метою надання йому властивостей, які не можуть бути легко досягнуті (або зовсім недосяжні) для масивного матеріалу.

В дуже тонких плівках поверхні плівки та підкладинки настільки близькі одна до одної, що вони можуть суттєво впливати на внутрішні фізичні властивості та процеси, що протікають у речовині. Зменшення відстані між поверхнями та взаємодія між речовинами плівки та підкладинки можуть призводити до виникнення абсолютно нових явищ. Зменшення одного з розмірів матеріалу до величини порядку лише декількох атомних шарів створює проміжну систему між макросистемами та молекулярними системами, забезпечуючи таким чином можливість дослідження мікрофізичної природи різних процесів.

Швидкий розвиток технології тонких плівок та суворі вимоги щодо стабільності та відтворюваності в електронних застосуваннях стимулювали розвиток фундаментальних досліджень з фізики тонких плівок. Було зрозуміло, що вимоги галузі не можуть бути надійно задоволені, якщо знання основних законів формування тонких плівок є недостатнім, і якщо їх взаємозв'язок з різними фізичними параметрами процесів, що беруть участь у виробництві плівок, а також між їх механічними та електричними властивостями не досліджений.

Детальне дослідження структури тонких плівок та процесів, що беруть участь у їх утворенні, можливо з використанням електронної мікроскопії, дифракції електронів та рентгеноструктурного аналізу.

РОЗДІЛ III. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК

Методи отримання тонкої плівки визначають практично всі її властивості, а також можуть бути використані для зміни існуючих властивостей. Комбінація різних методів може бути використана для формування гібридного процесу осадження тонкої плівки.

Основними підмножинами методів осадження є фізичне осадження пари (PVD) та хімічне осадження пари (CVD). Відмінна особливість між PVD і CVD полягає в парі. У PVD пара складається з атомів та молекул, які просто конденсуються на підкладці, а при CVD пара піддається хімічній реакції на підкладці, що призводить до появи тонкої плівки.

3.1. Фізичні методи отримання тонких плівок

Фізичне осадження пари (PVD) - це загальний термін, що використовується для кількісної оцінки процесів осадження тонкої плівки, які потребують конденсації випареного твердого матеріалу поверх поверхні твердого матеріалу в умовах часткового вакууму [25, 26]. PVD - це процес атомістичного осадження, при якому відбувається фізичний розряд атомів або молекул і конденсація та зародження цих атомів на субстрат через вакуумне, газоподібне або плазмове середовище низького тиску. Плазма або іони зазвичай є складовими парової фази. Іноді реактивний газ може надходити до пари під час процесу осадження. Цей процес називають реактивним осадженням. Атоми або молекули переміщуються у вигляді пари за допомогою вакууму, газоподібного середовища або плазми низького тиску на поверхню субстрату для того, щоб відбулася конденсація (рис. 3.1). Зазвичай процеси PVD застосовуються для осадження тонких плівок товщиною від декількох нанометрів до тисячної нанометрів. Вони також можуть бути застосовані для багаточарового нанесення покриттів [27].

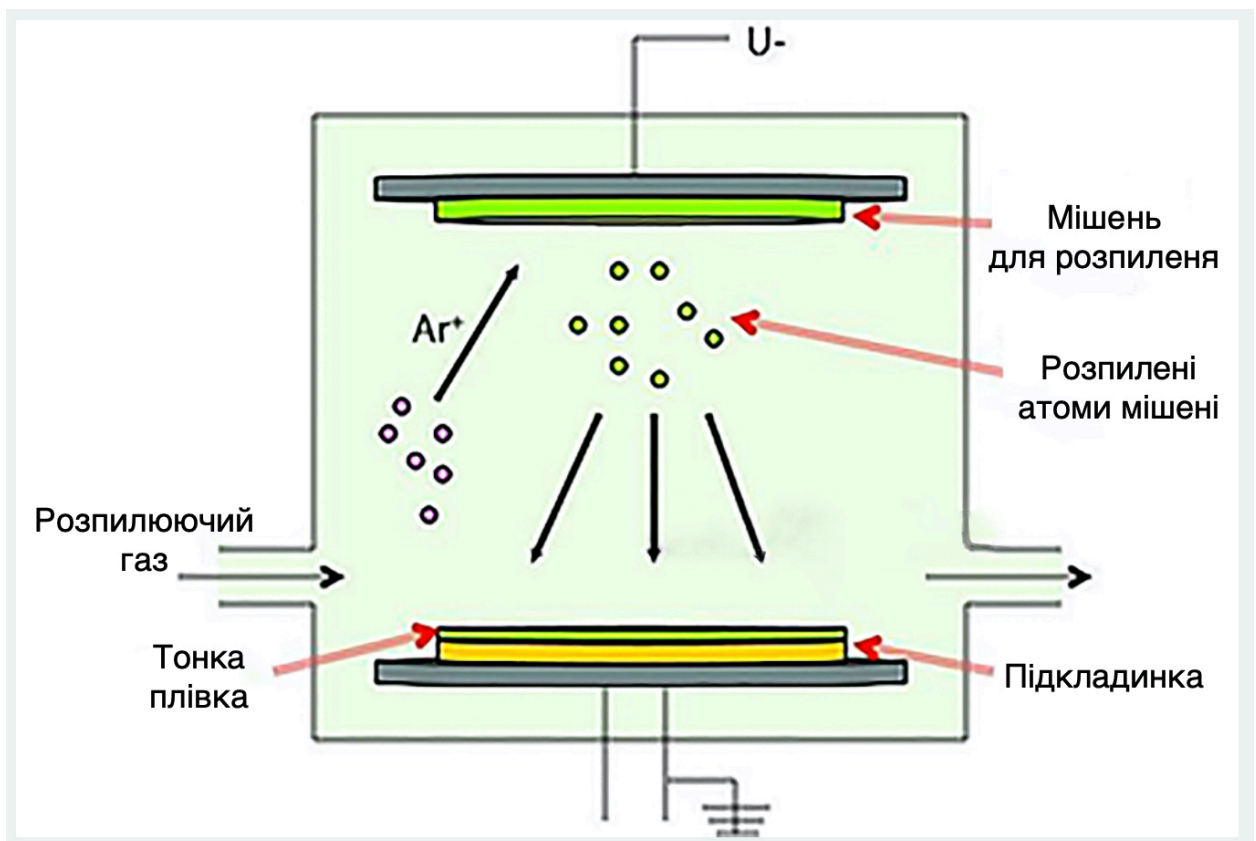


Рисунок 3.1 — Метод фізичного осадження пари (PVD)

Кожен процес PVD проходить декілька базових кроків (рис 3.2) [28, 29]:

- Створення парофазних видів. Це вимагає конверсії матеріалів для осадження з твердого стану у парову фазу шляхом випаровування, розпилення або іонного обстрілу.
- Пересування або транспортування атомів (або молекул) від джерела до підкладки. Викинуті атоми або молекули з мішені будуть транспортуватися через умови молекулярного потоку та процеси термічного розсіювання. Крім того, якщо парціальний тиск парів металів або газів у стані пари досить високий, щоб деякі з цих видів були іонізовані, під час руху до підкладки відбудеться велика кількість зіткнень у фазі пари.
- Наростання плівки на поверхні підкладки. Переміщений атом або молекула почне розширюватися навколо субстрату і зростати через низку процесів. Початкове зростання плівки визначає типи формування інтерфейсу між субстратом та атомом чи молекулою. Склад і мікроструктура тонкої плівки можуть бути змінені бомбардуванням зростаючої плівки іонами з

парової фази, що призводить до розпилення, повторної конденсації та зародження атомів плівки й посилення руху поверхні атомів навколо поверхні плівки.

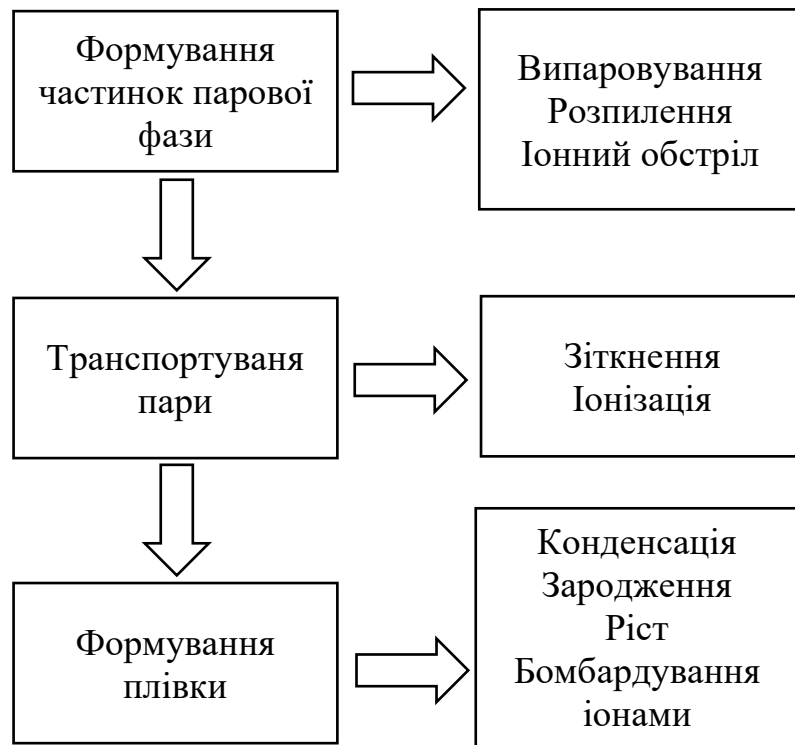


Рисунок 3.2 — Етапи фізичного осадження пари (PVD)

До основних процесів PVD відносяться: вакуумне або термічне випаровування, іонне покриття та розпилення. Під час процесу випаровування тепловий ефект спричиняє викидання атомів з джерела, тоді як при іонному покритті плівка, що зростає, піддається одночасному бомбардуванню іонами. Під час розпилення атоми викидаються з поверхні твердої мішені під дією газоподібних іонів та потім осідають на поверхні субстрату.

