ІНСТИТУТ МАГНЕТИЗМУ ІМЕНІ В. Г. БАР'ЯХТАРА
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ПОПАДЮК ДАРІЯ ЛЕОНІДІВНА

УДК 537.6

ДИСЕРТАЦІЯ

ВПЛИВ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ НА МАГНІТОСТАТИЧНІ ТА МАГНІТОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПІТАКСІАЛЬНИХ ПЛІВОК СПЛАВІВ ГЕЙСЛЕРА

105 Прикладна фізика та наноматеріали
Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Д.Л. Попадюк

Науковий керівник:
доктор фіз.-мат. наук,
старший науковий співробітник
Голуб Володимир Олегович

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Попадюк Д. Л. Вплив кристалічної структури на магнітостатичні та магнітодинамічні властивості епітаксіальних плівок сплавів Гейслера — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 — Прикладна фізика та наноматеріали. — Інститут магнетизму імені В.Г. Бар'яхтара Національної академії наук України, Київ, 2025.

Основною ***метою*** досліджень, проведених у дисертаційній роботі, було визначення впливу мікро та мезоскопічної кристалічної структури епітаксіальних плівок сплавів Гейслера на їх магнітні та магнітотинамічні характеристики, а також встановлення технологічних методів їх контролю.

Створення магнітної наноелектроніки потребує розв'язання низки як фундаментальних, так і технологічних проблем. Серед фундаментальних слід зазначити проблеми керування магнітною динамікою та магнітними параметрами наносистем (магнітною анізотропією, коефіцієнтами затухання, обмінною константою, тощо). З прикладної точки зору є нагальна необхідність пошуку матеріалів, які мають параметри, що відповідають вимогам конкретних систем та приладів, а, з іншого боку, є високотехнологічними і можуть бути легко інтегровані в сучасні промислові цикли. Найбільш привабливим було б використання суцільнометалевих магнітних елементів, технологія виготовлення яких є достатньо відпрацьованою і дозволяє використовувати стандартні технологічні потужності. Крім того, такі елементи можуть бути легко інкорпоровані в сучасні мікросхеми. Одним з найбільш перспективних матеріалів для цього вважаються сплави Гейслера. Розрахунки показують, що деякі сплави Гейслера можуть мати стовідсоткову спінову поляризацію. Дане твердження досі залишається теоретичним передбаченням, але ступінь спінової поляризації в цих сплавах є значними в області кімнатних температур, і вони вже використовуються в спінтроніці. Крім того, сплави Гейслера на основі заліза та кобальту характеризуються найнижчим серед металічних феромагнетиків коефіцієнтом

магнітного затухання, що відкриває шлях для їх застосування в елементах магноніки. Основною проблемою на шляху використання сплавів Гейслера в спінтроніці та магноніці є той факт, що їхні магнітні властивості суттєво залежать від кристалічної структури (ступеня впорядкованості, однорідності, розмірів кристалітів, двійникової структури, тощо), яка, в свою чергу, визначається технологію виготовлення та обробки. Тому встановлення взаємозв'язку між кристалічною структурою та магнітними параметрами цих матеріалів, а також розробка магнітних структур з контрольованими параметрами є актуальною задачею. В даній дисертаційній роботі досліджувались фізичні закономірності формування магнітних характеристик епітаксіальних плівок сплавів Гейслера.

Дисертаційна робота складається з чотирьох розділів. У ***Вступі*** викладено основні аргументи щодо актуальності обраної теми, визначено основну мету та завдання дослідження, а також окреслено об'єкт і предмет вивчення. Крім того, представлені ключові наукові положення, які винесені на захист і відображають новизну отриманих результатів, показано особистий внесок здобувача у виконані роботи. Також наведена інформація про апробацію наукових результатів на фахових наукових конференціях та про зв'язок дисертаційного дослідження з науково-дослідницькими роботами.

Перший розділ містить інформацію про сучасний стан дослідження тонких плівок сплавів Гейслера та обгрунтування актуальності та новизни результатів, які описані в подальших розділах. Наведені основні данні про структуру та магнітні властивості сплавів Гейслера з акцентом на особливості, які мають місце в тонких епітаксіальних плівках цих матеріалів.

В ***другому розділі*** наведена коротка інформація щодо експериментальних методів, які використовувались в даній роботі для дослідження структурних та магнітних властивостей зразків (енерго-дисперсійна рентгенівська спектроскопія, рентгенівська дифракція, атомно-силова мікроскопія, вібраційна магнітометрія, феромагнітний резонанс та Бріллюенівське розсіювання), та основні фізичні принципи, які лежать в їх основі.

Третій розділ присвячений дослідження структури та магнітних властивостей епітаксіальних плівок сплаву Гейслера Co_2FeGe, осаджених на монокристалічні підкладинки MgO (100). Це дослідження показує значну роль термічної обробки в оптимізації магнітних властивостей плівок Co_2FeGe для застосувань в системах спінтроніки та магноніки. Було показано, як на магнітнітостатичні та магнітодинамічні властивості впливає мікроструктура плівок, на яку, у свою чергу, впливає термічна обробка. Зокрема, було продемонстровано, що вплив температури обробки має немонотонний характер і показані шляхи оптимізації технологічних параметрів для досягнення потрібних магнітних властивостей плівок.

В ***четвертому розділі*** наведені результати по дослідженню впливу мезоскопічної просторово періодичної двійникової структури, яка формується в епітаксіальних плівках сплавів з магнітним ефектом пам'яті форми, на їх магнітні властивості та магнітодинамічні характеристики. Обговорюється механізми формування просторово періодичної двійникової структури в тонких плівках сплавів з ефектом пом'яті форми та вплив товщини плівок на період такої структури. Показана аналогія між нанодвійниковими структурами та шаруватими системами на основі феромагнетиків.

***Ключові слова*:** електронний спіновий резонанс, кристалічна структура, атомно-силова мікроскопія, Бріллюенівське розсіювання, динаміка спінових хвиль, магнітна анізотропія, параметр затухання, магнітні сплави з ефектом пам'яті форми, сплави Гейслера.

ABSTRACT

Popadiuk D. L. The influence of crystal structure on magnetostatic and magnetodynamic properties of epitaxial films of Heusler alloys — qualification scientific work in the form of a manuscript. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 105 — Applied Physics and Nanomaterials. — V.G. Baryakhtar Institute of Magnetism of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2025.

The main goal of the research carried out in the dissertation was to determine the influence of the micro and mesoscopic crystal structure of epitaxial films of Heusler alloys on their magnetic and magnetodynamic characteristics, as well as to establish technological methods for their control.

The creation of magnetic nanoelectronics requires solution of a number of fundamental and technological problems. Among the fundamental ones, it should be noted the problem of controlling magnetic dynamics and magnetic parameters of nanosystems (magnetic anisotropy, damping coefficients, exchange constant, etc.). From an applied point of view, there is an urgent need to find materials having parameters that meet the requirements of specific systems and devices, and, on the other hand, to be highly technological and easily integrated into modern industrial cycles. The most attractive would be to use all-metal magnetic elements, which manufacture is well developed and allows using standard technologies. In addition, such elements can be easily incorporated into modern microchips. One of the most promising materials for this is considered to be Heusler alloys. Calculations show that some Heusler alloys can have one hundred percent spin polarization. This statement still remains a theoretical prediction, but the degree of spin polarization in these alloys at room temperatures is high enough, and they are already used in spintronic devices. In addition, Heusler alloys based on iron and cobalt are characterized by the lowest magnetic damping parameter among metallic ferromagnets, which opens the way for their application in magnonics elements. The main problem with Heusler alloys in spintronics and magnonics is the fact that their magnetic properties strongly depend on the crystal structure (degree of ordering, uniformity, crystallite size, twin structure, etc.), which, in turn, are determined by the manufacturing and processing technology. Therefore, establishing the relationship

between the crystal structure and magnetic parameters of these materials, as well as the development of magnetic structures with controlled parameters is a relevant task. This dissertation study investigated the physical principles of a control of magnetic characteristics of epitaxial films of Heusler alloys.

The dissertation consists of four sections. The ***Introduction*** sets out the main arguments regarding the relevance of the chosen topic, defines the main goal and objectives of the research, and outlines the object and subject of study. In addition, the key scientific results that are presented for defense and reflect the novelty of the results obtained are formulated, and the personal contribution of the applicant to the work performed is shown. The information on the approval of scientific results at professional scientific conferences and on the connection of the dissertation research with scientific research works is also provided.

The ***First section*** contains information on the current state of research on thin films of Heusler alloys and justification of the relevance and novelty of the results described in the following sections. Some main data on the structure and magnetic properties of Heusler alloys are presented with an emphasis on the features that occur in thin epitaxial films of these materials.

The ***Second section*** provides a brief information on the experimental methods used in this work to study the structural and magnetic properties of the samples (energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, atomic force microscopy, vibrational magnetometry, ferromagnetic resonance and Brillouin scattering), as well as the basic physical principles that underlie them.

The ***Third section*** is devoted to the study of the structure and magnetic properties of epitaxial films of Co_2FeGe Heusler alloy deposited on single-crystal MgO (100) substrates. This study shows the significant role of heat treatment in optimizing the magnetic properties of Co_2FeGe films for applications in spintronics and magnonics systems. It was shown how the magnetostatic and magnetodynamic properties are affected by the microstructure of the films, which, in turn, is affected by heat treatment. In particular, it was demonstrated that the effect of the thermal treatment is non-

monotonic in nature and ways to optimize technological parameters to achieve the desired magnetic properties of the films are shown.

The ***Fourth section*** presents the results of the investigation of the influence of the mesoscopic spatially periodic twin structure, which is formed in epitaxial films of alloys with a magnetic shape memory effect, on their magnetic properties and magnetodynamic characteristics. The mechanisms of formation of a spatially periodic twin structure in thin films of alloys with a shape memory effect and the influence of the film thickness on the period of such a structure are discussed. The analogy between nanotwin structures and layered systems based on ferromagnets is shown.

Keywords: electron spin resonance, crystal structure, atomic force microscopy, Brillouin scattering, spin wave dynamics, magnetic anisotropy, damping parameter, magnetic alloys with a shape memory effect, Heusler alloys.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Матеріали дисертаційної роботи представлені у **4 статтях у наукових фахових журналах**, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних Web of Science (WoS) та Scopus, з яких 2 статті опубліковано в журналах, які входять до квартилю Q1 відповідно до SCImago Scientific Journal Rankings:

1. Popadiuk D., Vovk A., Bunyaev S. A., Kakazei G. N., Araújo J. P., Strichovanec P., Algarabel P. A., Golub V., Kravets A. F., Korenivski V., Trzaskowska A. (2025). Spin waves in Co_2FeGe films. *Journal of Applied Physics.* 137 (12): 123902.
   https://doi.org/10.1063/5.0255241 (Q2, Scopus, WoS)
2. Vovk A., Popadiuk D., Postolnyi B., Bunyaev S., Štrichovanec P., Pardo J.Á., Algarabel P.A., Salyuk O., Korenivski V., Kakazei G.N., Golub V.O., Araujo J.P. (2024). Effect of Thermal Processing on the Structural and Magnetic Properties of Epitaxial Co_2FeGe Films. *Nanomaterials.* 14(21):1745.
   https://doi.org/10.3390/nano14211745 (Q2,Scopus, Q2,WoS)
3. Golub V., Aseguinolaza I.R., Salyuk O., Popadiuk D., Sharay I., Fernández R., Alexandrakis V., Bunyaev S.A., Kakazei G.N., Barandiarán J.M., Chernenko V.A. (2021). Thickness dependences of structural and magnetic properties of Ni(Co)MnSn/MgO(001) thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 862, 158474.
   https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158474 (Q1, Scopus, WoS)
4. Golub V.O., Lvov V.A., Aseguinolaza I., Salyuk O., Popadiuk D., **Kharlan Y.**, Kakazei G.N., Araujo J.P., Barandiaran J.M., Chernenko V.A., Antiferromagnetic coupling between martensitic twin variants observed by magnetic resonance in Ni-Mn-Sn-Co films. *Phys. Rev. B*. *95*, 024422, (2017).
   https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.024422 (Q1, Scopus, WoS)

Праці, які засвідчують апробацію результатів, представлених в дисертаційній роботі:

1. Popadiuk D., Mielcarek S., Golub V., Vovk A., Mielcarek S., Trzaskowska A. / Brillouin light scattering study of Co_2FeGe Heusler thin films // The Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2023) (Poznan, Poland). — August 27 – September 1, 2023.
2. Popadiuk D., Mielcarek S., Golub V., Vovk A., Mielcarek S., Trzaskowska A. / Brillouin light scattering study of Co_2FeGe Heusler thin films // The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM 2023 (PM'23) (Poznan, Poland). — June 26–30, 2023.
3. Popadiuk D., Vovk A., Bunyaev S. A., Štrichovanec P., Postolnyi B., Apolinario A., Pardo J. Á., Algarabel P. A., Kakazei G. N., Araujo J. P. / Control of structural and magnetic properties of epitaxial Co_2FeGe films by deposition and annealing temperature // 4th International Advanced School on Magnonics 2022 (Porto, Portugal). — July 18 – 22, 2022.
4. Popadiuk D., Barandiaran J. M., Chernenko V., Golub V. / Thickness dependences of structural and magnetic properties of the Epitaxial Ni(Co)MnSn Films // IEEE-2021 International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (Odessa, Ukraine). — September 5 – 11, 2021.
5. Popadiuk D., Barandiaran J. M., Chernenko V., Golub V. / The evolution of the microstructure, transformation behavior and magnetic resonance properties of the epitaxial Ni(Co)MnSn films // MagIC+ Magnetism, Interactions and Complexity (Poznan, Poland). — July 5 – 7, 2021.
6. Kharlan Y., Popadiuk D. / Giant fourfold magnetic anisotropy in nanotwinned NiMnGa epitaxial film // IEP-2019 Conference of Young Scientists and Post-graduate Students (Uzhhorod, Ukraine). — May 21 – 24, 2019.
7. Golub V., Popadiuk D., Kharlan Y., Saliuk O. / Ferromagnetic resonance in epitaxial films of magnetic shape memory alloys // International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Chernivtsi, Ukraine). — August 2017.

8. Kharlan Y., Popadiuk D. / Antiferromagnetic resonance in mesotwined NiMnCoSn films // VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (Kharkiv, Ukraine). — June 6 – 10, 2016.