Термічне (або вакуумне) випаровування - це старий процес осадження, який використовується для утворення та зростання тонкої плівки на поверхні твердих матеріалів. Цей процес все ще вигідний у сучасних умовах та широко застосовується в лабораторіях та різних галузях для осадження тонкої плівки. Нижче наведені основні послідовні етапи термічного або вакуумного випаровування:

- Пар створюється при дуже високій температурі шляхом сублімування або кипіння,
- Пар з цільового матеріалу переміщується до субстрату через вакуум,
- Конденсація пари відбувається з утворенням твердої тонкої плівки на поверхні підкладки, а подальша повторюваність циклів осадження призводить до росту та зародження тонкої плівки.

Під час процесу термічного випаровування цільовий матеріал, що випаровується з джерел теплового процесу, потрапляє до матеріалу підкладки з мінімальними перешкодами. Процес часто здійснюється при високому вакуумному тиску. Потік пари створюється нагріванням поверхні вихідного матеріалу до достатньо підвищеної температури у вакуумі. Вакуумне середовище створює безпечну зону для зменшення газоподібних забруднень у процесі осадження до прийняттого та мінімального рівня та дозволяє випареним атомам зазнавати по суті без колізійного переходу від джерела до субстрату. Швидкість теплового випаровування може бути дуже високою порівняно з іншими процесами PVD [30, 31]. Схема установки для термічного випаровування у вакуумі представлена на рис. 3.3.

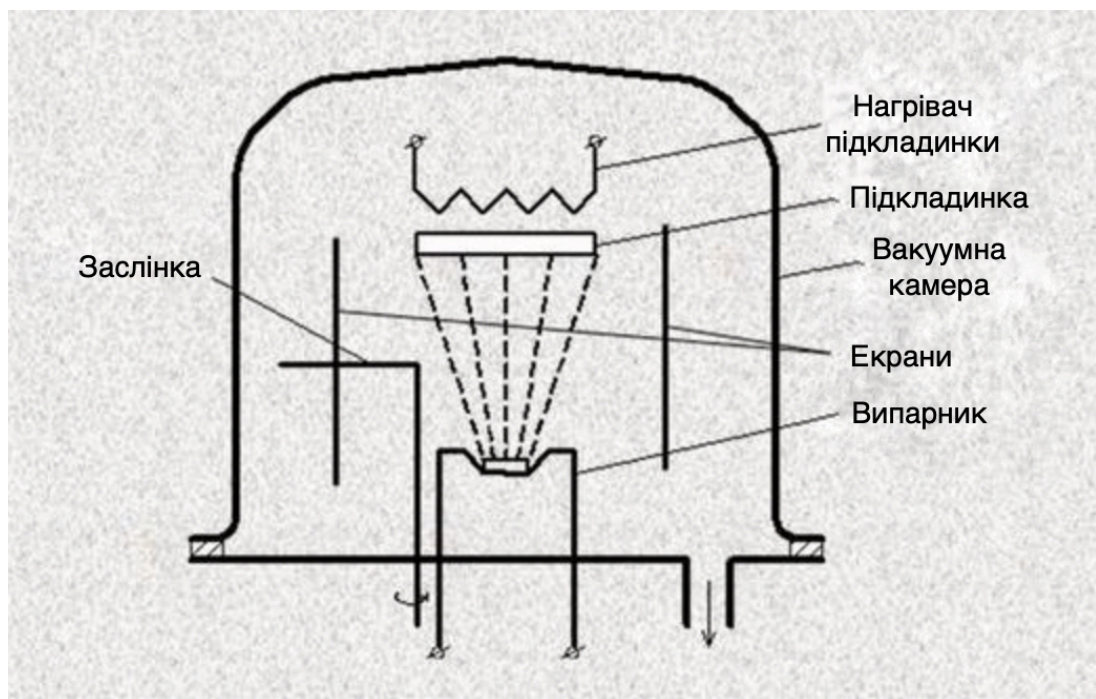


Рисунок 3.3 — Схема установки для термічного випаровування у вакуумі

Процес випаровування виконується з використанням різних конфігурацій. Це епітаксія молекулярного пучка, реактивне випаровування та активація реактивного випаровування. Епітаксія молекулярного пучка (МВЕ) була відкрита Дж. Р. Артуром та Альфредом Чо близько 1960 року. МВЕ використовується для вирощування епітаксії за рахунок активної взаємодії окремих або численних атомних, або молекулярних променів на поверхні нагрітого кристалічного матеріалу підкладки. Випаровування відбувається у надвисокому вакуумі для осадження контрольованого складу рівномірної товщини тонкої плівки. Цей процес застосовано у виробництві напівпровідникових пристроїв, таких як телефон і транзисторні провідники. Реактивне випаровування передбачає випаровування атомів металу з цільового матеріалу в камері з наявністю реактивного газу при парціальному тиску. Під час процесу випаровування атоми хімічно реагують з газом, утворюючи складну тонку плівку на поверхні субстрату. Інший варіант техніки випаровування - активоване реактивне випаровування (ARE). ARE відбувається шляхом випаровування атома з поверхні цільового матеріалу у присутності плазми та реакцією на це реактивним газом всередині камери з утворенням сполук з більшою швидкістю осадження та покращеною властивістю адгезії. Плазма покращує: швидкість реакції між мішенню та підкладкою, іонізацію обох покриттів металів і атомів газу у паровій фазі, конверсію нейтральних атомів в іони або енергетичні нейтралі, таким чином збільшуючи ймовірність реакції та швидкість осадження сполук.

Розпилення є визначною процедурою серед процесів PVD та в багатьох випадках перевершує інші процеси з більшою функціональністю та продуктивністю. Це нетермічний процес випаровування, при якому окремий атом виривається з поверхні через каскади атомного зіткнення за допомогою відповідних високоенергетичних бомбардувань іонами. На відміну від

випаровування, створюється не тепловий, а іонний вплив. Під час процесу розпилення атоми вириюються з поверхні цільового матеріалу шляхом передачі стійкого імпульсу від енергетичної частинки, що бомбардує. Як правило, використовується газоподібний іон, прискорений з плазми. Осадження розпилення може бути досягнуто у вакуумі при плазмі низького тиску (менше 0,67 Па), де розпилені частинки знаходяться прямо в полі зору; або при більш високому плазмовому тиску (від 0,67 до 4 Па), де енергетичні частинки розпилюються або відбиваються від мішені розпилення та піддаються термічному зіткненню газової фази до того, як вони досягнуть поверхні підкладки.

Осадження розпилення стало загальною назвою для різних процесів розпилення. Ці процеси називаються, виходячи з їх джерела та спрямованості процесу. До типів розпилення відносяться: діодне розпилення (катодне або радіочастотне), реактивне розпилення, зсувне розпилення, магнетронне розпилення та іонно-променеве розпилення [32, 33].

У техніці осадження розпилення використовуються різні джерела живлення, а робочий тиск змінюється залежно від конфігурації потужності. У катодному розпиленні використовують пару плоских електродів (їх називають холодним катодом і анодом). Цільовий матеріал, що підлягає нанесенню, розміщується на катоді, а підкладка розміщується на аноді. Робочий газ всередині камери осадження зазвичай є аргоновим газом за рахунок більшої маси порівняно з неоном та гелієм, оскільки більша маса корелює з більш енергійним зіткненням із цільовим матеріалом та меншими витратами в порівнянні з ксеноном і криптоном. Напруга подається між катодом (цільовим матеріалом) і анодом (підкладкою) для підтримання розряду. Газоподібні іони, отримані в результаті стійких розрядів, прискорюються до цільового матеріалу, та відбувається розпилення, що призводить до осадження тонкої плівки на поверхні матеріалу підкладки.

Радіочастотне розпилення - ще один варіант розпилення, який передбачає чергування електричного потенціалу струму у вакуумному

середовищі на радіочастотах, щоб уникнути накопичення заряду на певних типах розпилювальних цільових матеріалів. У радіочастотному розпиленні катод (мішень), який повинен стати покриттям тонкої плівки, та анод з'єднані послідовно з блокуючим конденсатором між ними. Конденсатор є частиною мережі, яка забезпечує передачу потужності від джерела до плазмового розряду. Катод бомбардується під високою напругою у вакуумній камері, що призводить до того, що іони з великою енергією розпилюють атоми у вигляді тонкої плівки, яка покриває підкладку з фіксованою частотою. Конденсатор посилює оптимізацію передачі енергії для цільового матеріалу до генерованої плазми. Радіочастотне розпилення пропонує численні переваги, такі як можливість осадження ізоляційних матеріалів, здатність витримувати плазму при низькому тиску, дифузія РЧ-плазми по всій камері, можливість очищати цільові матеріали від нарощування заряду після кожного циклу для зменшення ефекту дуги [34–35].

Реактивне осадження розпилення використовується для створення тонкої плівки. Під час розпилення в камеру осадження вводять реакційноздатний газ, такий як азот або кисень, і газ реагує з цільовим матеріалом, щоб утворити тонку плівку на поверхні підкладки. Цей процес називають реактивним розпиленням. Збільшення реакційноздатного газу змушує верхній шар цільового матеріалу перетворюватися з однофазної на складну фазу, що часто призводить до зміни таких властивостей, як електропровідність, наприклад, електропровідні поверхні стають непровідними, та навпаки. Можна комбінувати інертний газ, який зазвичай використовується для цього процесу, з іонізованим неінертним газом (реактивний газ) або вводити в камеру лише іонізований неінертний газ. Відсоток реактивного газу, що вводиться в камеру, можна контролювати для отримання специфічного стехіометричного співвідношення сполуки.