ЗМІСТ

ЗМІСТ 11
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 13
ВСТУП 14
РОЗДІЛ 1. СПЛАВИ ГЕЙСЛЕРА: СТРУКТУРА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ 20
1.1 Сплави Гейслера. Загальні відомості 20
1.2 Магнітні властивості магнітних сплавів з ефектом пам'яті форми 25
1.2.1 Магнітні властивості МСЕПФ в аустенітному стані 27
1.2.2 Двійникова структура МСЕПФ в мартенситному стані 322
1.2.3 Орієнтація двійникових границь в епітаксіальних плівках. 333
1.2.4 Магнітокристалічна анізотропія МСЕПФ в мартенситному стані ... 355
1.2.5 Магнітні властивості МСЕПФ з тонкою двійниковою структурою 39
1.2.6 Феромагнітна обмінна взаємодія між двійниковими варіантами 40
1.2.7 Тетрагональна плівка МСЕПФ 40
1.2.8 Орторомбічні плівки МСЕПФ з двійниковими границями типу А 41
1.2.9 Орторомбічна плівка МСЕПФ з двійниковими границями типу В 41
1.2.10 Антиферомагнітний обмін між двійниками 42
1.2.11 Магнітна структура двійникованих плівок та фольг МСЕПФ. 43
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ 488
2.1. Енерго-дисперсійна рентгенівська спектроскопія та рентгенівська дифракція 499
2.2. Вібраційна магнітометрія 50
2.3. Феромагнітний резонанс 522
2.4 Брілюенівське розсіяння світла 533
2.5 Атомно-силова мікроскопія 555
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА СТРУКТУРНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПІТАКСІАЛЬНИХ ПЛІВОК Co_2FeGe 577
3.1 Матеріали та методи 588

3.2 Результати та обговорення 61
3.2.1 Структура та морфологія плівок 61
3.2.2. Магнітостатичні властивості 68
3.2.3. Магнітодинамічні властивості 70
3.2.4. Брілюенівське розсіювання світла 77
Висновки до розділу 845
РОЗДІЛ4. СПІНОВА ДИНАМІКА НАНОДВІЙНИКОВАНИХ ПЛІВОК СПЛАВУ Ni-Mn-Sn-Co 866
4.1 Антиферомагнітний зв'язок між феромагнітними варіантами мартенситних двійників в плівці Ni-Mn-Sn-Co 86
4.2 Залежність структурних і магнітних властивостей тонких плівок Ni(Co)MnSn/MgO(001)) їх від товщини 97
Висновки до розділу 113
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ 114
Список літератури 116

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

РСА	–	рентгеноструктурний аналіз
РФА	–	рентгенівський фазовий аналіз
ДРС	–	дифракція рентгенівських променів
ВМЗ	–	вібраційна магнітометрія зразка
ФМР	–	феромагнітний резонанс
ріняння ЛЛ	–	рівняння Ландфу-Ліфшиця
ріняння ЛЛГ	–	рівняння Ландфу-Ліфшиця-Гілберта
БЛС	–	Бріллюенівське розсіювання світла
геометрія ДЕ	–	Геометрія Деймона-Ешбаха
АСМ	–	атомно-силова мікроскопія
ЕПФ	–	ефект пам’яті форми
МЕПФ	–	магнітний ефект пам’яті форми
МП	–	мартенситний перехід

ВСТУП

Актуальність теми

Незважаючи на значний прогрес у розвитку сучасної напівпровідникової наноелектроніки, залишається низка проблем, пов’язаних з необхідністю підвищення швидкості запису і обробки інформації та підвищення енергоефективності. Одним з основних напрямків подальшого розвитку інформаційних систем вважають використання магнітних наноелементів в якості базових. Використання спінового (або спін-поляризованого) струму та спінових хвиль знімає обмеження на швидкість запису обробки інформації, які існують в сучасних напівпровідникових системах, а також дозволяє на 2-3 порядки зменшити теплові втрати. Все це є предметом дослідження спінтроніки та магноніки, наукових напрямків, які активно розвиваються зараз.

Не менш привабливим є також застосування магнітних наноелементів в якості високошвидкісних та високочутливих датчиків магнітного поля, зокрема, в автомобільній та авіаційній промисловості, які використовують ефект гігантського магнітоопору. Також магнітні елементи вже використовуються в якості енергонезалежних малогабаритних датчиків деформацій на основі магнітопружного ефекту.

Однак створення магнітної наноелектроніки потребує розв’язання низки як фундаментальних, так і технологічних проблем. Серед фундаментальних слід зазначити проблеми керування магнітною динамікою та магнітними параметрами наносистем (магнітною анізотропією, коефіцієнтами затухання, обмінною константою, тощо). З прикладної точки зору є нагальна необхідність пошуку матеріалів, які мають параметри, що відповідають вимогам конкретних систем та приладів, а, з іншого боку, є високотехнологічними і можуть бути легко інтегровані в сучасні промислові цикли. Наприклад, основні елементи сучасної магноніки створені на базі феритів, оскільки вони мають найменший коефіцієнт затухання. Однак, технологія виготовлення наноелементів на базі феритів є доволі складною, що обмежує їх використання в промисловому масштабі. Більш привабливим було б

використання суцільнометалевих магнітних елементів, технологія виготовлення яких є достатньо відпрацьованою і дозволяє використовувати стандартні технологічні потужності. Крім того, такі елементи можуть бути легко інкорпоровані в сучасні мікросхеми. Одним з найбільш перспективних матеріалів для цього вважаються сплави Гейслера. Розрахунки показують, що деякі сплави Гейслера можуть мати стовідсоткову спінову поляризацію. Дане твердження досі залишається теоретичним передбаченням, але ступінь спінової поляризації в цих сплавах є значними в області кімнатних температур, і вони вже використовуються в спінтроніці. Крім того, сплави Гейслера на основі заліза та кобальту характеризуються найнижчим серед металічних феромагнетиків коефіцієнтом магнітного затухання, що відкриває шлях для їх застосування в елементах магноніки.

Основною проблемою на шляху використання сплавів Гейслера в спінтроніці та магноніці є той факт, що їхні магнітні властивості суттєво залежать від кристалічної структури (ступеня впорядкованості, однорідності, розмірів кристалітів, двійникової структури, тощо), яка, в свою чергу, визначається технологію виготовлення та обробки. Тому встановлення взаємозв'язку між кристалічною структурою та магнітними параметрами цих матеріалів, а також розробка магнітних структур з контрольованими параметрами є актуальною задачею. В даній дисертаційній роботі досліджувались фізичні закономірності формування магнітних характеристик епітаксіальних плівок сплавів Гейслера.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана в Інституті магнетизму імені В.Г. Бар'яхтара Національної академії наук України в рамках гранту Національного фонду досліджень України «Розробка фізичних основ магнітної наноелектроніки» (2021-2023 рр., номер держ. реєстр. 0120U104903, 0121U111274, 0123U102612), в рамках відомчих тем «Фізичні основи створення функціональних матеріалів для магнітної наноелектроніки» (2019-2021 рр., номер держ. реєстр. 0119U001229), «Магнітна

динаміка композитних наноструктур з антиферомагнітним зв'язком » (2022-2026 рр., номер держ. реєстрації 0122U001885).

Мета роботи і завдання досліджень

Основною ***метою*** досліджень, проведених у дисертаційній роботі, було визначення впливу мікро та мезоскопічної кристалічної структури епітаксіальних плівок сплавів Гейслера на їх магнітні та магнітотинамічні характеристики, а також встановлення технологічних методів їх контролю.

Для досягнення мети дисертаційної роботи були сформульовані наступні ***завдання***:

1. Визначити закономірності формування нанодвійникової структури в епітаксіальних плівках сплавів Гейслера з ефектом пам’яті форми.
2. Проаналізувати вплив нанодвійникової структури на магнітостатичні та магнітодинамічні характеристики тонких епітаксіальних плівок сплавів Гейслера з ефектом пам’яті форми.
3. Встановити вплив технологічних параметрів, таких як температура підкладинки та температура відпалу, на кристалічну структуру та ступень впорядкованості епітаксиальних плівок сплавів Гейслера.
4. Виявити зв'язок між кристалічною структурою та магнітодинамічними характеристиками сплавів Гейслера.

Об’єкт дослідження – тонкі епітаксіальні плівки сплавів Гейслера.

Предмет дослідження – вплив кристалічної структури на магнітостатичні та магнітодинамічні властивості епітаксіальних плівок сплавів Гейслера.

Методи дослідження: рентгеноструктурний аналіз, атомна силова мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія, магнітометрія, феромагнітний резонанс, брілюенівське розсіювання світла.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному**:**

1. Вперше проведено систематичні дослідження формування нанодвійникової структури в епітаксіальних плівках сплавів Ni(Co)MnSn з

магнітним ефектом пам’яті форми різної товщини. Отримані результати були пояснені в рамках феноменологічної моделі, яка враховує конкуренцію напружень, що виникають на інтерфейсі плівка/підкладинка та на границях двійників.

2. Вперше експериментально продемонстровано, що магніторезонансні властивості нанодвійникової епітаксіальної плівки сплаву Ni(Co)MnSn є аналогічними до резонансних властивостей синтетичних антиферомагнетиків.

3. Вперше проведені систематичні дослідження кореляції між технологією отримання, кристалічною структурою та магнітостатичними і магнітодинамічними характеристиками тонких епітаксіальних плівок Co_2FeGe. Встановлені оптимальні умови для отримання зразків з максимальними значеннями намагніченості, обмінної жорсткості та мінімальною спін-динамічною дисипацією енергії, що є необхідним для створення елементів високошвидкісних спінтронних пристроїв.

4. Показана наявність сильної гібридизації спінових хвиль в тонких епітаксіальних плівках Co_2FeGe у геометрії Деймона-Ешбаха, що є привабливим для застосування в магнонних схемах обробки сигналів.

Практичне значення отриманих результатів

1. Явище нанодвійникування в епітакіальних плівках сплавів з магнітним ефектом пам’яті форми може бути використано для створення магнонних та магнітофотонних кристалів. При цьому, технологія виготовлення таких кристалів є досить простою, а період отриманих структур можна варіювати в широкому діапазоні.
2. Нанодвійникові епітаксіальні плівки сплаву Ni(Co)MnSn можуть використовуваться в якості магніторезистивних датчиків, а також мають широку перспективу застосування в різноманітних пристроях спінтроніки та магноніки.
3. Проведені систематичні дослідження кореляції між технологією отримання, кристалічною структурою та магнітостатичними і магнітодинамічними характеристиками тонких епітаксіальних плівок

Co_2FeGe дають можливість для створення матеріалів з контрольованими значеннями магнітних параметрів (намагніченістю, обмінною жорсткістю, магнітною анізотропією, спін-динамічним коефіцієнтом затухання, тощо), що є необхідним для високошвидкісних спінтронних пристроїв.

4. Наявність сильної гібридизації спінових хвиль в тонких епітаксіальних плівках Co_2FeGe є привабливим для застосування в магнонних схемах обробки сигналів.

Особистий внесок здобувача

Дисертація є самостійною науковою працею, в якій висвітлені власні ідеї та розробки автора, що дозволили вирішити поставлені завдання. У всіх роботах дисертант відповідала частково або повністю за планування та проведення експерименту, обробку та аналіз отриманих експериментальних даних, а також підготовку матеріалів для публікації. В роботі [1] автор приймала участь в експериментальному дослідженні феромагнітного резонансу та магнітних характеристик, крім того вона проводила обробку експериментальних даних та їх порівняльний аналіз з даними кристалографічних досліджень. В роботі [2], вона крім того проводила експериментальні дослідження спектрів брілюенівського розсіювання світла та їх аналіз. Основний внесок автора в роботи [3] і [4] – експериментальні дослідження з використанням методик феромагнітного резонансу і атомної силової мікроскопії, обробка результатів та їх аналіз. Використані в дисертації ідеї, положення чи гіпотези інших авторів мають відповідні посилання і використані лише для підкріплення ідей здобувача.

Апробація результатів дисертації

За матеріалами дисертації опубліковано 4 наукові статті у провідних фахових міжнародних журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних Scopus та Web of Science. Всі вони відносяться до квартилів Q1 та Q2.

Окрім того, матеріали дисертаційної роботи представлені у вигляді доповідей на міжнародних наукових конференціях:

- The Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2023) (Poznan, Poland). — August 27 – September 1, 2023.
- The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM 2023 (PM’23) (Poznan, Poland). — June 26–30, 2023.
- 4th International Advanced School on Magnonics 2022 (Porto, Portugal). — July 18 – 22, 2022.
- IEEE-2021 International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” (Odessa, Ukraine). — September 5 – 11, 2021.
- MagIC+ Magnetism, Interactions and Complexity (Poznan, Poland). — July 5 – 7, 2021.
- IEP-2019 Conference of Young Scientists and Post-graduate Students (Uzhhorod, Ukraine). — May 21 – 24, 2019.
- International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (Chernivtsi, Ukraine). — August 2017.
- VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (Kharkiv, Ukraine). — June 6 – 10, 2016.

Структура та обсяг роботи

Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку цитованої літератури. Вона викладена на 133 сторінці та містить 41 рисунок, 4 таблиці і список літературних джерел (157 найменувань).

РОЗДІЛ 1. СПЛАВИ ГЕЙСЛЕРА: СТРУКТУРА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ

1.1 Сплави Гейслера. Загальні відомості

Магнітні матеріали відіграють значну роль у розвитку сучасної науки і техніки. Вони є базовими елементами багатьох пристроїв, від трансформаторів та електродвигунів до систем запису і обробки інформації. Зараз магнітні матеріали досить активно використовуються в біології та медицині, зокрема магнітно-резонансній томографії, системах візуалізації внутрішніх органів, цільовій доставці ліків, тощо. Розуміння природи магнетизму не лише збагачує наші наукові знання, але й стимулює створення інноваційних рішень в електроніці, енергетиці та квантових обчисленнях.

Дана дисертаційна робота головним чином зосереджена на дослідженні сплавів Гейслера. Такі сплави мають чітку стехіометрію, відносяться до інтерметалічних сполук, які демонструють широкий спектр магнітних властивостей. Вони зараз активно використовуються або мають перспективу застосування в якості актуаторів, магнітних датчиків, базових елементів пристроїв спінтроніки та магноніки. Останні напрямки потребують дослідження плівкових структур на основі цих сполук.

Цей розділ містить інформацію про сучасний стан дослідження цих матеріалів та обгрунтування актуальності та новизни результатів, які описані в подальших розділах.

Відкриття сплавів Гейслера датують XIX століттям, коли Конрад Гейслер створив сплав, який згодом став відомим як *повний сплав Гейслера*. Він запропонував замінити фосфор у бронзових сплавах на марганець, що суттєво зміцнило матеріал. Наприкінці XIX століття ця технологія поширилася, і сплави Cu-Mn-Sn стали широко використовуватися. Ці сплави можна було прокатувати й кувати і вони знайшли широке застосування для виготовлення кріплень парових двигунів локомотивів та в електричних вимірювальних приладах. Завдяки низькому коефіцієнту теплового розширення дроти з цих сплавів використовувалися в якості

осердя в котушках для намотування мідних провідників. Широкому промисловому застосуванню цих сплавів сприяла також їх висока *структурна стабільність* [1].

Пізніше Фрідріх Гейслер виявив, що хоча до сплавів Cu-Mn-(Sn, Al, As, W, Sb, B) не входять магнітні елементи, ці сполуки мають *феромагнітні властивості* [2]. Пізніше було встановлено, що сплави Гейслера мають певну кристалічну структуру, і під цією назвою ми зараз знаємо велику групу інтерметалічних сполук з феромагнітними властивостями, які складаються з немагнітних або частково магнітних елементів (таких як Fe, Co, Ni) [3].

Феромагнетизм, який виникає у сполуках, що складаються з немагнітних елементів, привернув увагу науковців. Спочатку вважалося, що їх феромагнітну поведінку обумовлюють домішки заліза, однак це було спростовано дослідженнями Гейслера-Гаупта [4] та Хонди [5]. Росс та Грей [3,6] вважали, що магнетизм виникає за рахунок сполук $Cu_{13}Al$ та $Cu_{13}Sn$. Проте і це припущення було спростовано подальшими дослідженнями. Термічна обробка дозволила отримати однорідні сплави стехіометричного складу і це дало можливість встановити, що магнетизм виникає саме за рахунок формування інтерметалічних сполук. Росс і Грей [6] показали, що сплави з композиціями Cu_2MnAl і Cu_6Mn_3Sn мають найвищі значення намагніченості насичення. Тейк і Семм [7] підтвердили наявність двох максимумів намагніченості у сплавах Cu_2MnAl і Cu_6Mn_3Sn. Було також встановлено, що найвищі значення намагніченості спостерігалися у сплавах Гейслера з алюмінієм.

Відкриття напівметалічності Грутом у 1983 році створило можливість застосування цих матеріалів у спінтронних пристроях, особливо після відкриття ефекту гігантського магнітоопору в 1988 році [8].

В роботі Вебстера та ін. [9] вперше описане мартенситне перетворення в сплавах Ni_2MnGa. Таким чином, було відкрито новий клас матеріалів - магнітні сплави з ефектом пам’яті форми. Було показано, зокрема, можливість створити магнітно-індуковані деформації в таких сполуках в мартенситній фазі і відкрило шляхи для створення інноваційних магнітомеханічних приводів (актуаторів). Як було встановлено пізніше, стимуляція ефекту пам’яті форми за допомогою магнітного поля може значно покращити ефективність таких приводів. Визначним

досягненням у цій галузі стало спостереження ефекту гігантської деформації (~0.20%) у ненапруженому кристалі Ni_2MnGa уздовж напрямку [001] під впливом магнітного поля 8 кЕ в роботі Уллакко та ін. [10].

Сплави Гейслера складаються з трьох або більше металевих (або металоїдних) елементів, які не обов'язково є магнітними за природою. Залежно від складу, їх поділяють на половинні, повні, обернені, бінарні та четвертинні сплави Гейслера [3]. Загалом, сплави Гейслера зазвичай складаються з двох перехідних металів (X, Y) та s-p елементів з 3-ї або 4-ї групи (Z) (див. Рис.1.1).

Половинні сплави Гейслера (Half-Heusler alloys) мають елементний склад *XYZ* (1:1:1). У такій структурі елементи X^+ і Y^+ - аніони, а Z^- — катіони. В цих сполуках спостерігається поєднання сильного іонного зв'язку (між елементами *X* і *Z*) та ковалентного зв'язку (між *Y* і *Z*). Це є характерним для цих сполук. Типова кристалічна структура відповідає типу *C1b*, що належить до просторової групи $F\bar{4}3m$.

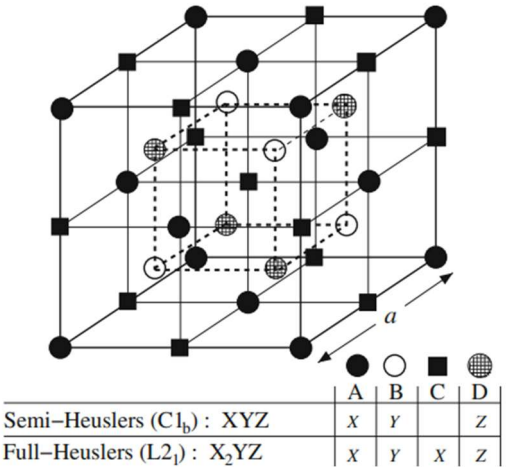

Рис. 1.1. Кристалічна структура та склад половинних та повних сплавів Гейслера. Гратка складається з 4 вбудованих ГЦК решіток [1].

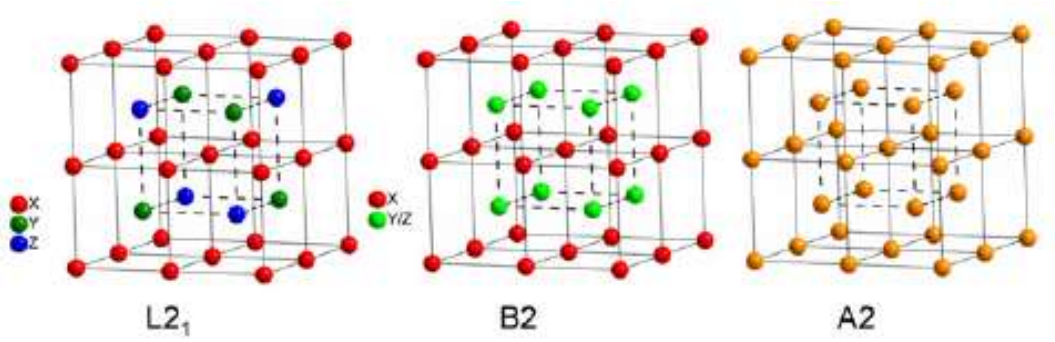

Рис. 1.2. Впорядкована структура $L2_1$ сплаву Гейслера (ліворуч) та найпростіші типи невпорядкованості: структура B2 (посередині) та A2 (праворуч) [1]. Всі положення зміщені на (1/4, 1/4, 1/4) відносно стандартної комірки $Fm\bar{3}m$, щоб зробити показати надструктуру CsCl.

Повні сплави Гейслера (Full-Heusler alloys) описуються формулою X_2YZ. Ці сплави зазвичай містять перехідні метали на першій позиції (наприклад, Co_2FeGe, Cu_2MnSn). У випадках, коли Y є найбільш електропозитивним елементом, елементний порядок може змінюватися, як, наприклад, у $LiCu_2Sb$. Ступінь структурного впорядкування у повних сплавах Гейслера суттєво впливає на їхні магнітні властивості. Найстабільнішою є кубічна структура $L2_1$ із симетрією $Fm\bar{3}m$. Часткове впорядкування спостерігаються у структурі типу *B2*, а повне розупорядкування відповідає структурі *A2* (див. рис. 1.2).

Обернені сплави Гейслера (Inverse-Heusler alloys) мають таку саму формулу, як і повні сплави Гейслера (X_2YZ). Однак у цьому типі сполук валентність Y вища, ніж X. В результаті X і Z утворюють більш сильні іонні зв'язки. Структурне впорядкування відповідає типу XA або X_a, з симетрією $F\bar{4}3m$.

Бінарні сплави Гейслера (Binary-Heusler alloys) мають структурну формулу X_3Z. Симетрія всередині елементарної комірки є або тетраедричною, або октаедричною, залежно від розташування атомів X. Тетраедрична симетрія виникає, коли чотири атоми X і два атоми Z оточують два атоми X. Октаедрична конфігурація реалізується, коли в найближчому оточенні атома X знаходиться вісім інших атомів

X. Елементарна комірка зазвичай має гранецентровану кубічну структуру типу $D0_3$ з симетрією $Fm\bar{3}m$.

Четвертинні сплави Гейслера (Quaternary-Heusler alloys) мають додатковий перехідний метал у своєму складі. Перехідні метали *X* і *X** мають вищу валентність, ніж *Y*, причому *X* має найвищу валентність. Ці сплави мають симетрію $F\bar{4}3m$, аналогічно до половинних і обернених сплавів Гейслера. Структура і впорядкування четвертинних сплавів Гейслера можуть порушуватися при зміні параметрів ґратки або при наявності домішок, коли домішкові атоми замінюють основні. Розупорядкування також суттєво впливає як на структурні, так і на магнітні властивості цих матеріалів.

Значна частина цієї дисертаційної роботи присвячена дослідженню тонких плівок повних сплавів Гейслера з акцентом на їх магнітні властивості і їх взаємозв'язку з мікроструктурою плівок для визначення оптимальних умов виготовлення. Особлива увага приділяється спін-динамічним властивостям у досліджуваних плівках, які є важливими для застосування у пристроях спінтроніки і магноніки.

Однією з найбільш привабливих властивостей цих сполук, є перспектива досягнути 100% спінової поляризації електронів, що є бажаним для створення магнітоелектронних пристроїв та сенсорів. Це пов'язано з тим, що в деяких сполуках можна отримати заборонену зону на рівні Фермі в одній зі спінових підзон, тобто одна спінова підзона демонструє напівпровідникові провідність, а інша — металеву (див. рис. 1.3). Хоча сто відсоткова спінова поляризація поки що є лише в теоретичних розрахунках, у деяких сплавах вдалося досягти дуже високого ступеню спінової поляризації. Напівметалічна поведінка вперше була виявлена у сплавах Ni-Mn-Sn Грутом у 1983 році [11], що відкрило шлях до їх застосування в пристроях, що базуються на явищах гігантського магнітоопору, тунельного магнітоопору та перенесенні спінового моменту. Зокрема, це використовується для зберігання даних в магнітній енергонезалежній пам'яті з довільним доступом (MRAM).

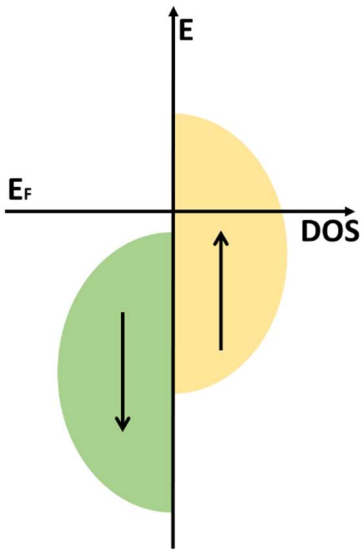

Рис. 1.3. Густина станів (DOS) на рівні Фермі (E_F) для електронів зі спіном вверх та спіном вниз.

1.2 Магнітні властивості магнітних сплавів з ефектом пам'яті форми

В магнітних сплавах Гейслера з ефектом пам'яті форми (МСЕПФ) спостерігається мартенситне перетворення (МП) – перехід з високосиметричної аустенітної (кубічної) фази при високих температурах в менш симетричну (тетрагональну, орторомбічну, тощо) мартенситну фазу (Рис. 1.4). Цей перехід супроводжується, зокрема, суттєвою зміною магнітної структури.

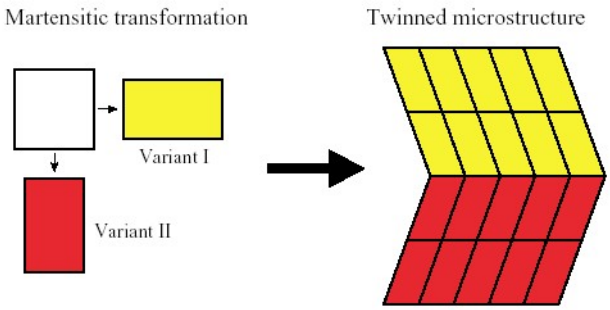

Рис. 1.4. Схематичне двовимірна ілюстрація мартенситного перетворення та двійникування.

На даний момент проведено досить багато досліджень щодо формування ієрархічної двійникової структури мартенситу, яка виникає внаслідок мінімізації

пружної енергії аж до атомного рівня. Проте, проблема взаємозв'язку між нанорозмірними двійниками та магнетизмом в МСЕПФ привернула увагу дослідників досить нещодавно. Так, було встановлено що нанодвійникова структура може не тільки суттєво модифікувати основні фізичні параметри МСЕПФ, але й якісно змінювати їхню природу, що, зокрема, знаходить відображення в їх магнітостатичних і магнітодинамічних властивостях. Наприклад, між субмікронними двійниковими компонентами феромагнітного мартенситу спостерігається сильна обмінна взаємодія, що призводить до зміни ефективної магнітної анізотропії та формування неколінеарної магнітної структури. Останнє призводить до появи від'ємного магнітоопору в широкому температурному діапазоні в хімічно однорідних зразках.

Сплави Гейслера з ефектом пам'яті форми інтенсивно досліджувались на протязі останніх десятиріч. Це пов'язано з тим, що ці сполуки мають досить незвичайні фізичні властивості та широкі перспективи використання у різних сферах інженерії та технології [12]. Інтерес до цих матеріалів значно зріс після відкриття ефекту магнітної пам'яті форми - значній зміні розмірів зразка (аж до 12%) за рахунок переміщенню двійникових границь під дією магнітного поля [13–15]. Подальші дослідження також показали, що в цих матеріалах може спостерігатись магніто-індукована супереластичність, прямий та обернений магнітокалоричний ефект, гігантський магнітоопір, обмінне зміщення тощо [15–20]. Як вже згадувалось раніше, деякі МСЕПФ можуть бути напівметалами та забезпечити 100-відсоткову спінову поляризацію електронів провідності [21,22]. Зокрема, електронну зонну структуру в цих сплавах можна контролювати, змінюючи ступінь атомного впорядкування. Це робить їх надзвичайно привабливими для використання в спінтроніці. Вузькі лінії магнітного резонансу та мале затухання в деяких з цих сплавів дозволяє розглядати їх також як перспективні матеріали для магноніки [23]. МСЕПФ привертають значну увагу з фундаментальної точки зору, оскільки в них спостерігається послідовність структурних перетворень (премартенситне, мартенситне та інтермартенситне), а

також магнітні фазові перетворення. В деяких з цих сплавів температура мартенситного перетворення співпадає з температурою Кюрі, завдяки якому має місце магнітоструктурне перетворення першого роду [17,24]. Такі магнітоструктурні перетворення супроводжуються сильною зміною магнітних параметрів, магнітоопору, магнітокалоричного ефекту, ефекту Холла, тощо [17,24,25]. Ці переходи та супутні ефекти можна контролювати за допомогою зовнішнього магнітного поля. Гігантський обернений магнітокалорічний ефект при фазовому перетворенні відкриває перспективу використання МСЕПФ для створення магнітних холодильників [15–17,26,27]. В деяких сплавах Гейслера спостерігається сильна конкуренція між феромагнітною та антиферомагнітною взаємодіями (див [28,29] та посилання в них), що обумовлює суттєву зміну магнітних параметрів під час фазового перетворення. На магнітні параметри сильно впливає двійникові структура МСЕПФ [30]. Найбільш яскраво це виражено в тонких плівках [31].