Під час процесу розпилення вторинні електрони зазвичай випромінюються з цільової поверхні в результаті іонного обстрілу, а магнетронне розпилення використовує магнітне поле для обмеження руху

вторинного електрона до сусіднього матеріалу-мішені. Конфігурація і сила магнітного поля визначають швидкість подачі потоку іонів на цільовий матеріал, що призводить до зміни швидкості осадження на підкладці. Існують дві основні конфігурації магнетронного розпилення: звичайна (збалансована) та незбалансована.

Відносно нещодавно був винайдений ще один варіант магнетронного напилення під назвою імпульсне магнетронне розпилення (PMS), який розглядався як нова технологія. Цей метод дозволяє вирішити складні проблеми, наприклад, низький показник швидкості осадження з РЧ-магнетронним розпиленням. Концепція методики заснована на короткому або переривчастому імпульсі середнього частотного діапазону між 10–200 кГц магнетронного розряду протягом десятків мікросекунд при малому круговому режимі. Методика має два режими роботи: однополярний та біполярний. Імпульсний процес призводить до створення надщільної плазми з відмінними властивостями, що призводить до створення більш рівномірної тонкої плівки та можливості досягнення гладкого поверхневого покриття складними матеріалами підкладки неправильної форми [36–37].

Через обмеження процесу розпилення в даний час застосовується новий метод осадження розпилення, який називається дуплексним розпиленням, де використовуються два або більше методи осадження для отримання функціонально градуйованого матеріалу з широкими областями застосування та покращеними властивостями [38].

Метод іонного покриття використовує безперервний або переривчастий обстріл в системі розряду інертного газу для осадження плівки енергетичними частинками атомного розміру для зміни та регулювання властивостей осаджуваної плівки. Плазма створюється в порожнистому катодовому джерелі. Матеріал підкладки піддають обстрілу іонами потоку високої енергії, достатніми для спричинення значного розпилення на поверхні підкладки до та під час росту тонкої плівки [39]. Матеріал осадження може випаровуватися за допомогою інших методів фізичного осадження пари, таких як випаровування,

розпилення, дугова ерозія або розкладання хімічного попередника пари, але випарувані атоми проходять через газоподібний розряд на шляху до субстрату, який викликає іонізацію частини випарених атомів [40]. Бомбардування іонами під час росту плівки допомагає створювати більш щільні плівки й таким чином робить метод придатним для нанесення твердо-тонкої плівки на складні матеріали. Тиск газу для процесу іонного покриття знаходиться в межах від 1 до 0,1 Па. Цього тиску достатньо для підтримання розряду, а також розсіювання частинок пари в усіх напрямках через численні зіткнення для поліпшення загального покриття підкладки під час росту плівки. Реакційний газ може бути доданий для утворення сполучного поверхневого покриття. Такий процес відомий як реактивне покриття іонами.

Осадження парою дуги - це процес осадження, який використовує електричну дугу при високому струмі та низькій напрузі для випаровування катодного електрода (катодна дуга) або анодного електрода (анодна дуга) та осадження випареного матеріалу на підкладці. Зазвичай випарований матеріал сильно іонізований. Потік генерується за рахунок створення дуги, яка рухається по поверхні цілі [41]. Удари дуги призводять до викидання атомів з цільових матеріалів і конденсації на підкладці у вигляді покриття з тонкої плівки. Значна частина атомів металів стає іонізованою, що відрізняє цей метод від вакуумного або термічного випаровування.

3.2. Хімічні методи отримання тонких плівок

Хімічне осадження пари (CVD) - це загальний термін для осадження тонкої плівки шляхом хімічних реакцій. Процес синтезу матеріалу відбувається тоді, коли складова мішені у паровій фазі реагує хімічним процесом біля поверхні або на поверхні підкладки, що призводить до зростання тонкої плівки. У PVD утворення тонкої плівки викликається конденсацією атомів або молекул на поверхні субстрату внаслідок випаровування, іонного обстрілу або розпилення; а CVD - це термодинамічно складний процес, що включає хімічні реакції в конкретних умовах, таких як

температура, тиск, швидкість реакції, а також імпульс, маса та енергія. Декілька факторів процесу та хімічна реакція між реагентом і підкладкою відповідають за якість плівок, що утворюються при CVD. Якість плівки можна контролювати і змінювати, використовуючи відповідну комбінацію параметрів процесу, таких як швидкість потоку, тиск, температура тощо [46]. Основними унікальними особливостями хімічного осадження пари є можливість отримання як простих, так і складних сполук з відносною легкістю при загально низькій температурі, та отримання покриття рівномірної товщини. CVD забезпечує відтворюваність покриття з однаковими або майже подібними механічними, оптичними, хімічними та фізичними властивостями. Крім того, за допомогою CVD можна осаджувати матеріали, які проблематично випаровуються [42]. Під час CVD можливі різні види хімічної реакції: піроліз, відновлення, окислення, утворення сполук, оборотний перенос. Хімічна реакція, що відбувається, залежить від газу реагенту (попередника) та побічних продуктів.

Основні послідовні кроки, які відбуваються в кожному процесі CVD:

- конвекційний або дифузійний рух реагенту в газовій фазі до реакційної камери,
- хімічні та газозфазні реакції, що призводять до утворення реакційноздатних видів і побічних продуктів,
- переміщення реагентів через граничний шар до поверхні підкладки,
- хімічна та фізична адсорбція реагентів на поверхні підкладки,
- гетерогенні поверхневі реакції, що призводять до утворення твердої плівки,
- десорбція побічного продукту до основного потоку газу шляхом дифузії через граничний шар,
- видалення газоподібних побічних продуктів з реактора методом конвекції та дифузії [43].

Джерелами енергії можуть бути фотон, лазер або температура.

Теплове CVD - це процес для нанесення тонкої плівки на різні матеріали. Цей процес використовує нагрівальні лампи або інші методи, щоб швидко нагрівати підкладку та активувати енергію, необхідну для реакції. Для створення тонкої плівки зростаюча поверхня плівки піддається впливу теплової енергії або від атомів конденсації, або від нагрівача підкладки. Ця тепла поверхнева енергія відповідає за мобілізацію атомів, що призводить до створення тонкої плівки рівномірної товщини та гарного покриття поверхні. Оскільки тепла поверхнева енергія залежить від робочої температури, підвищення температури також призводить до кращого розподілу тонкої плівки на поверхні підкладки.

Лазерне CVD (LCVD) також є варіантом процесу CVD. Він передбачає випромінювання сфокусованого лазерного променя для локального нагрівання підкладки, що призводить до реакції на поверхні для отримання осадження тонкої плівки. Лазер може ефективно використовуватись для приведення в дію реактора CVD для осадження тонкої плівки.

Фотонне CVD - це ще один тип CVD. В даному випадку хімічна реакція обумовлена фотонним ультрафіолетовим випромінюванням, яке має необхідну енергію для розриву хімічних зв'язків між молекулами реагентів для осадження тонкої плівки [44].

Посилене плазмою CVD (PECVD) - це варіант CVD, який використовується для осадження тонкої плівки з газоподібного стану в твердий стан на субстрат. Хімічна реакція відбувається після створення плазми в реакторній камері та згодом призводить до осадження тонкої плівки на поверхні субстрату. На відміну від більшості процесів CVD, PECVD використовує електричне джерело енергії для отримання плазми та підтримання процесу реакції. Електрична енергія використовується для ініціювання гомогенних реакцій для створення хімічно активних іонів та радикалів, які можуть брати участь у неоднорідних реакціях, що, в свою чергу, призводить до утворення шару на підкладці. Основна перевага PECVD над тепловими процесами CVD полягає в можливості осадження при дуже низькій

температурі, близькій до температури навколишнього середовища, та можливості працювати з матеріалами, чутливими до зміни температури [45]. Використання плазми для активації хімії газової фази відкриває кілька нових шляхів реакції осадження при значно нижчій температурі [46].

Імпульсне CVD (ALD), засноване на самообмежуючих реакціях між двома газоподібними попередниками, дозволяє осаджувати тонкі плівки пошарово. Даний метод використовується для отримання ультратонких плівок та має наступні переваги: можливість осадження конформних плівок на структурах з високим співвідношенням сторін, з високою рівномірністю на великих площах, при (відносно) низьких температурах і помірному тиску, а також можливість контролювати товщину плівки [47, 48]. Метод використовує лише поверхневі хімічні реакції для створення ультратонких плівок із можливістю досягти дуже точного контролю товщини тонкої плівки до атомного рівня [49, 50].

Серед інших відомих методів осадження, які використовують принцип реакції CVD, є епітаксія металевої органічної парової фази, металевий CVD, піроліз, відновлення, окислення, утворення сполук, диспропорціонування та оборотний перенос.

Висновки до III-го розділу

Методи отримання тонкої плівки визначають практично всі її властивості, а також можуть бути використані для зміни існуючих властивостей. Основними методами отримання тонкої плівки вважаються: фізичне осадження пари (PVD) та хімічне осадження пари (CVD).

Відмінною особливістю між PVD і CVD процесами є те, що у PVD пара складається з атомів та молекул, які просто конденсуються на підкладці; а при CVD пара піддається хімічній реакції на підкладці, що призводить до появи тонкої плівки.

До основних типів PVD відносяться: вакуумне або термічне випаровування, іонне покриття та розпилення. Кожен процес PVD проходить

декілька базових кроків: створення парофазних видів, транспортування атомів або молекул від джерела до підкладки, наростання плівки на поверхні підкладки [25, 26]. Процеси PVD можуть бути застосовані для багатошарового нанесення покриттів [26].