1.2.1 Магнітні властивості МСЕПФ в аустенітному стані

Густина магнітної вільної енергії МСЕПФ може бути представлена як сума магнітної та магнітопружної енергій:

$$F = F_m + F_{me}\,. \tag{1.1}$$

В аустенітному стані магнітну частину можна представити як суму Зеєманівської і магнітостатичної енергій та енергії магнітокристалічної анізотропії:

$$F_m = -(\mathbf{m}\cdot\mathbf{H})M(T) + \frac{1}{2}(\mathbf{m}\cdot\hat{\mathbf{N}}\cdot\mathbf{m})M^2(T) + K_{cub1}(m_x^2m_y^2 + m_x^2m_z^2 + m_y^2m_z^2) + K_{cub2}m_x^2m_y^2m_z^2 \tag{1.2}$$

Тут $\mathbf{m} = \mathbf{M}(T)/M(T)$ — одиничний вектор намагніченості з відповідними проекціями m_x, m_y і m_z на основні кристалографічні осі, $\mathbf{M}(T)$ — вектор намагніченості, T — температура, H — зовнішнє магнітне поле, K_{cub1} і K_{cub1} — константи кубічної анізотропії, і $\hat{\mathbf{N}}$ — тензор розмагнічуючих факторів.

Магнітопружна енергія може бути представлена як:

$$F_{me} = -\delta M^2(T)\left[\sqrt{3}u_2(m_x^2 - m_y^2) + u_3(2m_z^2 - m_y^2 - m_x^2)\right], \quad (1.3)$$

де δ — безрозмірна магнітопружна константа, а u_2 і u_2 - лінійна комбінацію компонентів тензору деформацій:

$$u_2 = \sqrt{3}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}), \quad u_2 = 2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xx}. \quad (1.4)$$

Через складний характер обмінної взаємодії в сплавах Гейслера намагніченість насичення та температура Кюрі суттєво залежать від атомного впорядкування [15,32]. Наприклад, квазіаморфні плівки, осаджені на охолоджену підкладинку, можуть бути практично немагнітними навіть за температур рідкого гелію [33]. Високотемпературний відпал призводить до зростання температури Кюрі (T_K) і намагніченості насичення. Залишкові напруження в плівці також можуть впливати на T_K [34]. Як наслідок, температура Кюрі може залежати від товщини плівки, що зумовлено релаксацією напружень на границі плівка-підкладинка [34].

Температурна залежність намагніченості насичення у більшості випадків може бути досить добре описана за допомогою стандартного рівняння:

$$M(T) = M(0)\tanh\left[\frac{T_C M(T)}{T M(0)}\right], \quad (1.5)$$

де M(0) — намагніченість насичення при 0 K. На Рис. 1.5 представлені експериментальні залежності намагніченості насичення, отримані для різних плівок МСЕПФ та результат розрахунку за формулою (1.5). Відмінність у високотемпературній поведінці (поява «хвостів» на експериментальних кривих) є просторова неоднорідність зразків і відмінність температури Кюрі в різних областях (див., наприклад, [26,27]). Поява таких неоднорідностей призводить також до розширення ліній феромагнітного резонансу (ФМР) при наближенні

температури до точки Кюрі [28-30], оскільки там неоднорідність магнітних параметрів є максимальною.

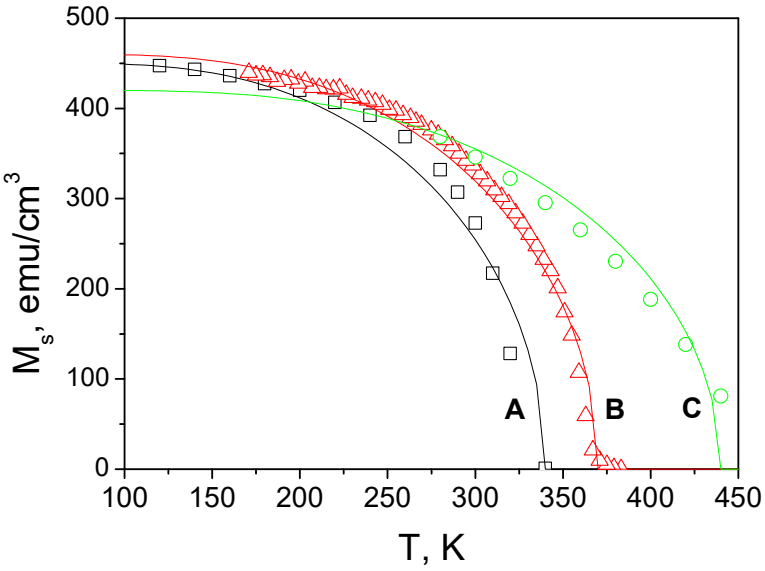

Рис. 1.5. Експериментальні температурні залежності намагніченості насичення в аустеніті для різних плівок МСЕПФ, досліджених в [28-30]. Лінії, проведені через експериментальні точки, розраховані за допомогою рівняння (1.5). (A) $Ni_{49.5}Mn_{28.0}Ga_{22.5}$/MgO, T_C = 340 K, M(0) = 450 emu/cm^3; (B) $Ni_{51.4}Mn_{28.3}Ga_{20.3}$/NaCl, T_C = 370 K, M(0) = 460 emu/cm^3; (C) $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Co_{4.2}Ga_{28.7}$/MgO T_C = 440 K, M(0) = 420 emu/cm^3.

Константа магнітокристалічної анізотропії в аустенітній фазі сплавів Гейслера МСЕПФ досить мала. Типові значення для кубічної фази Ni-Mn-Ga ~$2.7\cdot10^4$ ерг/см^3 [31]. Подібні результати були отримані з вимірів феромагнітного резонансу для епітаксіальних плівок Ni-Mn-Ga (див. Рис.1.6). На Рис. 1.6 представлена кутова залежність поля ФМР в площині плівки для епітаксіальної плівки $Ni_{49.5}Mn_{28.0}Ga_{22.5}$/MgO з товщиною 30 нм [28]. Максимальне і мінімальне резонансні поля відрізняються на 250 $E \approx 2H_{c1} = 4K_{c1}/M$. Таке поле анізотропії відповідає константі анізотропії $K_{c1} \approx 2.3\cdot10^4$ ерг/см^3.

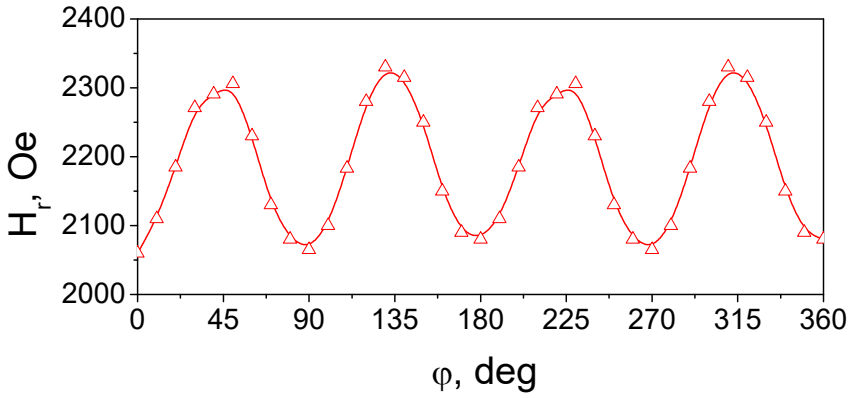

Рис. 1.6. Кутова залежність поля ФМР в площині плівки, отримана для епітаксіальної плівки $Ni_{49.5}Mn_{28.0}Ga_{22.5}$/MgO з товщиною 30 нм, в якій блокується мартенситне перетворення (див. [28]). T = 300 K.

Зазвичай основний вклад в магнітну анізотропію в кубічних сплавах Гейслера вносять внутрішні напруження. Цей внесок може бути досить значним, коли коефіцієнти розширення тонких плівок і підкладинок суттєво різняться. Залишкові напруження в плівці за даної температури T можна оцінити наступним чином [35,36]:

$$\sigma_f = \frac{E}{1-\nu}(\alpha_f - \alpha_s)(T_{an} - T) \quad , \tag{1.6}$$

де T_{an} — температура, при якій напруження в плівці відсутні. Ця температура зазвичай - температура осадження плівки або температура відпалу, за якої відбувається рекристалізація плівки. E і ν —модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона для плівки, α_f і α_s — коефіцієнти термічного розширення плівки і підкладинки відповідно.

У більшості випадків $\Delta T = (T_{an} - T) > 0$, тому знак напружень в площині плівки визначається знаком термопружної невідповідності $\Delta\alpha = (\alpha_f - \alpha_s)$. Для більшості тонких плівок, де в якості підкладинок використовують Si, $SrTiO_3$, Al_2O_3, YSZ, MgO, Mo, скло або слюду [37-46], $\Delta\alpha$ — додатна. Оскільки константа магнітострикції є від'ємною [43], формується анізотропія, перпендикулярна до площини плівки. NaCl — це майже єдина підкладинка, що використовується для

виготовлення таких плівок, де коефіцієнт термічного розширення ($44 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} [47]) набагато більший, ніж коефіцієнт термічного розширення сплавів Гейслера ($15 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} для Ni-Mn-Ga [48]). Від'ємне значення $\Delta\alpha$ призводить до появи біаксіальних стискаючих напружень в плівці та до формування анізотропії типу легка площина [29].

В плівках МСЕПФ поле магнітопружної анізотропії H_{me} може досягати декількох кілоерстед. На Рис. 1.7 представлена температурна залежність поля магнітопружної анізотропії в плівках Ni-Mn-Ga/NaCl (001) [29]. Значення поля анізотропії було отримано з порівняння температурної залежності намагніченості $M(T)$, що вимірювалась методом вібраційної магнітометрії, та температурної залежності ефективної намагніченості $4\pi M_{eff} = 4\pi M - H_{me}$, визначеної з даних ФМР.

Максимальне значення магнітопружної анізотропії можна оцінити, використовуючи наступні міркування. Біаксіальні напруження в плівці призводять до тетрагонального спотворення елементарної кристалографічної комірки. Для тетрагональних спотворень кубічної гратки магнітну анізотропію можна визначити за допомогою наступного рівняння [48]:

$$K_{me}(T) = -6\delta M^2(T)[1 - c(T)/a(T)], \qquad (1.7)$$

де a і c — параметри гратки тетрагональної фази. Для оцінки термопружної магнітної анізотропії це рівняння можна переписати наступним чином (див. (1.3) і (1.4)):

$$K_{me}(T) = -18\delta M^2(T)\Delta\alpha\Delta T. \qquad (1.8)$$

Абсолютне значення поля магнітопружної анізотропії, розраховане з використанням (1.8), є вищим, ніж визначене з експерименту (див. вставку на Рис.1.7). Це можна пояснити частковою рекристалізацією плівки з відповідною релаксацією внутрішніх напружень при охолодженні після відпалу. Значне відхилення експериментальних даних від теоретичних в околі температури Кюрі

обумовлене суттєвими експериментальними похибками при визначенні намагніченості в цьому температурному діапазоні.

Для інших підкладинок абсолютне значення $\Delta\alpha$ зазвичай на порядок нижче, отже типові значення магнітопружної анізотропії становить декількох сотень ерстед.

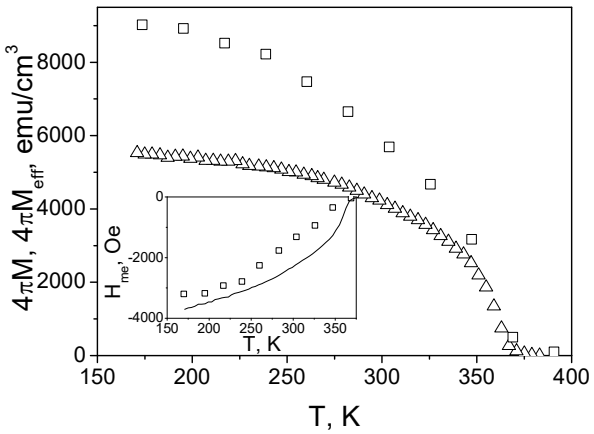

Рис. 1.7. Температурна залежність намагніченості насичення M (Δ), отримана методом магнітометрії, і ефективної намагніченості, Meff (□), визначена з даних ФМР. Отримані з експериментів значення поля магнітопружної анізотропії показані на вставці квадратами. Суцільна лінія на вставці — поле магнітопружної анізотропії, розрахована за формулою (1.8) при δ = -23 [48].

1.2.2 Двійникова структура МСЕПФ в мартенситному стані

МСЕПФ в мартенситному стані мають ієрархічну двійникові структуру з відповідними масштабами [49–54]. Кожна двійникова структура меншого масштабу служить для мінімізації пружної енергії, яка не скомпенсована двійникуванням більшого масштабу [55]. Найменший масштаб відповідає модуляції елементарної комірки [51,56]. Наступний рівень двійникування — це так зване формування мезоскопічних двійникових границь між по-різному орієнтованими елементарними комірками [51]. Розмір вищезазначених двійників може відрізнятися на декілька порядків. Двійникові структури різного масштабу по-різному впливають на магнітні властивості МСЕПФ.

Розмір найменших двійників (першого рівня) складає декілька елементарних комірок. Цей розмір є набагато меншим за довжину обмінної кореляції, яка приблизно дорівнює ширині доменної стінки [57]. Через сильну обмінну взаємодію між двійниками цього типу магнітні параметри такої структури є усередненими [48,58].

Ламінатні двійникові структури є зазвичай мезоскопічними. Вони головним чином впливають на процеси перемагнічування та формування доменної структури [54,59]. Вплив мезоскопічних мікророзмірних двійників на магнітні властивості (особливо на доменну структуру) інтенсивно досліджувався для масивних монокристалів. У випадку тонких плівок, стрічок та деяких масивних зразків розміри мезоскопічних двійників можуть бути нанометровими. Наявність нанодвійникової структури не тільки впливає на основні магнітні параметри МСЕПФ, а й також може призвести до якісної зміни магнітного стану. Це кардинально змінить магнітодинамічні та магніторезистивні характеристики цих матеріалів.

1.2.3 Орієнтація двійникових границь в епітаксіальних плівках.

У загальному випадку, двійникові границі - це кристалографічні площини, що розділяють двійникові варіанти мартенситу з різною орієнтацією. На поверхні зразка вони залишають характерні лінії (мікроструктурний візерунок). Для епітаксіальних плівок спостерігають два типи орієнтації поверхневого візерунку, які відрізняються різною орієнтацією по відношенню до країв підкладинки.

На рис.1.8 схематично зображено два типи двійникових границь для тонкої епітаксіальної плівки Ni-Mn-Ga на підкладинці MgO(100). Перший тип (тип А, чотири варіанти) двійникових границь нахилені під кутом 45^{o} по відношенню до нормалі плівки, і вони утворюють кут 45^{o} з краями підкладинки. Другий тип (тип В, два варіанти) - двійникові границі орієнтовані вздовж нормалі до площини плівки і їхні лінії на поверхні практично паралельні або перпендикулярні до країв

підкладинки. Всі ці шість варіантів є еквівалентними для масивного матеріалу. Інший випадок - для епітаксіальних тонких плівок, де різним двійникам відповідає різна пружна енергія, що обумовлено закріпленням плівки жорсткою підкладинкою. В залежності від складу, товщини та умов виготовлення в плівках може реалізуватися лише один тип двійникових границь [54,59,60]. Для орторомбічних плівок Ni-Mn-Ga тип B означає, що вісь *b* розташована перпендикулярно до площини плівки, в той час як осі *a* і *c* лежать в площині плівки. Для плівок типу A вісь *b* лежить в площині плівки, а вісь *a* чи вісь *c* розташована перпендикулярно до площини плівки.

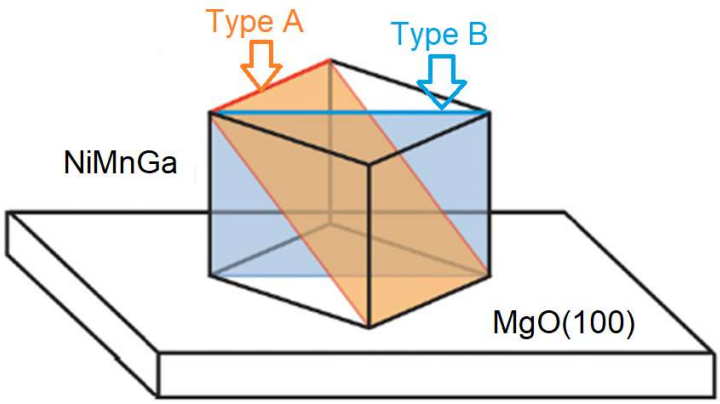

Рис. 1.8. Два типи орієнтації двійникових границь в епітаксіальних плівках Ni-Mn-Ga, осаджених на підкладинку MgO(100): (A) двійникові границі нахилені під кутом 45^{O} до нормалі плівки, і (B) двійникові границі розташовані перпендикулярно до площини плівки. Різні типи двійникових границь показані в рамках елементарної комірки аустеніту.

У випадку тетрагональної плівки вісь *c* має бути розташована в площині плівки для границь типу B через вимогу збереження площі поверхні. Для того, щоб задовільнити вимогу збереження площі поверхні плівки при мартенситному перетворенні, для границь типу A необхідно наявність принаймні трьох варіантів. Але, наскільки нам відомо, немає даних щодо експериментального спостереження такого типу границь.

Варто зазначити, що шість варіантів двійникових границь, описані вище, є спрощенням. Насправді, двійникові границі відхиляються і повертаються на

декілька градусів відносно площини {101} аустеніту. Таким чином, замість шести варіантів можливі 24 [61]. З іншого боку, для більшості плівок як відхилення, так і розворот пружно несумісні з жорсткою підкладинкою. І хоча цю несумісність можна частково компенсувати альтернативними двійниковими варіантами з протилежним знаком відхилення границь, але це практично не впливає на магнітні властивості [48], і, заради простоти, цими ефектами можна знехтувати.

1.2.4 Магнітокристалічна анізотропія МСЕПФ в мартенситному стані

Сильна магнітокристалічна анізотропія є ключовим фактором для виникнення магнітного ефекту пам'яті форми [62,63]. Але чим вища магнітокристалічна анізотропія зразка, тим більше магнітне поле потрібно прикласти для повороту намагніченості, який ініціює рух двійкових границь. Зниження порогового значення магнітного поля є актуальною науковою проблемою. Серед можливих шляхів вирішення цієї проблеми було запропоновано знизити ефективну магнітну анізотропію за рахунок мікро- і мезоскопічного двійникування [48].

Кубічно-тетрагональне мартенситне перетворення супроводжується спонтанною деформацією кубічної гратки, що можна описати за допомогою однорідного механізму спотворення Бейна. В системі координат з осями, спрямованими вздовж кристалографічних напрямків $\langle 100 \rangle$ і тетрагональною елементарною коміркою з віссю c вздовж z, ці деформації можна наближено описати наступним чином:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{zz} &= -2/3(1-c/a), \\ \varepsilon_{xx} &= \varepsilon_{yy} = 1/3(1-c/a). \end{aligned} \tag{1.9}$$

Спонтанна деформація кристалічної гратки супроводжується появою одновісної магнітної анізотропії

$$F_{2an} = F_{me} = -K_{2c} m_z^2, \tag{1.10}$$

$$K_{2c}(T) = -6\delta M^2(T)[1 - c(T)/a(T)]. \tag{1.11}$$

Ці рівняння легко отримати з рівнянь (1.3), (1.4), і (1.9), використовуючи співвідношення між компонентами одиничного вектору намагніченості $m_x^2 + m_y^2 = 1 - m_z^2$.

Мартенситне перетворення з кубічної в орторомбічну фазу описується діагональними компонентами тензора деформацій, які мають вид:

$$\varepsilon_{xx} = (a - a_0)/a_0, \quad \varepsilon_{yy} = (b - a_0)/a_0 \quad \varepsilon_{zz} = (c - a_0)/a_0. \tag{1.12}$$

де a_0 — параметр гратки кубічної фази, *a, b* і *c* — параметри гратки вздовж орторомбічних осей *x, y* і *z* відповідно. Наявність МП призводить до виникнення анізотропії другого порядку, яка описується наступним доданком

$$F_{2an} = -K_{2c} m_z^2 - K_{2b} m_y^2, \tag{1.13}$$

де

$$K_{2c} = -3\delta M^2 (a - c)/a_0, \;\; K_{2b} = -3\delta M^2 (2b - a - c)/a_0. \tag{1.14}$$

Рівняння (1.14) отримане шляхом підстановки (1.12) в (1.3) і (1.4).

Магнітокристалічна анізотропія четвертого описується:

$$F_{4an} = -\frac{1}{2}(K_{4a} m_x^4 + K_{4b} m_y^4 + K_{4c} m_z^4) \tag{1.15}$$

для орторомбічної фази і

$$F_{4an} = -\frac{1}{2}[K_{4a}(m_x^4 + m_y^4) + K_{4c} m_z^4] \tag{1.16}$$

для тетрагональної фази. Тут K_a, K_b і K_c - константи анізотропії четвертого порядку. Для інших типів МП можна отримати аналогічні рівняння, базуючись на основних принципах теорії Ландау.

Константи магнітної анізотропії четвертого порядку сплавів Гейслера в мартенситній фазі практично не досліджувались. Тим не менш, було встановлено, що абсолютне значення константи анізотропії четвертого порядку для немодульованої тетрагональної фази в масивному монокристалі $Ni_{49.7}Mn_{29.1}Ga_{21.2}$ не може бути більшим за $7\cdot10^4$ ерг/см^3 [64]. Це граничне значення приблизно в три рази більше константи анізотропії кубічної фази. Але константи анізотропії четвертого порядку, отримані з вимірювань методом ФМР, в епітаксіальних плівках Ni-Mn-Ga, осаджених на MgO(001), були на порядок більші [28,65].

Нещодавно було встановлено, що об'ємна магнітострикція та зміна об'єму внаслідок МП суттєво впливають на фізичні властивості феромагнітних сплавів з ефектом пам'яті форми [66-70] і, зокрема, на магнітну анізотропію [71]. Вплив зміни об'єму при МП на анізотропію другого порядку є аналогічним до наведеного вище випадку термічного розширення і призводить до появи магнітної анізотропії типу легка площина або одновісної анізотропії. Вплив зміни об'єму на магнітну анізотропію четвертого порядку буде обговорюватися нижче.

Деформацію ε_{ik}, що з'являється при МП через різницю параметрів гратки в мартенситній та аустенітній фазі, можна розділити на деформацію стискування $\mathrm{Sp}\,\varepsilon = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$ та деформацію зсуву $\varepsilon_{ik}^{sh} = \varepsilon_{ik} - (\mathrm{Sp}\,\varepsilon)\delta_{ik}/3$ (де $i,k = x, y, z$ і δ_{ik} — символ Кронекера). Деформація стискування (розширення) приблизно дорівнює зміні об'єму під час МП, а деформація зсуву описує деформацію, для якої виконується принцип збереження об'єму.

Неважко показати, що лінійно незалежними є лише три інваріантні доданки магнітопружної енергії:

$$\begin{aligned} I_1 &= \varepsilon_{xx} m_x^4 + \varepsilon_{yy} m_y^4 + \varepsilon_{zz} m_z^4, \\ I_2 &= (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})(m_x^4 + m_y^4 + m_z^4), \\ I_3 &= (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) M^2(T) / M^2(0), \end{aligned} \tag{1.17}$$

Все інші варіанти можуть бути представлені лінійною комбінацією I_1, I_2 та I_3, враховуючи, що $m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = 1$. Магнітно ізотропний інваріант I_3 не дає внеску в енергію одновісної магнітокристалічної анізотропії. Тоді, суму енергії магнітної анізотропії четвертого порядку та магнітопружної енергії кристалу можна представити наступним чином:

$$F = -\frac{1}{2}K_{cub}(m_x^4 + m_y^4 + m_z^4) - \frac{1}{2}\delta(m_x^4 + m_y^4 + m_z^4)\mathrm{Sp}\,\varepsilon - \frac{1}{2}\tilde{\delta}(\varepsilon_{xx}^{sh}m_x^4 + \varepsilon_{yy}^{sh}m_y^4 + \varepsilon_{zz}^{sh}m_z^4), \tag{1.18}$$

де K_{cub} — константа магнітної анізотропії четвертого порядку для кубічної гратки, δ та $\tilde{\delta}$ — феноменологічні коефіцієнти в доданку четвертого порядку за вектором намагніченості в вільній енергії (магнітопружні коефіцієнти четвертого порядку). Рівняння (1.18) можна переписати наступним чином

$$F = -\frac{1}{2}K_x m_x^4 - \frac{1}{2}K_y m_y^4 - \frac{1}{2}K_z m_z^4, \tag{1.19}$$

аналогічно рівнянню (1.16), підстановкою

$$K_i = K_{cub} + \delta\,\mathrm{Sp}\,\varepsilon + \tilde{\delta}\varepsilon_{ii}^{sh}, \quad i = x, y, z. \tag{1.20}$$

Енергія тетрагональної гратки, в якої головні осі спрямовані паралельно напрямку z, описується рівнянням (1.19), якщо покласти $K_x = K_y$. Константи анізотропії визначаються рівнянням (1.20) з компонентами деформації [71]

$$\varepsilon_{xx}^{sh} = \varepsilon_{yy}^{sh} = \frac{a - a_0}{a_0} - \mathrm{Sp}\,\varepsilon, \quad \varepsilon_{zz}^{sh} = \frac{c - a_0}{a_0} - \mathrm{Sp}\,\varepsilon, \quad \mathrm{Sp}\,\varepsilon = \frac{2a + c - 3a_0}{3a_0}. \tag{1.21}$$

Ці співвідношення також справедливі для нанодвійникованих плівок з тетрагональною та орторомбічною мартенситними структурами [71].

Магнітопружний доданок в (1.18) помітно перевищує значення константи кристалічної магнітної анізотропії K_{cub} [71]. В масивних кристалах при МП об'єм залишається майже сталим (зміна об'єму набагато менша за деформацію зсуву).

Інша ситуація для тонких плівок, де може спостерігатися досить велика зміна об'єму при МП. Ця зміна може бути, як додатна, так і від'ємна [72]. Це дозволило пояснити відмінність у знаках магнітної анізотропії четвертого порядку в площині плівки, яка формується в двох епітаксіальних плівках однакового складу та товщини, але виготовлених в різних технологічних умовах [28].

1.2.5 Магнітні властивості МСЕПФ з тонкою двійниковою структурою

Найпростіша теоретична модель, яка описує вплив двійникування на магнітну анізотропію МСЕПФ була запропонована досить давно в [73], але перші експериментальні спостереження цього фізичного ефекту були здійснені відносно нещодавно [74]. Було показано, що роздвійникування монокристалу Ni-Mn-Ga призводить до модифікації кривої намагніченості та зменшенню магнітної сприйнятливості кристалу [74]. Таким чином, зникнення двійників збільшує «ефективну» магнітну анізотропію. Це було підтверджено подальшими дослідженнями методом ФМР магнітної анізотропії в епітаксіальних плівках МСЕПФ [70,71,75]. Було показано, що магнітні моменти варіантів тонкої двійникової структури сильно зв'язані обмінною взаємодією, і двійникові структуру можна розглядати як ансамбль зв'язаних магнітних кластерів з усередненим полем анізотропії.

Густину енергії ефективної магнітної анізотропії двох варіантів тонкої двійникової структури можна представити наступним чином

$$\bar{F}_{ann}(\kappa) = \kappa F_{an}^{(1)} + (1-\kappa) F_{an}^{(2)}, \tag{1.22}$$

де $\kappa = V_1 / (V_1 + V_2)$ — об'ємна доля першої компоненти двійникової структури, $F_{an}^{(1)}$ і $F_{an}^{(2)}$ — густина енергії магнітної анізотропії відповідних двійникових компонент:

$$F_{an}^{(i)} = F_{2an}^{(i)} + F_{4an}^{(i)} \tag{1.23}$$

1.2.6 Феромагнітна обмінна взаємодія між двійниковими варіантами

Максимальний вплив двійникування на магнітну анізотропію буде спостерігатись, якщо магнітні вектори двійникових компонент сильно зв'язані обмінною взаємодією. При наявності сильної обмінної взаємодії двійникова структура описується одиничним магнітним вектором $\mathbf{m} = \mathbf{M} / M$, і загальна густина магнітної енергії має вигляд:

$$\bar{F}(\kappa) = \kappa F_{an}^{(1)} + (1-\kappa) F_{an}^{(2)} + 2\pi M^2 m_z^2 - \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}. \qquad (1.24)$$

Через вимогу збереження площі поверхні для епітаксіальних плівок κ є близьким до 1/2, що призводить до сильної зміни магнітних параметрів плівки порівняно з моноваріантним мартенситом. Розглянемо модифікацію ефективного поля анізотропії для тетрагональних та орторомбічних плівок, вирощених епітаксіально при κ=1/2.