У CVD процесах джерелами енергії можуть бути: фотон, лазер або температура. Основними перевагами хімічного осадження пари є: можливість отримання простих і складних сполук з відносною легкістю при відносно низькій температурі; можливість осаджувати матеріали, які проблематично випаровуються; отримання покриття рівномірної товщини. Якість плівки можна контролювати та змінювати, використовуючи відповідну комбінацію параметрів процесу таких, як швидкість потоку, тиск, температура тощо [41].

Дослідження та вдосконалення методів отримання тонких плівок є актуальним і важливим сьогодні та у майбутньому.

РОЗДІЛ IV. МОДИФІКАЦІЇ СТРУКТУРНИХ ТА МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПІТАКСІАЛЬНОЇ ПЛІВКИ Ni(Co)MnSn

Досліджено вплив товщини плівки на формування та трансформацію двійникової структури, а також на магнітопружні властивості епітаксіальних плівок сплавів з магнітною пам'яттю форми Ni (Co) MnSn за допомогою феромагнітної резонансної спектроскопії, синхротронної рентгенівської дифракції та стандартних магнітних вимірювань. Встановлено, що напруження на інтерфейсі плівки та підкладки блокують мартенситне перетворення в плівці товщиною 20 нм. Збільшення товщини плівки призводить до зменшення напружень на інтерфейсі, і, як результат, мартенситне перетворення стає можливим починаючи з 50 нм. Для збереження площі поверхні плівок необхідне двійникування плівки. Баланс між пружною енергією границі плівки і підкладки та двійникових границь призводить до формування субмікронної, широкої, смугастої, періодичної двійникової структури, яка представляє інтерес для застосування в спінтроніці чи магнітоніці. Ширина двійникових варіантів збільшується зі зростанням товщини плівки, що призводить до різкої модифікації її магнітних властивостей.

4.1. Модель формування просторово-періодичної двійникової структури в епітаксіальних плівках

Розглянемо основні фізичні механізми, які можуть призвести до утворення періодичної двійникової структури в епітаксіальних плівках сплавів з пам'яттю форми і можуть бути основою для інтерпретації отриманих результатів. Зауважимо, що зазвичай в масивному матеріалі немає передумов для формування такої двійникової структури. Ситуація є суттєво відмінною

для епітаксіальних плівок. Для формування періодичної двійникової структури в тонких плівках необхідні наступні умови:

- плівка, яка вирощена на масивній підкладинці є епітаксіальною;
- температура підкладинки під час осадження плівки досить високою для утворення монокристалічної кубічної (аустенітної) фази.

Крім того, передбачається, що характеристики плівки та підкладинки близькі до тих, що досліджуються експериментально в даній роботі. Зокрема, плівка демонструє перетворення від кубічного аустеніту до орторомбічного мартенситу поблизу кімнатної температури, що нижче температури Кюрі.

Нижче обговорюються деякі якісні аспекти мартенситної трансформації (МТ) та формування двійникової структури. Через вимогу збереження площі поверхні мартенситна трансформація від аустеніту до мартенситу в епітаксіальних плівках не може проходити без двійникування. Для кубічно-орторомбічної МТ межі двійників утворюються вздовж площин $\{101\}$ - аустеніту [21]. Якщо в об'ємних двійниках їх межі нахилені та повернуті на кілька градусів від $\{101\}$ - площин аустеніту, то в більшості плівок як нахили, так і обертання пружно несумісні з жорсткою підкладинкою. Це породжує додаткову пружну енергію, пов'язану з двійниковими границями.

Напруження, що виникають на поверхні між орторомбічною плівкою та кубічною підкладинкою, повинні впливати на МТ. Їх вплив особливо критичний для тонких плівок, де внеском поверхневої пружної енергії у загальну енергію плівки не можна нехтувати. Це повинно змінити загальну енергію мартенситу, як це проілюстровано на рис. 4.1.1, що призводить до зміни температури МТ у плівках відносно об'ємного зразка (див., наприклад, [22] та посилання на них) або навіть до блокування МТ.

В епітаксіальних плівках зменшення ширини двійникових варіантів L , призводить до зменшення напружень на межі плівки та підкладинки, але в той же час призводить до збільшення концентрації двійникових границь та відповідної пружної енергії (див. рис. 4.1.2). На відміну від масивних

матеріалів [16], енергія, пов'язана з двійниковими границями у плівках, може бути досить високою, оскільки двійникові варіанти фіксуються жорсткою підкладкою. Рис. 4.1.2 якісно демонструє, що внесок енергії інтерфейсу плівка/підкладинка E_ε зменшується з товщиною плівки, тоді як енергія, пов'язана з двійниковими границями E_{tb} , збільшується. Завдяки цій взаємодії завжди існує мінімум енергії для кожної товщини плівки, h , що визначає ширину двійкових варіантів, $L(h)$, як це представлено на вставці до рис. 4.1.1.

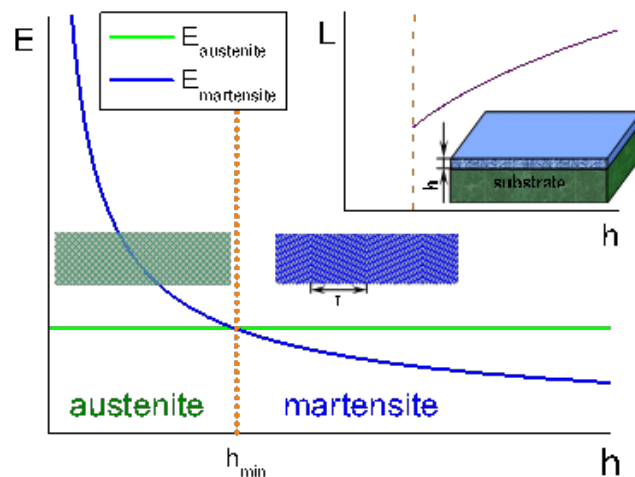


Рисунок 4.1.1 — Схема зміни енергії мартенситної та аустенітної фаз в залежності від товщини плівки h . Якісна залежність оптимальної ширини двійкового варіанту від товщини плівки представлена на вставці

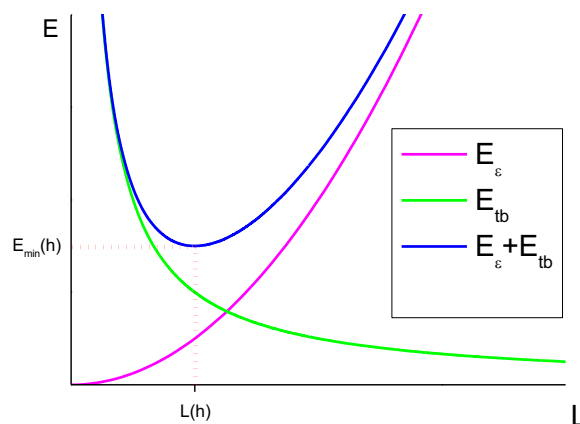


Рисунок 4.1.2 — Схема зміни енергії інтерфейсу плівки та підкладки E_ε та енергії границь двійників E_{tb} з шириною двійникового варіанта L при фіксованій товщині плівки h

Досліджено вплив товщини плівки на формування та трансформацію двійникової структури, а також на магнітопружні властивості епітаксialьних плівок сплавів з магнітною пам'яттю форми Ni (Co) MnSn за допомогою феромагнітної резонансної спектроскопії, синхротронної рентгенівської дифракції та стандартних магнітних вимірювань. Встановлено, що напруження на інтерфейсі плівки та підкладки блокують мартенситне перетворення в плівці товщиною 20 нм. Збільшення товщини плівки призводить до зменшення напружень на інтерфейсі, і, як результат, мартенситне перетворення стає можливим починаючи з 50 нм. Для збереження площі поверхні плівок необхідне двійникування плівки. Баланс між пружною енергією границі плівки і підкладки та двійникових границь призводить до формування субмікронної, широкої, смугастої, періодичної двійникової структури, яка представляє інтерес для застосування в спінтроніці чи магнітоніці. Ширина двійникових варіантів збільшується зі зростанням товщини плівки, що призводить до різкої модифікації її магнітних властивостей.

4.2. Експеримент

Плівки $\text{Ni}_{49.0}\text{Co}_{4.9}\text{Mn}_{35.5}\text{Sn}_{10.6}$ різної товщини (20, 50, 100, 300, 500 і 1000 нм) були нанесені DC магнетронним розпиленням на нагріту (500°C) монокристалічну підкладку MgO (001) в атмосфері аргону при тиску $1.1 \cdot 10^{-2}$ мбар і потужності 150 Вт. Склад плівки був визначений за допомогою енергодисперсної рентгенівської спектроскопії (EDX) з точністю, що перевищує 0,5%.

Дослідження кристалічної структури, а також невідповідностей кристалічних ґраток плівки та підкладки проводилося за допомогою

рентгенівської дифракції (diffraction line SpLine of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)). Рентгенографічні спектри для зразків були отримана в діапазоні кутів 2θ від 2° до 32° , з кроком $0,02^\circ$ та на фіксованій довжині хвилі $0,619921 \text{ \AA}$. Для дослідження двійникової структури плівок використовувалась атомна силова мікроскопія (AFM, Solver Pro). Магнітну характеристику плівки та фазових переходів проводили за допомогою магнітометра Quantum Design MPMS 5S SQUID в інтервалі температур 5 К - 400 К. Детальна кореляція між магнітними властивостями та структурними трансформаціями у плівках вивчались за допомогою магнітно-резонансних вимірювань в діапазоні температур 100 К - 400 К з використанням спектрометра електронно-спінового резонансу Bruker ELEXSYS E500 (X діапазон), оснащеного автоматичним гоніометром, на частоті 9,46 ГГц.