1.2.7 Тетрагональна плівка МСЕПФ

У випадку тетрагональної плівки двійникування відбувається з утворенням границь типу В (Рис. 8). *c*-вісь двійникових варіантів лежить в площині плівки. Згідно [48], вікористовуючи (1.12), (1.15) та (1.21), можна отримати наступні рівняння для густини енергії магнітної анізотропії.

$$F_{2an}^{(1)} = -K_{2c} m_x^2, \quad F_{2an}^{(2)} = -K_{2c} m_y^2, \quad \bar{F}_{2an} = 1/2 (F_{2an}^{(1)} + F_{2an}^{(2)}) = 1/2 K_{2c} m_z^2. \qquad (1.25)$$

Сильний обмінний зв'язок призводить до появи анізотропії типу легка площина замість двох легких осей. Абсолютне значення цієї константи ефективної анізотропії в два рази менше за анізотропію окремих двійникових варіантів.

$$\begin{aligned} F_{4an}^{(1)} &= -\frac{1}{2}[K_{4a}(m_y^4 + m_z^4) + K_{4c} m_x^4], \\ F_{4an}^{(2)} &= -\frac{1}{2}[K_{4a}(m_x^4 + m_z^4) + K_{4c} m_y^4], \\ \bar{F}_{4an} &= -\frac{1}{4}[(K_{4a} + K_{4c})(m_x^4 + m_y^4) + 2K_{4a} m_z^4]. \end{aligned} \qquad (1.26)$$

В тонких плівках має спостерігатися анізотропія четвертого порядку. Тобто, в плівці з тонкою двійниковою структурою завдяки сильній обмінній взаємодії ренормалізована формується тетрагональна магнітна анізотропія з головною легкою віссю, перпендикулярною до площини плівки. Слід відмітити, що якщо $\kappa \neq 1/2$ буде формуватися орторомбічна магнітна анізотропія [48].

1.2.8 Орторомбічні плівки МСЕПФ з двійниковими границями типу А

Якщо *b*-вісі лежать в площині плівки, то згідно до (1.10), (1.15) та (1.22), густина енергії магнітної анізотропії плівки з тонкими двійниками [70] може бути представлена наступним чином:

$$F_{2an}^{(1)} = -K_{2b}m_x^2 - K_{2c}m_y^2, \quad F_{2an}^{(2)} = -K_{2b}m_x^2 - K_{2c}m_z^2, \quad \overline{F}_{2an} = 1/2(K_{2c} - 2K_{2b})m_x^2 \tag{1.27}$$

$$\begin{aligned} F_{4an}^{(1)} &= -\frac{1}{2}[K_{4b}m_x^4 + K_{4c}m_y^4 + K_{4a}m_z^4], \\ F_{4an}^{(2)} &= -\frac{1}{2}[K_{4b}m_x^4 + K_{4a}m_y^4 + K_{4c}m_z^4], \\ \overline{F}_{4an} &= -\frac{1}{4}[2K_{4b}m_x^4 + (K_{4a} + K_{4c})(m_y^4 + m_z^4)]. \end{aligned} \tag{1.28}$$

Ефективна магнітна анізотропія має тетрагональну симетрію, незважаючи на те, що магнітокристалічна анізотропія окремих варіантів двійників є орторомбічною. Одноосьова анізотропія має спостерігатися в площині плівки, а її величина і напрямок залежить від знаку $K_{2c} - 2K_{2b}$.

1.2.9 Орторомбічна плівка МСЕПФ з двійниковими границями типу В

Якщо *b*-вісь є перпендикулярною до площини плівки, справедливе наступне співвідношення:

$$F_{2an}^{(1)} = -K_{2c}m_x^2 - K_{2b}m_z^2, \quad F_{2an}^{(2)} = -K_{2c}m_y^2 - K_{2b}m_z^2, \quad \overline{F}_{2an} = 1/2(K_{2c} - 2K_{2b})m_z^2 \tag{1.29}$$

$$F_{4an}^{(1)} = -\frac{1}{2}[K_{4c}m_x^4 + K_{4a}m_y^4 + K_{4b}m_z^4],$$
$$F_{4an}^{(2)} = -\frac{1}{2}[K_{4c}m_x^4 + K_{4a}m_y^4 + K_{4b}m_z^4], \qquad (1.30)$$
$$\overline{F}_{4an} = -\frac{1}{4}[(K_{4a} + K_{4c})(m_x^4 + m_y^4) + 2K_{4b}m_z^4].$$

З рівняння (1.30) випливає, що результуюча анізотропія також має тетрагональну симетрію. Але в цьому випадку в площині плівки повинна спостерігатися анізотропія четвертого порядку, яка описується доданками четвертого порядку (1.23). Це було експериментально підтверджено для нанодвійникованої епітаксіальної плівки Ni-Mn-Ga [70], де ширина двійників співмірна з довжиною обмінної кореляції.

Слід відмітити, що якщо енергія обмінної взаємодії між двійниковими варіантами є не дуже великою (тобто, порівняна з енергією одновісної анізотропії), то магнітні моменти в двійниках не орієнтовані паралельно. В цьому випадку як для двійникованих тетрагональних плівок так і для орторомбічних плівок з двійниковими границями типу B, має з'явитися результуюча анізотропія четвертого порядку в площині плівки для результуючого вектору намагніченості, навіть в тому випадку, коли магнітокристалічна анізотропія четвертого порядку в варіантах відсутня.

1.2.10 Антиферомагнітний обмін між двійниками

МП в МСЕПФ подібних до Ni-Mn-Ga відбувається з феромагнітного аустеніту в феромагнітний мартенсит з незначним збільшенням намагніченості. На відміну від Ni-Mn-Ga, сплави $Ni_{50}Mn_{50-y}Z_y$ (Z = In, Sn, Sb) переходять з феромагнітного аустеніту в слабо магнітний або немагнітний мартенсит [21]. Їм притаманний гігантський обернений магнітокалоричний ефект, який реалізується завдяки оберненому магнітоіндукованому МП, що робить їх перспективними для створення магнітних твердотільних охолоджувачів [15,16,23,24]. Ці магнітоструктурні перетворення пояснювали переходом з феромагнітного

аустеніту в парамагнітний мартенсит [76]. Але подальші дослідження показали набагато більш складний характер такого перетворення. Зокрема, магнітна сприйнятливість цього «немагнітного» мартенситу виявилася значно більшою за парамагнітну. Це було пояснене формуванням суперпарамагнітних кластерів в парамагнітній матриці [77–79]. Однак, таке пояснення можна розповсюдити на всі МСЕПФ на основі $Ni_{50}Mn_{50-y}Z_y$. За допомогою числового моделювання з перших принципів було проведено дослідження магнітоструктурних фазових переходів в цих матеріалах [25,32]. Розрахунки показали, що в цих системах між магнітними іонами наявна конкуренція між антиферомагнітною та феромагнітною обмінною взаємодіями. Це має призвести до сильних змін магнітних властивостей при магнітоструктурних фазових переходах. Зокрема, мартенситне перетворення пригнічує феромагнетизм, що проявляється в різкому зменшенні намагніченості насичення.

Експерименти по розсіюванню нейтронів та феромагнітний резонанс в порошках з цих матеріалів показали наявність локального антиферомагнітного впорядкування [26]. Вимірювання петель гістерезису за низьких температур при охолодженні в магнітному полі показали наявність характерного обмінного зміщення петлі, що також свідчить про наявність антиферомагнітного обміну в системі. Тим не менш, характер магнітного впорядкування в мартенситній фазі не є тривіальним [80] і потребує подальших досліджень. Результати таких досліджень представлені, зокрема, і в даній дисертаційній роботі

1.2.11 Магнітна структура двійникованих плівок та фольг МСЕПФ.

Як було описано вище, мартенсит може ієрархічно двійникуватися на мікро-, субмікронно- та нано- рівні [81–83]. У випадку МП з кубічної в тетрагональну фазу головні кристалографічні осі сусідніх двійникових варіантів тетрагональної кристалічної гратки (двійникові компоненти) орієнтовані майже перпендикулярно одна до одної. Нижче температури Кюрі в мартенситі з $c/a<1$ спостерігається феромагнітний стан типу «легка вісь». Дуже подібна ситуація реалізується для

кубічно-орторомбічного МП. Якщо двійникові структура має мікронний масштаб, то доменна структура наслідує двійникові структуру мартенситу - формуються магнітні домени, в яких намагніченість розташована під кутом 90^{O} до намагніченості сусідніх доменів. Намагніченість в доменах розташовується паралельно до кристалографічного напрямку *c* відповідних двійникових компонент. Положення 90-градусних магнітних доменних стінок майже співпадає з двійниковими границями [84]. З іншого боку, кореляція між магнітною доменною та двійниковою структурою субмікронного та нанометрового розміру не є прямою. Намагніченість не може лежати вздовж легких напрямків двійникових компонент, якщо ширина двійників набагато менша за мінімальний можливий характерний розмір доменів (довжину обмінної кореляції). У цьому випадку в середині одного магнітного домена мають знаходитися кілька двійників - магнітні домени двійниковані [73]. Внутрішнє двійникування магнітних доменів може різко змінювати магнітні властивості. Слід зазначити, що в тетрагональному мартенситі з c/a>1, магнітна фаза має анізотропію типу легка площина. В цьому випадку переважно формуються 180-градусні домени.

Ефект внутрішнього двійникування доменів було теоретично проаналізовано в [73]. Непряме підтвердження цього було отримане при аналізі форми ліній ФМР в [70]. Прямим підтвердженням внутрішнього двійникування є спостереження 100-nm магнітної доменної структури в мартенситі $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ за допомогою трансмісіонної електронної мікроскопії [85].

В більшості феромагнетиків розмір доменів становить мікрони або більше. Але ситуація може кардинально змінитися для тонких плівок та пластинок, оскільки період доменної структури в феромагнітних монокристалах пропорційний до $L^{1/2}$ (де L — товщина пластинки). Це було підтверджено спостереженням методом візуалізації мод Френеля в трансмісійному мікроскопі Лоренца в тонких плівках Co магнітної доменної стінки товщиною 20 нм [86]. Детальне пояснення цього факту було наведене в [85]. Період магнітної доменної структури можна оцінити з рівняння

$$d_0 \approx 2L^{1/2}\left(\frac{\pi^2 Js^2 \vartheta}{2K_u a}\right)^{\frac{1}{4}}, \tag{1.31}$$

де J — параметр спінового обміну, s — спін магнітного іону, K_u — константа одновісної магнітної анізотропії, a — параметр гратки і

$$\vartheta \approx \left\langle \sin^2 \theta \right\rangle = 1/2$$

де θ — кут між спінами всередині доменної стінки та напрямком осі легкого намагнічування [87].

Ширину доменної стінки l_0 можна оцінити наступним чином [26]:

$$l_0 \approx \left(\frac{\pi^2 Js^2}{K_u a}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{1.32}$$

При цьому, параметр спінового обміну

$$J \sim \frac{k_B T_C}{n}, \tag{1.33}$$

де k_B — константа Больцмана, T_C — температура Кюрі і n — кількість найближчих сусідів магнітних іонів Для тетрагонального кристалу константу магнітної анізотропії можна представити як:

$$K_u = 2\pi M^2 + \frac{H_A M}{2}, \tag{1.34}$$

де H_A — поле магнітокристалічної анізотропії. Для значень параметрів, типових для гейслерівських сплавів, для плівок товщиною 100 нм можна отримати наступні значення [85]: $d_0 \approx 80$ нм and $l_0 \approx 30$ нм .

У випадку товстіших зразків розмір магнітних доменів має бути більший, але внутрішнє двійникування доменів може привести до формування неколінеарної магнітної структури. Формування неколінеарної магнітної структури, зокрема,

призводить до спін-залежного розсіювання електронів на такій структурі, що забезпечує помітний негативний магнітоопір в широкому діапазоні температур [75].

Поява таких структур в тонких нанодвійникованих епітаксіальних плівках було проілюстровано для плівок сплавів Ni-Mn-Ga [59]. Схематично це показано на Рис. 1.6. з порівняння довжини обмінної кореляції l_0, (ширини доменної стінки) з шириною двійників l_{tw}. Коли довжина обмінної кориляції більша за ширину двійників ($l_{tw} < l_0$), то магнітні моменти в двійниках сильно зв'язані і поля анізотропії в площині плівки в варіантах не впливають на магнітні та магніторезонансні властивості [70]. В цьому випадку в площині плівки для орторомбічних кристалів (дивись вище) спостерігається анізотропія четвертого порядку, і, за відсутності зовнішнього магнітного поля, вектор намагніченості розташований вздовж осей анізотропії. Якщо ця довжина набагато менша за ширину двійників ($l_{tw} >> l_0$), вектор намагніченості в варіантах спрямований вздовж осей анізотропії відповідних варіантів. Тобто в площині плівки домени розділені 90° доменними стінками, які розташовані на двійникових границях. Зрештою, якщо l_0 порівняна з l_{tw}, формується неколінеарна магнітна структура. Останнє було підтверджено експериментами з ФМР, які показали, що формування неколінеарної магнітної структури веде до неоднорідного уширення резонансної лінії [70]. Запропоноване пояснення підтвердили дослідження температурної залежності неоднорідного уширення резонансної лінії, яка обумовлена температурною варіацією поля анізотропії та намагніченості, що призводить до зміни довжини обмінної кореляції. Ця модель дозволила також пояснити температурну залежність величини магнітоопору [75].

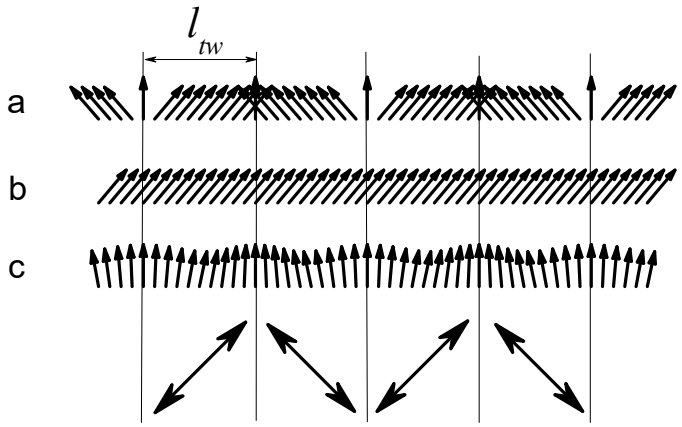

Рис. 1.9. Схематичне зображення розподілу намагніченості (стрілки) в нанодвійникованих плівках для $l_0 << l_{tw}$ (a), $l_0 > l_{tw}$ (b) і $l_0 \sim l_{tw}$ (c). Двосторонніми стрілками позначено напрямки осей магнітокристалічної анізотропії в двійникових варіантах.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ

Для дослідження магнітних матеріалів у даній дисертаційній роботі використовувався ряд експериментальних методів, які дозволи отримати інформацію про хімічний склад, кристалічну структура та морфологія плівок, їх магнітнітостатичні та магнітодинамічні параметри (намагніченість насичення, обмінна жорсткість, магнітна анізотропія, динамічна магнітна дисипація, тощо).

Енергетико-дисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX) дозволила визначити хімічній склад досліджуваних матеріалів.

Рентгенівська дифракція використовувалась для визначення кристалічної структури, параметрів елементарної комірки, текстури, тощо.

Вібраційна магнітометрія використовувалося для дослідження поведінки намагніченості в широкому діапазоні магнітних полях та температур.

Феромагнітний резонанс та Бріллюенівське розсіювання світла використовувалося для дослідження динамічних магнітних властивостей. *Феромагнітний резонанс* дав можливість отримати інтегральну інформацію про магнітні властивості зразка. За допомогою *Бріллюенівського розсіювання світла* досліджувалися динамічні магнітні властивості окремих областей зразка (просторовий розподіл магнітної динаміки). Крім того, *Бріллюенівське розсіювання світла* дозволяє отримати інформацію про біжучі спінові хвилі, яку неможливо отримати методом *феромагнітного резонансу*.

Атомно-силова мікроскопія використовувалася для вивчення морфології поверхні зразків з нанометровою роздільною здатністю.

У наступних підрозділах наведена коротка інформація щодо вищезгаданих методів та основні фізичні принципи, які лежать в їх основі.

2.1. Енерго-дисперсійна рентгенівська спектроскопія та рентгенівська дифракція

Енерго-дисперсійна рентгенівська спектроскопія використовує збудження електронів матеріалу електронним променем. Цей метод найчастіше поєднаний зі скануючою електронною мікроскопією (SEM) або просвічуючою електронною мікроскопією (TEM). Прискорені електрони взаємодіють з атомними оболонками матеріалу, при цьому електрони з основних рівнів переходять на більш високі (Рис.2.1). Штучно створена дірка на атомному рівні сприяє переходам електронів з вищих рівнів на звільнений рівень, як показано на рис.2.1 для електронного переходу L-K зі станів (K_α) та M-K (розпад K_β). При цьому відбувається випромінювання рентгенівських фотонів, енергія яких дорівнює різниці енергій між рівнями. Ця енергія є унікальною для даного атомного елемента. Далі відбувається детектування цих фотонів і з спектроскопічного аналізу визначається елементний склад матеріалу. Оскільки електронний промінь може бути сфокусований до розміру в декілька нанометрів, то цей метод може бути використаний для вивчення композиційних профілів зразків.

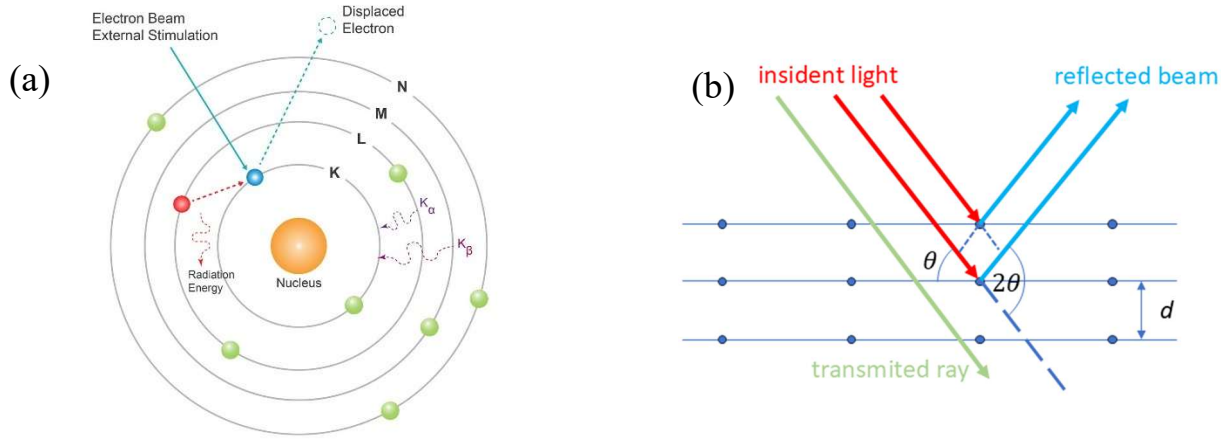

Рис. 2.1. Ілюстрація фізичних принципів, які лежать в основі методів енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (а) та рентгенівської дифракції (б).

Рентгенівська дифракція широко використовується для оцінки структурних характеристик матеріалів, таких як ступінь кристалічності, епітаксія, текстура,

наявність специфічних кристалографічних фаз, розмірів кристалітів, тощо. Рентгенівська дифракція є неруйнівним методом і в комплексі з методами елементного аналізу дозволяє отримати важливу інформацію про кристалічну структуру матеріалів

Кристалічна гратку будь-якого матеріалу можна представити як набір паралельних площин, розташованих на певній відстані одна від одної. Така відстань має назву міжплощинної відстані d. Падаючі рентгенівські фотони (рис. 2.1б), можуть або відбиватися від атомної площини (сині стрілки), або проходити крізь неї (зелена стрілка). Тут θ – кут між напрямком падаючого рентгенівського променю та відповідною кристалографічною площиною.

В основі цього методу лежить закон Вульфа-Брегга ($n\lambda = 2d\sin\theta$), який описує положення інтерференційних максимумів. Тут n – ціле число, λ – довжина хвилі.

2.2. Вібраційна магнітометрія

В основі метода вібраційної магнітометрії лежить закон індукції Фарадея: вібруючий магнітний зразок створює вихрове електричне поле в котушках, які розташовані навколо нього. Типова схема вібраційного магнітометра представлена на Рис. 2.2. Зразок знаходиться в однорідному магнітному полі H, яке направлено вздовж вертикальної осі надпровідного магніту. Зразок на тримачі здійснює гармонічні коливання під дією лінійного двигуна. Амплітуда коливань складає приблизно 1 мм. Зразок розташовується між двома вимірювальними котушками. При переміщенні зразка змінюється магнітний потік. Це призводить до виникнення електрорушійної сили в котушках. Сигнал зчитується синхронно з рухом зразка за допомогою фазового підсилювача. Виміряний сигнал є пропорційним магнітному моменту зразка. Калібрування приладу здійснюється за допомогою зразка з

відомим магнітним моментом. Існує два основні типи вимірювань — це залежність M від H (так звана крива намагнічування) та залежність M від T (Рис. 2.3).

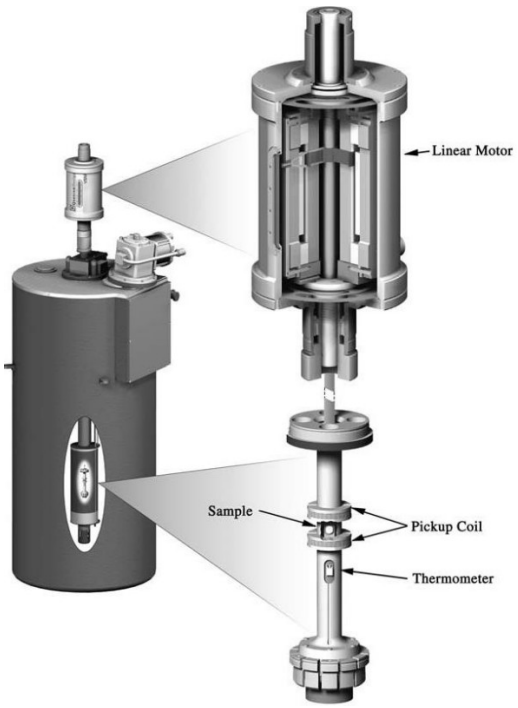

Рис. 2.2. Схема вібраційного магнетометра, аналогічного до того, що використовувався в цій роботі. Сосуд Дюара з надпровідним соленоїдом дозволяє отримати магнітні поля до 9 Тл та проводити вимірювання в діапазоні температур 2-400 К.

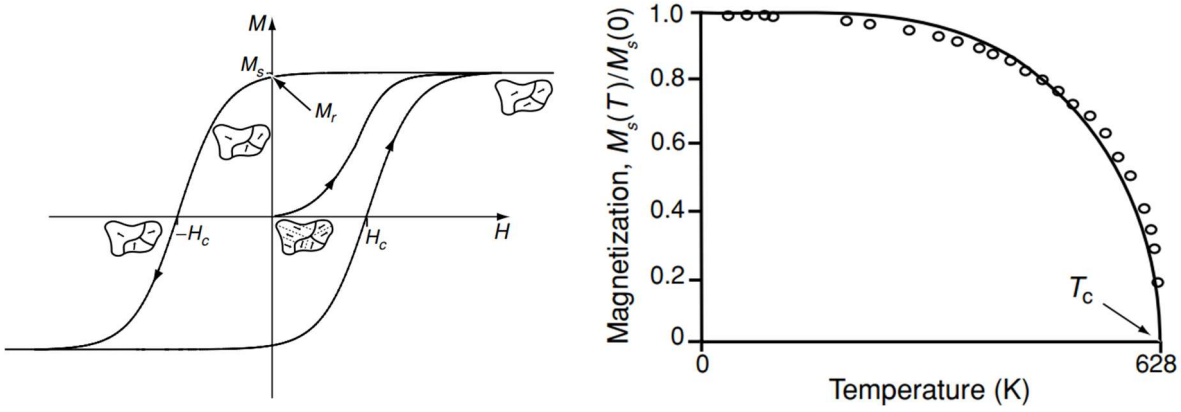

Рис. 2.3. (ліворуч) Петля гістерезису феромагнітного матеріалу, на якій позначенні деякі основні статичні магнітні характеристики (намагніченість насичення M_s, залишкова намагніченість M_r, коерцитивність H_c). (праворуч) Температурна залежність намагніченості, яка, зокрема,

вимірюється для визначення критичних температур (температури Кюрі (T_c), температури Неєля ($T_н$), тощо).

2.3. Феромагнітний резонанс

Феромагнітний резонанс використовується для дослідження магнітної динаміки в магнітовпорядкованих матеріалах, а також є одним з найпотужніших методів визначення магнітних параметрів магнітних плівок та гетероструктур. У цій дисертації було використано спектрометри ФМР як резонаторного типу з фіксованою частотою, так і векторні аналізатори, які дозволяли отримати данні в широкому діапазоні частот. На Рис.2.4 представлений загальний вигляд спектрометру Bruker ELEXSYS E500, на якому проводились вимірювання в рамках даної роботи.

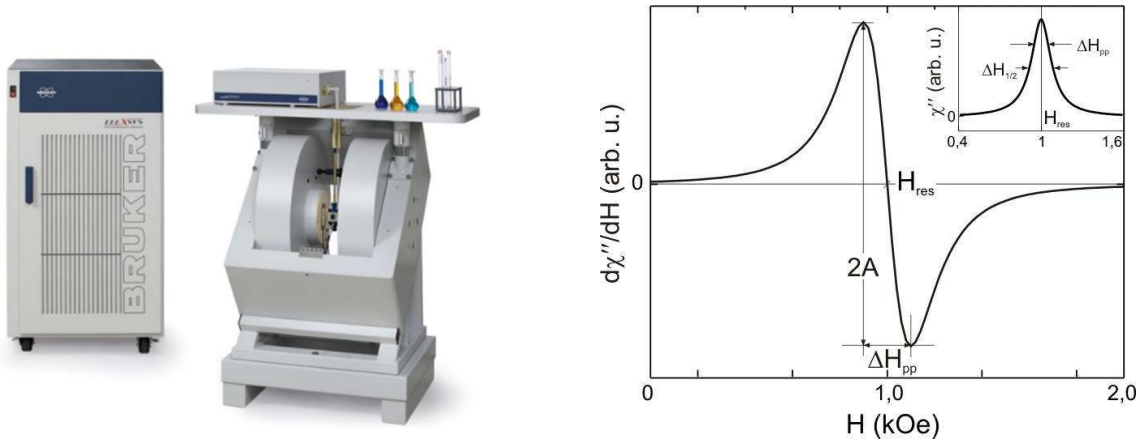

Рис. 2.4. (ліворуч) Загальний вигляд спектрометра Bruker ELEXSYS E500. (праворуч) типовий спектр феромагнітного резонансу, на якому позначені резонансне поле H_{res}, напівширина резонансної лінії $\Delta H_{1/2}$, тощо.

Фізичні основи методу феромагнітного резонансу коротко наведені нижче. Якщо магнітний зразок помістити в магнітне поле, то намагніченість почне

обертатися навколо магнітного поля (прецесія, див. Рис. 2.5). Прецесію намагніченості в магнітному полі зазвичай описують за допомогою рівняння Ландау-Лівшиця. В реальних системах прецесія намагніченості є дисипативною, тому основне рівняння вимагає додаткового члена, що відповідає дисипації енергії. Для підтримання прецесії в системі з втратами необхідно зовнішнє джерело енергії. Для магнітної системи в якості такого джерела найчастіше використовують мікрохвильове випромінювання.

Динаміку намагніченості можна описати за допомогою феноменологічного рівняння Ландау-Лівшиця-Гілберта:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H_{eff}}) + \frac{G}{\gamma M_s^2}\left[\mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}\right] \tag{2.1}$$

Перший член рівняння цього рівняння відповідає за прецесію намагніченості в ефективному магнітному полі H_{eff}, яке включає зовнішнє постійне магнітне поле, поле магнітної анізотропії та анізотропії форми, поле обміну, тощо. Другий доданок враховує магнітне затухання. Тут G - параметр затухання Гілберта, а γ – гіромагнітне відношення.

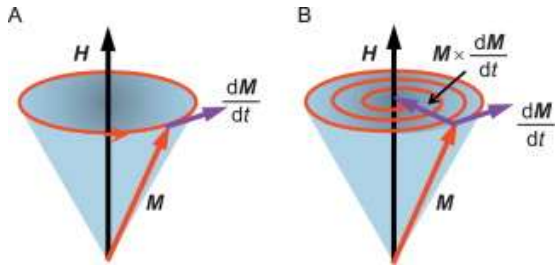

Рис. 2.5. (A) Ідеальна прецесія намагніченості та (B) при наявності магнітних втрат.