4.3. Аналіз отриманих результатів

Згідно з рисунком 4.3.1, який виявляє лише відбиття типу $k00$, плівки демонструють епітаксціальний ріст сплаву $\text{Ni}(\text{Co})\text{MnSn}$ на підкладинці MgO (001) з однією кристалографічною кубічною віссю $\langle 100 \rangle$, орієнтованою перпендикулярно до площини $[001]_{\text{MgO}}$ та двома іншими, орієнтованими в цій площині вздовж напрямків $\langle 110 \rangle_{\text{MgO}}$, у відповідності з тим, що зазвичай спостерігається для епітаксціальних плівок сплавів Гейслера, вирощених на MgO , [50, 54]. Зі збільшенням товщини плівок спостерігається постійне збільшення положення піку (400), а також зменшення його напівширини. (рис. 4.3.1, б), що можна пояснити зменшенням позаплощинного розміру елементарної комірки плівки при збільшенні товщини плівки. Кристалографічні спотворення, що виникають при внутрішніх напруженнях, внаслідок невідповідності параметрів кристалічних ґраток підкладинки та плівки, чітко спостерігаються для плівок тонше 300 нм. Причому чим тонша плівка, тим більші спотворення. Деяке збільшення напівширини піку (400) спостерігається для плівок товщиною 1000 нм, що вказує на те, що ця плівка

не є повністю епітаксіальною. Відсутність ідеального епітаксіального росту для товстих плівок спостерігається досить часто (див., наприклад, [24]).

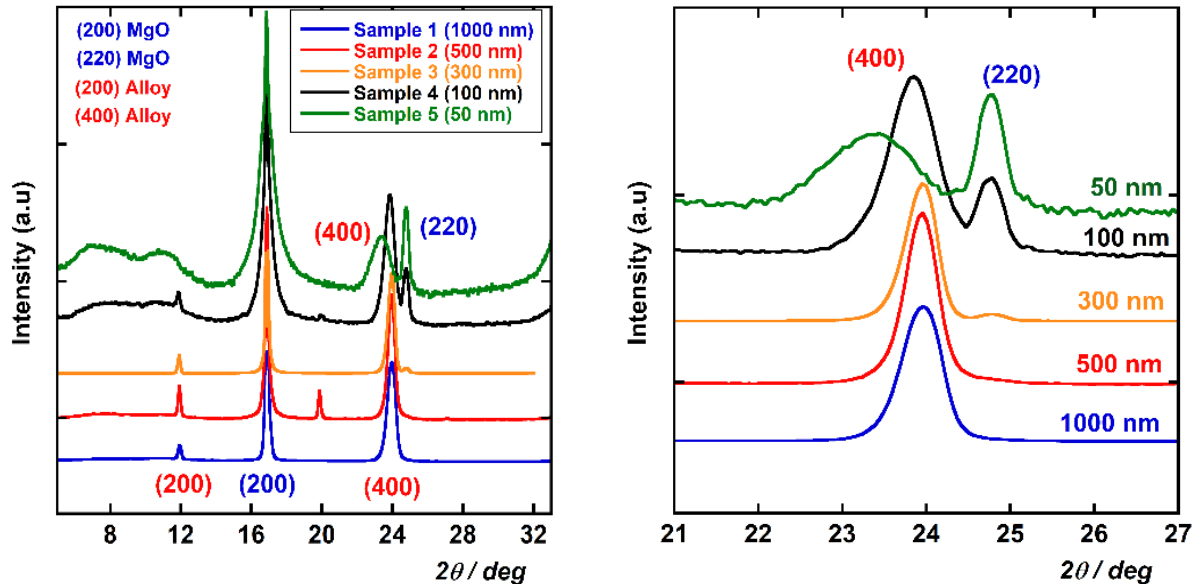


Рис. 4.3.1 — (а) Рентгенограми плівок в аустенітній фазі. (б) Збільшений масштаб 2θ поблизу піку (400)

Дифракція рентгенівських променів при низьких температурах (тут не показана) виявила орторомбічну одиничну комірку мартенситної фази з найдовшою a та найкоротшою c осями, розташованими у площині плівки, в той час як вісь b перпендикулярна до площини плівки.

Рисунок 4.3.1 свідчить про те, що позаплощинний розмір елементарної комірки кристалічної ґратки плівки є найбільшим для плівки найменшої товщини, що означає, що невідповідність параметрів решітки плівки та підкладки призводить до виникнення стискаючої пружної деформації в площині плівки на відповідного напруження. Збільшення товщини плівки призводить до деякого послаблення цього напруження, і спостережуваний параметр решітки наближається до того, який має масивний матеріал. Це підтверджує очікуване зменшення напружень на інтерфейсі плівки та підкладки в товстих плівках. Послаблення напружень по мірі зростання

товщини плівки також призводить до збільшення різкості піків рентгенівської дифракції. Для плівки з найбільшою товщиною така релаксація напружень повинна призвести до виникнення модифікованої кристалічної мікроструктури, і, як результат, плівки не будуть ідеально монокристалічними в аустенітному стані. Порушення епітаксiального росту призводить до збільшення ширини лінії рентгенівської дифракції (див. рис. 4.3.1).

Гістерезис в температурних залежностях намагніченості, виміряних в магнітному полі 100 Е, в діапазоні температур 150-330 К (рис. 4.3.2), підтверджує існування мартенситної трансформації для всіх плівок, крім найтоншої (20 нм). Ці вимірювання також показують перехід від феромагнітного впорядкування при температурі Кюрі, ТС, близько 350 К, близький до значення в масивному матеріалі. Для товстих плівок спостерігається виражена МТ із сильною зміною температурної поведінки намагніченості в низькому полі, подібного до масивного матеріалу, тоді як зі зменшенням товщини плівок температурний гістерезис намагніченості при МТ стає значно менш вираженим та у плівки товщиною 20 нм спостерігається лише поступова зміна намагніченості без температурного гістерезису, що вказує на відсутність МТ. Вимірювання магнітної сприйнятливості знаходяться у відповідності зі структурними даними.

Дослідження двійникової структури плівок проводилось за допомогою атомної силової мікроскопії (АТМ, Solver Pro) при кімнатній температурі. Відповідно до вимірювань намагніченості відомо, що при кімнатній температурі в плівках вже частково присутня мартенситна фаза. Крім того, перед спостереженням АФМ всі плівки були охолоджені до 100 К (значно нижче температури МТ). В результаті АФМ чітко виявив ділянки мартенситної фази, зображення яких показані на рис. 4.3.3. Мартенсит має вигляд періодичної смугастої двійникової структури, яка змінюється з товщиною плівки. Двійникова структура також спостерігається в плівці товщиною 1000 нм, але її періодичність не зрозуміла. У плівці товщиною 20 нм двійникова структура не спостерігається, що відповідає даним рентгенівської дифракції

та вимірювання намагніченості, які не показують МТ для цієї плівки. Двійниковання плівки товщиною 500 нм не вдалося побачити за допомогою AFM, найімовірніше через шорсткість поверхні.

Дослідження атомної силової мікроскопії показали, що ширина двійникових варіантів збільшується зі збільшенням товщини плівок (рис. 4.3.3), що корелює з якісними міркуваннями, представленими вище.

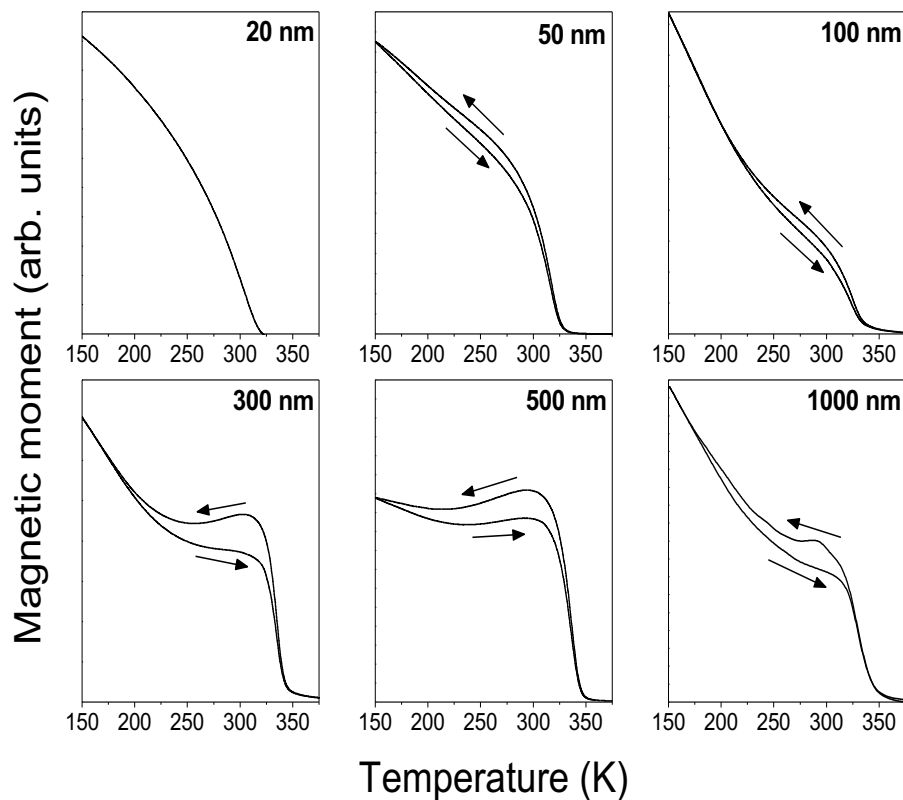


Рисунок 4.3.2 — Температурна залежність намагніченості, виміряна у зовнішньому магнітному полі $H = 100$ Е, прикладеному в площині плівок для плівок різної товщини. Напрямок температурного сканування показаний стрілками

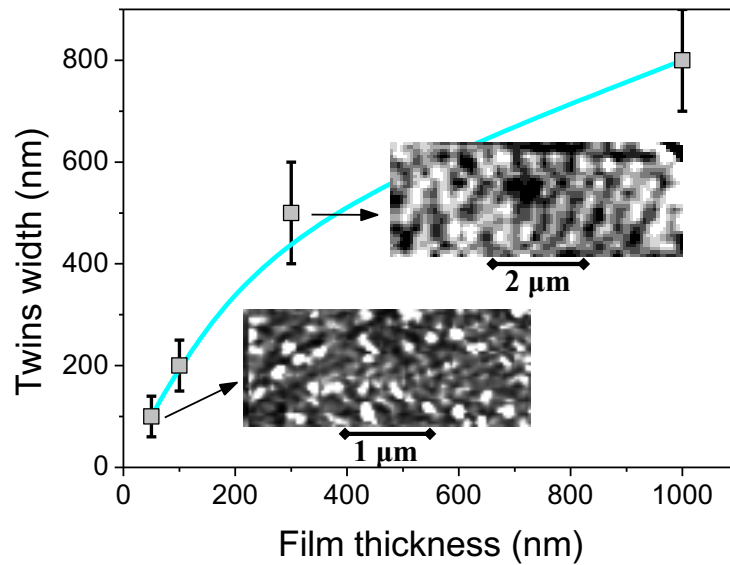


Рисунок 4.3.3 — Залежність ширини двійникових варіантів від товщини плівок. Зображення атомної силової мікроскопії областей мартенситної фази з двійниковою структурою для плівок товщиною 50 і 300 нм показані у вставках

Спектри феромагнітного резонансу, записані при 120 К (значно нижче точки мартенситної трансформації) для плівок різної товщини, представлені на рисунку 4.3.4. Один, досить симетричний пік спостерігається у плівці 20 нм, що характерно для феромагнітного аустеніту [21, 25]. У плівці товщиною 50 нм спостерігаються два піки. Ці піки схожі на ті, що спостерігалися раніше в [10]. Вони з'являються завдяки антиферомагнітному обміну між двійниковими варіантами мартенситу. Для плівок більшої товщини в експерименті знову спостерігається один пік, як для плівки товщиною 20 нм, але цей пік неоднорідно розширюється.

Таке розширення лінії ФМР в плівках розміром 100, 300 та 500 нм є досить типовим для епітаксціальних плівок сплавів з ефектом магнітної пам'яті форми в мартенситному стані з неколінеарною магнітною структурою, що утворюється шляхом тонкого двійникування [25].

Зростання товщини плівки призводить до збільшення ширини двійникових варіантів (див. рис. 4.3.3), що обумовлює збільшення розширення

лінії (детальніше див. [25]), яке спостерігається в експерименті. Для плівки товщиною 1000 нм характер розширення лінії стає набагато складнішим, що відповідає структурним даним і також свідчить про відсутність ідеального епітаксіального росту для цієї плівки.

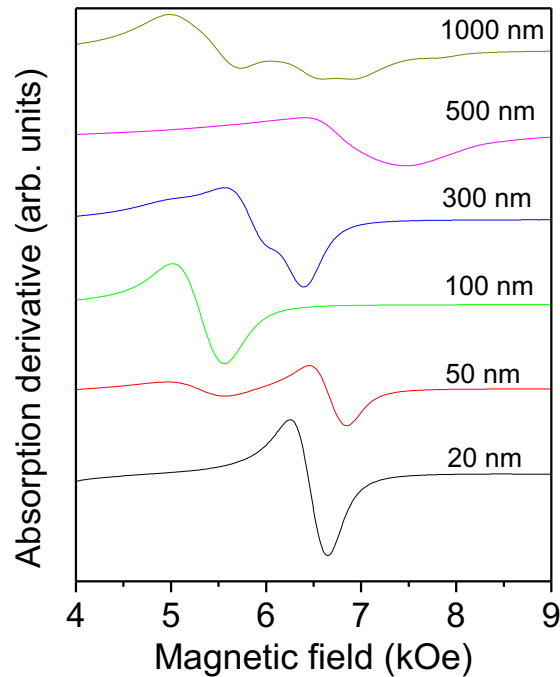


Рисунок 4.3.4 — Спектри магнітного резонансу плівок різної товщини, записані при 120 К. Зовнішнє магнітне поле перпендикулярно до площини плівок

Варто зазначити, що згідно з вимірюваннями петель магнітного гістерезису при низьких температурах (тут не представлено) всі плівки мають практично однакову намагніченість насичення, проте існує сильна немонотонна зміна положення резонансних піків для плівок різної товщини. В основному це має бути пов'язано зі зміною магнітної анізотропії у плівках. Характер цієї зміни анізотропії буде обговорено нижче.

Температурна еволюція резонансних спектрів для плівок товщиною 20, 50 та 300 нм при зовнішньому магнітному полі, прикладеному перпендикулярно до площини плівки, представлена на рис. 4.3.5. Спектри реєструвались при зростанні температури від 120 К до 360 К.

Для плівки товщиною 20 нм спостерігається поступове зменшення значення резонансного поля зі збільшенням температури. Резонансне поле слідує за зміною температури намагніченості насичення. Ширина і форма резонансної лінії практично не змінюються в залежності від температури в інтервалі температур 120 К - 350 К (нижче температури Кюрі; див. також рис. 8), що характерно для плівок, які не демонструють структурних перетворень.

У плівці товщиною 50 нм спостерігаються два резонансних піки нижче точки мартенситної трансформації (~ 320 К) та лише один пік в аустенітному стані. Для більш товстих плівок (див. рис. 4.3.5 та 4.3.6) спостерігається неоднорідно розширений пік нижче точки мартенситної трансформації, який в аустенітному стані перетворюється на досить симетричний вузький пік. Поява мартенситної фази в плівках супроводжується розширенням резонансної лінії, як це спостерігалось раніше, і пояснювалося зростанням магнітної анізотропії в мартенситній фазі [21, 24].

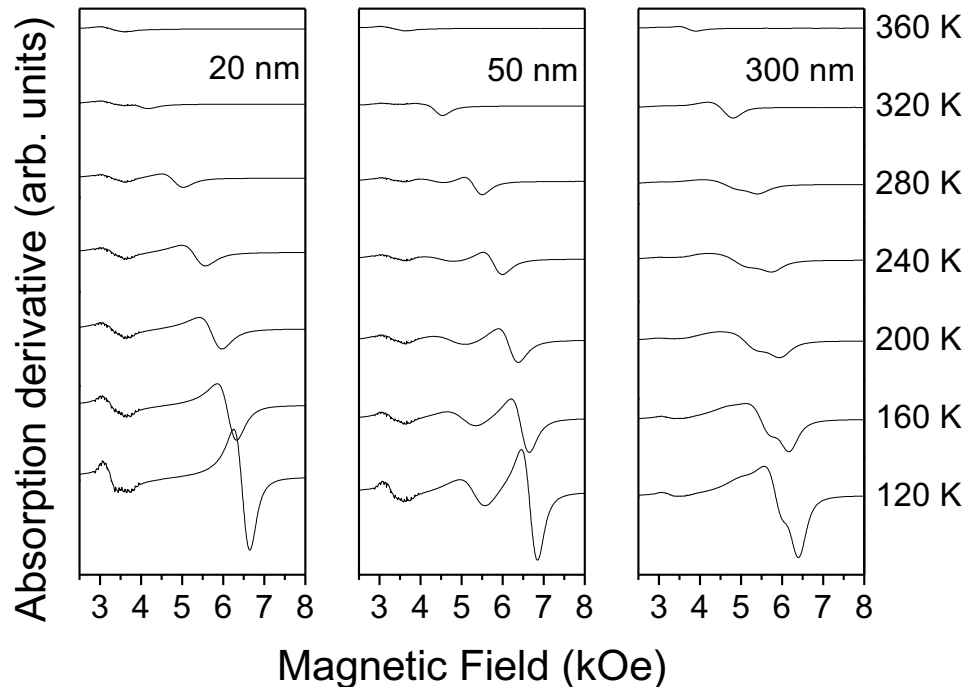


Рисунок 4.3.5 — Температурна еволюція резонансних спектрів для плівок товщиною 20, 50 та 300 нм. Зовнішнє магнітне поле перпендикулярне до площини плівок. Спектри реєструвались при зростанні температури від 120 К до 360 К. Пік близько 3,3 кЕ, положення якого не змінюється з

температурою, обумовлений парамагнітним сигналом підкладки MgO та тримача зразка

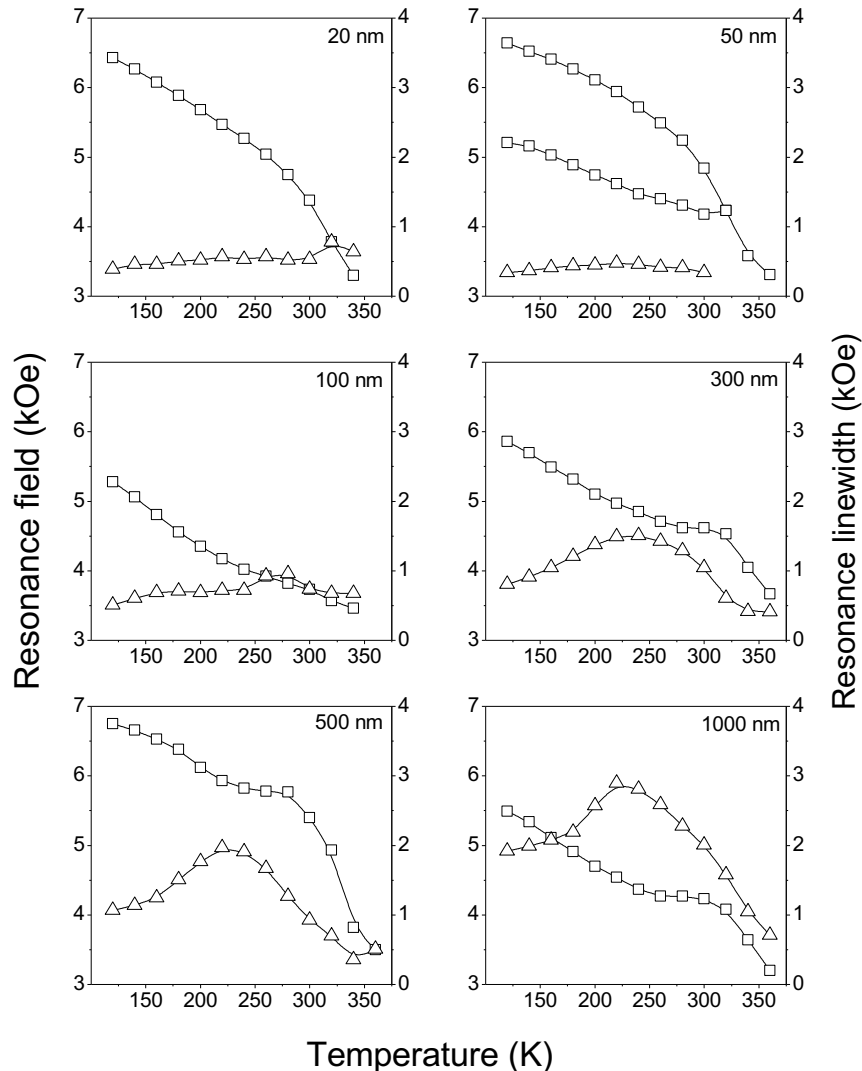


Рисунок 4.3.6 — Температурна залежність резонансних полів (квадрати) та ширини резонансної лінії (трикутники) для плівок різної товщини. Зовнішнє магнітне поле перпендикулярне до площини плівок

Дані структурних та магнітних досліджень дозволяють пояснити результати вимірювань магнітного резонансу. Виходячи з припущення, що плівка товщиною 20 нм не зазнає мартенситної трансформації і нехтуючи доданками, що описують анізотропію четвертого порядку, яка є досить малою для цього матеріалу [21], резонансне поле (рис. 4.3.6) може бути описане за допомогою такої простої формули [31]:

$$H_r = \omega / \gamma + 4\pi M_{eff} \quad (4.3.1)$$

Тут H_r – це резонансне поле, $\omega / 2\pi = 9.46$ ГГц - резонансна частота, γ - гіромагнітне відношення, $4\pi M_{eff} = 4\pi M_s - H_{\perp a}$ - ефективне намагнічування, M_s - намагніченість насичення. $H_{\perp a}$ - поле перпендикулярної анізотропії, що виникає в результаті напружень внаслідок невідповідності ґраток підкладинки та плівки, а також поверхневої анізотропії Неєлівського типу. $H_{\perp a}$ - позитивне у випадку легкої осі анізотропії та негативне для легкої площини. Зміну резонансного поля з температурою можна легко пояснити з урахуванням температурної зміни намагніченості насичення та зміни поля анізотропії за рахунок різних коефіцієнтів теплового розширення плівки та підкладинки.

Два піки спостерігаються на плівках товщиною 50 нм нижче точки мартенситної трансформації та лише на одній вище цієї точки (рис. 4.3.4 – 4.3.6). Беручи до уваги, що для цієї плівки ширина двійникових варіантів (~ 100 нм) порівнянна з довжиною обмінної кореляції, поява двох піків може бути віднесена до обмінного зв'язку між двійковими варіантами [21]. Було показано, що для цього матеріалу обмінна взаємодія є феромагнітною всередині двійникових варіантів і антиферомагнітною на границях двійників [21]. Резонансні поля в цьому випадку можна обчислити, використовуючи наступні вирази (див. [21] для деталей):

$$\begin{aligned} H_{r1} &= \omega / \gamma + 4\pi M_{eff}, \\ H_{r2} &= \omega / \gamma + 4\pi M_{eff} + 2H_{ex}. \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

$H_{ex} = \delta M_s$ - поле антиферомагнітного обміну між двійковими варіантами, δ - константа обміну. Хоча перший вираз у рівнянні (4.3.2) збігається з рівнянням (4.3.1), слід враховувати наступні відмінності. На рис. 4.3.1 показано різке зменшення стискаючих напружень з товщиною плівки. Анізотропія типу легка площина, яка виникає при таких напруженнях, у плівці товщиною 50 нм повинна бути значно меншою, ніж у плівці товщиною 20 нм.

Відповідно, і резонансне поле у плівці має зменшуватись при збільшенні товщини плівки. Зниження резонансного поля має відбуватися також через утворення перпендикулярної до плівки магнітокристалічної анізотропії з легкою віссю направленою вздовж осі b мартенситу [14, 27]. У мартенситному стані часто виникає сильна одноосна анізотропія вздовж кристалографічної осі c , яка має збільшувати резонансне поле, але ця анізотропія пригнічується досить сильною обмінною взаємодією ($\delta \approx 2.5$) між двійниковими варіантами (детальніше див. [14]). В результаті (див. рис. 4.3.6) значення H_{r1} для плівки 50 нм нижче значення H_r для плівки товщиною 20 нм. Немонотонний характер температурної залежності H_{r1} пов'язаний зі зміною магнітокристалічної анізотропії з температурою [25]. Положення резонансного піку вище МТ описується рівнянням (4.3.1). Певну різницю в положенні піків для плівок товщиною 20 і 50 нм при високих температурах можна легко пояснити, беручи до уваги різні напруження для плівок різної товщини, як обговорювалося вище.

Збільшення товщини плівок призводить до збільшення ширини двійникових варіантів. Це призводить до зменшення обмінного зв'язку між варіантами, і відстань між піками (4.3.2) має зменшуватися. Довжина обмінної кореляції стає значно меншою, ніж ширина двійникового варіанту. Тож різні області варіанту "відчувають" різне поле обміну. Це призводить до розмивання високопольового піку (рівняння (4.3.2)). Внаслідок цього для більш товстих плівок спостерігається лише одна неоднорідно розширена резонансна лінія. Зменшення напружень у більш товстих плівках та відповідна зміна ефективної намагніченості призводить до зміщення положення резонансної лінії. Також не можна нехтувати появою магнітокристалічної анізотропії вздовж найкоротшої осі c . Вплив цієї анізотропії на положення піку повинен зростати зі збільшенням ширини двійкових варіантів [54]. Якщо зовнішнє магнітне поле перпендикулярне до площини плівки, поява

одноосьової анізотропії в площині плівки $H_{\parallel a}$ збільшує значення резонансного поля [55]:

$$\omega / \gamma = \sqrt{(H_r - 4\pi M_{eff})(H_r - 4\pi M_{eff} - H_{\parallel a})} \quad (4.3.3)$$

Зростання впливу анізотропії повинно збільшувати значення резонансного поля зі збільшенням товщини плівок. Це збільшення резонансного поля справді спостерігається в експерименті на плівках товщиною 100, 300 та 500 нм (рис. 4.3.4, 4.3.6). Також було показано, що всі ці фактори повинні призвести до неоднорідного резонансного розширення лінії, що корелює з експериментальними даними [54].

Нарешті, для плівок товщиною 1000 нм порушення епітаксіального росту призводить до додаткового розширення резонансної лінії. Враховуючи дисперсію напрямків осей анізотропії та неперіодичність двійкової структури, можна пояснити зсув центру резонансної лінії в області низьких полів, що спостерігається в експерименті.

Висновки до IV-го розділу

Досліджено вплив товщини плівки на формування та трансформацію двійникової структури, а також на магнітопружні властивості епітаксіальних плівок сплавів з ефектом магнітної пам'яті форми Ni (Co) MnSn за допомогою феромагнітної резонансної спектроскопії, синхротронної рентгенівської дифракції та стандартних магнітних вимірювань. Встановлено, що напруження на границі плівки та підкладинки блокують мартенситне перетворення в плівці товщиною 20 нм. Збільшення товщини плівки призводить до зменшення цих напружень, і, як результат, мартенситне перетворення стає можливим починаючи з 50 нм. Для збереження площі поверхні плівок необхідне двійникування плівки. Показано, що баланс між пружною енергією границі плівки і підкладинки та енергією двійникових границь призводить до формування субмікронної, широкої, смугастої,

періодичної двійникової структури. Ширина двійникових варіантів збільшується зі зростанням товщини плівки, що призводить до різкої модифікації її магнітних властивостей.

Результати, отримані в цій роботі, показують досить простий спосіб отримання нанорозмірних просторово-періодичних структур з чіткими двійниковими межами в епітаксіальних плівках з магнітним ефектом пам'яті форми, магнітні властивості яких можна модифікувати в широких межах, вибираючи необхідну товщину плівки. Такі структури є перспективними для застосування в пристроях спінтроніки та магنونіки.

ВИСНОВКИ

На сьогоднішній день тонкі плівки на основі NiMn з феромагнітним ефектом пам'яті форми знаходяться під інтенсивним дослідженням завдяки їх досить незвичним фізичним властивостям та потенційним застосуванням.

Детальне дослідження структури тонких плівок та процесів, що беруть участь у їх утворенні, можливо з використанням електронної мікроскопії, дифракції електронів та рентгеноструктурного аналізу.

У даній роботі досліджено вплив товщини плівки на формування та трансформацію двійникової структури, а також на магнітопружні властивості епітаксialьних плівок сплавів з ефектом магнітної пам'яті форми Ni (Co) MnSn за допомогою феромагнітної резонансної спектроскопії, синхротронної рентгенівської дифракції та стандартних магнітних вимірювань.

Було становлено, що напруження на границі плівки та підкладинки блокують мартенситне перетворення в плівці товщиною 20 нм. А збільшення товщини плівки призводить до зменшення цих напружень, і, як результат, мартенситне перетворення стає можливим починаючи з товщини 50 нм. Очевидно, що для збереження площі поверхні плівок необхідне двійникування плівки. Баланс між пружною енергією границі плівки й підкладинки та енергією двійникових границь призводить до формування субмікронної, широкої, смугастої, періодичної двійникової структури. Ширина двійникових варіантів збільшується зі зростанням товщини плівки, що призводить до різкої модифікації її магнітних властивостей.

Результати, отримані в даній роботі, демонструють досить простий спосіб отримання нанорозмірних просторово-періодичних структур з чіткими двійниковими межами в епітаксialьних плівках з магнітним ефектом пам'яті форми, магнітні властивості яких можна модифікувати в широких межах, вибираючи необхідну товщину плівки. Такі структури є дуже перспективними для застосування в пристроях спінтроніки та магنونіки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. C. Felser, A. Hirohata, Heusler Alloys. Properties, Grows, Applications. Springer Series in Materials Science, 222 (2016).
2. O. Heczko, A. Sozinov, K. Ullakko, Giant field-induced reversible strain in magnetic shape memory NiMnGa alloy. IEEE Trans. Mag. 36, 3266-3268 (2000).
3. S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O'Handley, T. A. Lograsso, 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni–Mn–Ga. Appl. Phys. Lett. 77, 886-888 (2000).
4. M. Acet, L. Manosa, A. Planes, Magnetic-field-induced effects in martensitic Heusler-based magnetic shape-memory alloys in Handbook of Magnetic Materials. Elsevier, 19, 231–289 (2011).
5. Planes, L. Manosa, M. Acet, Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. J. Phys.: Condens. Mat. 21, 233201 (2009).
6. T. Kakeshita, T. Fukuda, A. Saxena, A. Planes, Disorder and strain-induced complexity in functional materials. Springer Series in Material Science, Springer-Verlag, 148 (2012).
7. H. Zabel, M. Farle, Magnetic Nanostructures. Spin Dynamics and Spin Transport. Springer-Verlag, 2013.
8. Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, H. Kubota, Appl. Phys. Lett. 88, 192508 (2006).
9. R. Y. Umetsu, X. Xu, and R. Kainuma, Scr. Mat. 116, 1 (2016).
10. V. N. Prudnikov, A. P. Kazakov, I. S. Titov, N. S. Perov, A. B. Granovskii, I. S. Dubenko, A. K. Pathak, N. Ali, A. P. Zhukov, and J. Gonzalez, JETP Letters, 92, 666 (2010).
11. T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, A. Planes, Nature Mater. 4, 450 (2005).

12. V. A. L'vov, A. Kosogor, J. M. Barandiaran, V. A. Chernenko, *J. Appl. Phys.* 119, 013902 (2016).
13. V. D. Buchelnikov, V. V. Sokolovskiy, S. V. Taskaev, V. V. Khovaylo, A. A. Aliev, L. N. Khanov, A. B. Batdalov, P. Entel, H. Miki, T. Takagi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 064012 (2011).
14. V. O. Golub, Antiferromagnetic coupling between martensitic twin variants observed by magnetic resonance in Ni-Mn-Sn-Co films. *Phys. Rev. B* 95, 024422 (2017).
15. R. Aseguinolaza, V. Golub, J. M. Barandiarán, M. Ohtsuka, P. Müllner, O. Y. Salyuk, V. A. Chernenko, *Appl. Phys. Lett.* 102, 182401 (2013).
16. V. A. Chernenko, V. A. Lvov, V. Golub, I. R. Aseguinolaza, J. M. Barandiaran, *Phys. Rev. B* 84, 054450 (2011).
17. V. A. Chernenko, V. Golub, J. M. Barandiaran, O. Y. Salyuk, F. Albertini, L. Righi, S. Fabbrici, M. Ohtsuka. *Appl. Phys. Lett.* 96, 42502 (2010).
18. M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, L. Schultz, S. Fähler, *Appl. Phys. Lett.* 92, 192515 (2008).
19. P. Mullner, V. A. Chernenko, G. Kostorz, *J. Mag. Mat.* 267(3) (2003) 325.
20. O. Heczko, *J. Mag. Mat.* 290 (2005) 846.
21. M. Marioni, R. O'Handley, S. Allen, *Appl. Phys. Lett.* 83(19) (2003) 3966.
22. O. Heczko, L. Straka, *J. Appl. Phys.* 94(11) (2003) 7139.
23. G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, p. 56.
24. D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*. New York: Oxford University Press, 1994, p. 263.
25. J. Stokes, Production of coated and free-standing engineering components using the HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) process [PhD thesis]. Dublin City University, 2003, p. 19.

26. P. Martin, Introduction to surface engineering and functionally engineered materials. John Wiley & Sons, 2011, pp. 35-39.
27. W. Andrew, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. Mattox DM, 2010, p. 17-29.
28. K. Seshan, Handbook of thin film deposition. Mattox DM, 2012, pp. 43-47.
29. K. Seshan, Atomistic Film Growth and Some Growth-Related Film Properties, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. Mattox DM, 1998, pp. 66-72.
30. P. Kelly, R. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. Vacuum 56, 2000, 159–172.
31. P. Kelly, R. Arnell, W. Ahmed, Some recent applications of materials deposited by unbalanced magnetron sputtering. Surf Eng 9, 1993, 287–292.
32. K. Seshan K, Handbook of thin-film deposition processes and Techniques, Principles, Methods, Equipment and Applications, Noyes. William Andrew, 2001, pp. 73-78.
33. T. You, O. Niwa, M. Tomita, Characterization and electrochemical properties of highly dispersed copper oxide/ hydroxide nanoparticles in graphite-like carbon films prepared by RF sputtering method. Electrochem Commun 4, 2002, 468–471.
34. C. Torng, J. Sivertsen, J. Judy, Structure and bonding studies of the C: N thin films produced by rf sputtering method. J Mater Res 5, 1990, pp. 2490–2496.
35. P. Kelly, R. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. Vacuum 56, 2000, 159–172.
36. V. Kouznetsov, K. Macák, J. Schneider, A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. Surf Coat Tech 122, 1999, 290–293.
37. K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. Surf Coat Tech 204, 2010, 1661–1684.

38. J. Alami, S. Bolz, K. Sarakinos, High power pulsed magnetron sputtering: Fundamentals and applications. *J Alloy Compd* 483, 2009, 530–534.
39. K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi H, Thin Film Processes, In: Wasa K, Kitabatake M, Adachi H, Thin Film Materials Technology. Norwich, NY: William Andrew, 2004, pp. 17–69.
40. X. Liu, P. Chu, C. Ding, Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mat Sci Eng R* 47, 2005, 49–121.
41. H. Pedersen, S. Elliott, Studying chemical vapor deposition processes with theoretical chemistry. *Theor Chem Acc* 133, 2014, p. 1476.
42. H. Pedersen, *Chemical Vapour Deposition*. William Andrew, 2016, p. 111.
43. S. Tanimoto, M. Matsui, K. Kamisako, Investigation on leakage current reduction of photo-CVD tantalum oxide films accomplished by active oxygen annealing. *J Electrochem Soc* 139, 1992, pp. 320–328.
44. J. Price, S. Wu, Plasma enhanced CVD. U.S. Patent 4692, 1987, p. 343.
45. M. Hitchman, K. Jensen, *Chemical vapor deposition: principles and applications*. Elsevier, 1993, p. 57.
46. O. Graniel, M. Weber, S. Balme, Atomic layer deposition for biosensing applications. *Biosens Bioelectron* 122, 2018, p. 147–159.
47. H. Guo, E. Ye, Z. Li, Recent progress of atomic layer deposition on polymeric materials. *Mat Sci Eng C-Mater* 70, 2017, pp. 1182–1191.
48. S. George, Atomic layer deposition: an overview. *Chem Rev* 110, 2009, pp. 111–131.
49. V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. *J Appl Phys* 113: 2, 2013, p. 29.
50. R. Abbaschian, L. Abbaschian, R. E. Reed-Hill, *Physical Metallurgy Principles*. Cengage Learning, Stamford, 2009, pp. 31-39.

51. P. Klaer, T. Eichhorn, G. Jakob, H. J. Elmers, *Phys. Rev. B* 83, 214419 (2011).
52. A. Auge, N. Teichert, M. Meinert, G. Reiss, A. Hutten, E. Yüzüak, I. Dincer, Y. Elerman, I. Ennen, P. Schattschneider. *Phys. Rev. B* 85, 214118 (2012).
53. R. Aseginolaza, V. Golub, O. Y. Salyuk, B. Muntifering, W. B. Knowlton, P. Müllner, J. M. Barandiarán, V. A. Chernenko. *Acta Materialia*, 111, 194 (2016).
54. V. O. Golub, V. A. Chernenko, A. Apolinario, I. R. Aseginolaza, J. P. Araujo, O. Salyuk, J. M. Barandiaran, G. N. Kakazei. *Scientific Report*, 8, 15730 (2018).
55. M. Farle, *Reports on Progress in Physics*, 61, 755 (1998).
56. V. A. L'vov, V. Golub, O. Salyuk, J. M. Barandiaran, and V. A. Chernenko, *J. Appl. Phys.* 117, 033901 (2015).