2.4 Брілюенівське розсіяння світла

У 1922 році Бріллюен теоретично передбачив розсіяння світла на флуктуаціях густини в конденсованих середовищах — ефект, що нині відомий як брілюенівське розсіяння світла. Незалежно від нього, Мандельштам ще з 1918 року вивчав

розсіяння світла в неоднорідних середовищах, але публікація його результатів з'явилась лише у 1926 році. Пізніше дослідження розсіяння світла на пружних хвилях продовжив Гросс, який експериментально підтвердив це явище.

З точки зору класичної фізики, теплові флуктуації в конденсованому середовищі породжують пружні (акустичні) хвилі. Світло, що взаємодіє з такими хвилями, розсіюється на них, змінюючи частоту та хвильовий вектор. У квантовій теорії цей процес описується як взаємодія фотона з фононом (квазичастинкою коливань кристалічної ґратки). Фонон може бути поглинений (анти-Стоксова компонента) або випромінений (Стоксова компонента) падаючим фотоном, частота якого відповідно зростає або зменшується на певну величину. Цей механізм проілюстровано на Рис. 2.6. Було показано, що аналогічний процес відбувається при розсіюванні світла на магнонах. У випадку магнонів, типовий зсув частоти становить приблизно ~10 ГГц, або близько 10^{-5} частоти світла.

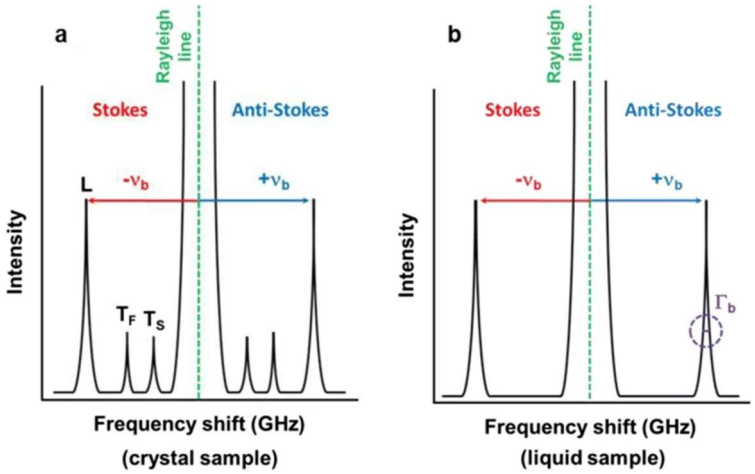

Рис. 2.6. (a) Спектри брілюенівського розсіювання світла, отримані для кристала, в якому присутні як повздовжні (L), так і поперечні акустичні хвилі (T_F, T_S). (b) Те ж саме для рідини, де присутні лише повздовжні хвилі.

На Рис. 2.7 наведена типова експериментальна схема для дослідження брілюенівського розсіювання світла. Лазерне випромінювання розсіюється зразком і спектрально аналізується інтерферометром. Якщо кут між хвильовими векторами $\mathbf{q_i}$ та $\mathbf{q_r}$ є гострим, тоді частота розсіяного випромінювання зменшується

(компонента Стокса); якщо кут тупий — частота зростає (анти-Стоксова компонента).

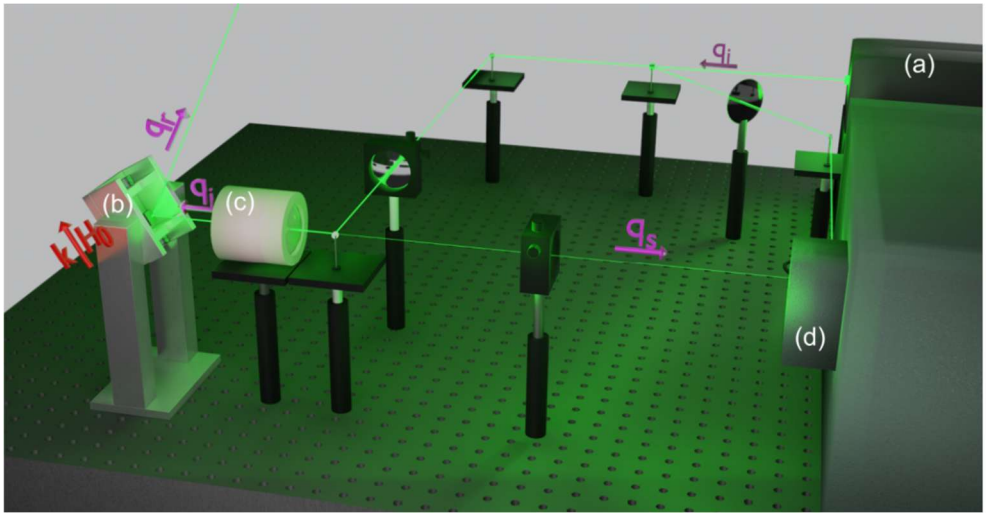

Рис. 2.7. Типова експериментальна схема для дослідження брілюенівського розсіювання світла на фононах та магнонах . (a) Лазер, що генерує промінь світла $\mathbf{q_i}$; (b) тримач зразка; (c) фокусуючи лінзи (d) спектральний аналізатор на базі інтерферометра Фабрі-Перо.

Важливою відмінністю між спіновими хвилями (магнонами) та фононами є залежність їх частот від хвильового вектора (закон дисперсії). Через те, що для фононів ця залежність має лінійний характер, важко отримати нову інформацію про фононну систему. Проте, за рахунок обмінної взаємодії закон дисперсії для магнонів є нелінійним, що дозволяє отримати важливу інформацію про величину обміну. Крім того брілюенівське розсіювання світла дає можливість визначити такі важливі параметри, як гіромагнітне відношення, намагніченість, магнітну анізотропію, магнітооптичні характеристики, тощо.

2.5 Атомно-силова мікроскопія

Атомно-силова мікроскопія зараз активно використовується для дослідження поверхонь матеріалів. Цей метод є різновидом скануючої зондової мікроскопії. Типова схема устаткування наведена на Рис. 2.8 і, зазвичай, складається з наступних компонентів: кантилевер, лазер, фотодіод та п'єзоелектричний сканер. Кантилевер являє собою довгу кремнієву пластину з гострим наконечником. Атоми на гострі

наконечника взаємодіють з атомами на поверхні зразка. Сили взаємодії, що виникають і які залежать від топографії поверхні, вигинають кантилевер. Величина цього вигина детектується за допомогою лазерного променю, що відбивається від задньої сторони кантилевера, за допомогою фотодіода. Сигнал з фотодіода може забезпечувати зворотній зв’язок, регулюючи положення п'єзостолу зі зразком.

Техніка атомної силової мікроскопії широко використовується в сучасній науці та техніці. Вона дозволяє вивчати механічні, електричні, магнітні та інші фізичні властивості з точністю до атомного рівня.

У цій роботі ми методика атомної силової мікроскопії використовувалася для характеризації шорсткості поверхні осаджених плівок сплавів Гейслера, а також для моніторингу зміни мікроструктури поверхні після термічної обробки.

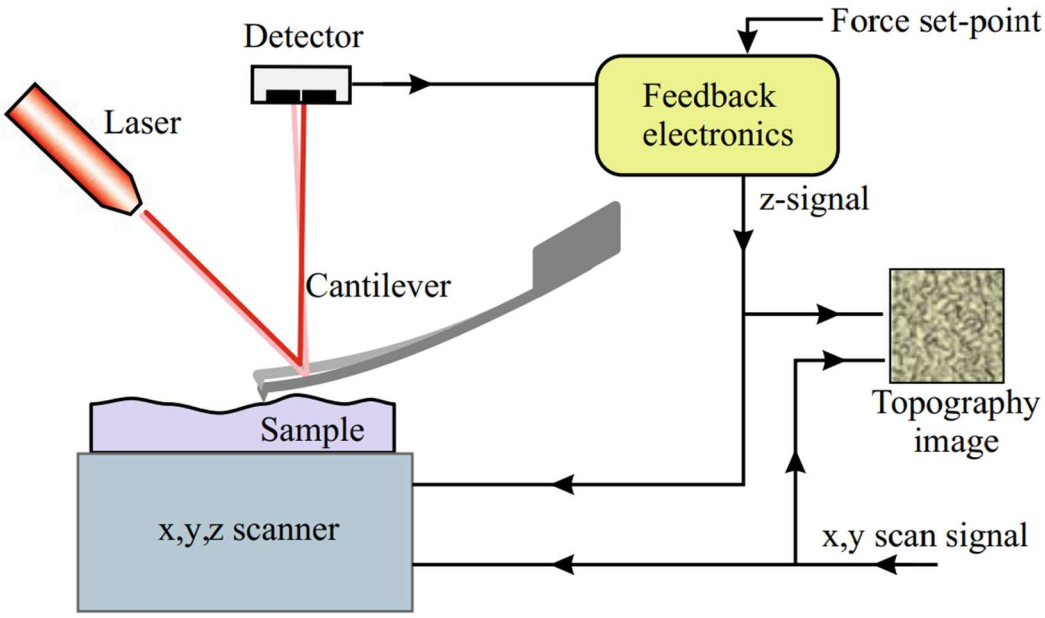

Рисунок 2.8 Схематичне зображення атомного силового мікроскопа.

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА СТРУКТУРНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПІТАКСІАЛЬНИХ ПЛІВОК Co_2FeGe

В цьому розділі представлені дослідження структури та магнітних властивостей епітаксіальних плівок сплаву Гейслера Co_2FeGe, осаджених на монокристалічні підкладинки MgO (100). Ці дослідження показують вирішальну роль термічної обробки в оптимізації магнітних властивостей плівок Co_2FeGe для застосувань в системах спінтроніки та магноніки.

Сплави Гейслера мають широкий спектр потенційних застосувань, що обумовлено, зокрема, можливостю керування їх фізичними властивостями шляхом модифікації хімічного складу, атомного впорядкування та мікроструктури [3]. Повні сплави Гейслера складу X_2YZ, такі як Co_2MnX (X = Ge, Si, Sn) [88–91], Fe_2CoAl [92,93] та Fe_2YAl (Y = Ni, Mn, Cr) [94], Co2FeAl [95] нещодавно привернули значний інтерес дослідників, оскільки ці матеріали можуть бути напівметалами [96-98], демонструють гігантський магнітокалоричний ефект [95] та мають високу термопружну стабільність [97], і тому є перспективними для технологічних застосувань у твердотільних магнітних охолоджувальних системах та спінтроніці. Такі сплави Гейслера дуже схожі на бінарні напівпровідники [99], які демонструють різну електронні структуру в залежності від їх хімічного складу. Це, зокрема, обумовлює варіацію кількості валентних електронів, що впливає на хімічні та фізичні властивості матеріалів [100, 101]. Сплави Гейслера можуть демонструвати надпровідні властивості [102,103], або мати напівпровідникові характеристики, що робить їх чудовими кандидатами для термоелектричних застосувань. Існують сплави Гейслера, що мають типові властивості топологічних ізоляторів [104], незвичайні магнітооптичні [105] та антиферомагнітні властивості [106].

Плівки сплавів Гейслера мають деякі магнітні та електронні характеристики, необхідні для різноманітних багатофункціональних застосувань. Попередні дослідження [107–111] показали, що кристалічну структуру, розмір зерна та шорсткість поверхні можна контролювати, змінюючи склад та умови росту плівок сплавів Гейслера. В результаті, як статичні, так і динамічні магнітні властивості

плівок можна ефективно налаштовувати в широкому діапазоні. Однак, на даний час не існує стандартизованих підходів щодо термічної обробки, і на практиці термічна обробка підбирається для кожного випадку окремо, залежно від складу плівки та конкретних етапів виготовлення.

Нещодавно було передбачено, що Co_2FeGe та Co_2FeAl можуть бути напівметалами із забороненою зоною 1,2 еВ, отже, можуть мати 100% спін-поляризовану електронну провідність [96,112]. Для створення пристроїв наноелектроніки необхідно оптимізовувати спін-електронні та спін-динамічні властивості тонких плівок та наноструктур на їх основі. Тут буде показано, як на ці властивості впливає мікроструктура плівок, на яку, у свою чергу, впливає термічна обробка.

3.1 Матеріали та методи

Епітаксіальні плівки сплаву Гейслера Co_2FeGe товщиною ~60 нм були осаджені на монокристалічні підкладинки MgO з орієнтацією (001), які мали розміри 10×10 мм^2 (Crystal GmbH, Берлін, Німеччина), за допомогою системи розпилення Orion-5 (AJA International Co., Скітуейт, Массачусетс, США) методом спільного розпилення. Використовувалися два незалежні магнетрони постійного струму з мішенями 2″. Мішень зі сплаву Co_2Fe високої чистоти (краще 99,99 ат.%, Testbourn Ltd., Безінгсток, Велика Британія) була встановлена в першому магнетроні, а мішень Ge - в другому. Усі напилення проводилися при тиску Ar 3 мТорр. Швидкості напилення були фіксовані на рівні 7,7 нм/хв для Co_2Fe та 5,1 нм/хв для Ge. Швидкості були розраховані для отримання плівки Co_2FeGe стехіометричного складу. Плівки були осаджені при кімнатній температурі (RT) та підкладинки, підігріті до температур 573 K та 773 K (температура підкладинки позначена як T_S). Плівки, нанесені при T_S = RT, були відпалені *in-situ* в потоці Ar під тиском 3 мТорр при температурах (T_a) 573 K та 773 K протягом однієї години. Для зручності зразки позначені наступним чином: S1 — нанесені при T_S = RT; S2 — нанесені при T_S = 573 K; S3 — нанесені при T_S = 773 K; S4 — відпалені при T_a =

573 K; S5 — відпалені при T_a = 773 K. Детально технологічні аспекти виготовлення плівок представлено в роботі [90].

Елементний склад плівок оцінювали за допомогою енергодисперсійного рентгенівського аналізу (скануючий електронний мікроскоп FEI Quanta 400FEG з польовою емісією, детектор EDAXPEGASUS X4M, FEI Co., Гіллсборо, Орегон, США).

Для вивчення мікроструктури, якості кристалів та епітаксії було проведено серію вимірювань рентгенівської дифракції (XRD) за допомогою рентгенівського дифрактометра високої роздільної здатності Rigaku SmartLab (Rigaku Co., Токіо, Японія) з джерелом випромінювання Cu-K_α (з монохроматором на кристалі Ge (220)) з робочою напругою 45 кВ та струмом 200 мА. Вимірювання проводилися в конфігурації з променем, паралельним до площини плівки. XRD-експерименти також включали симетричне та асиметричне позаплощинне та площинне сканування, криві гойдання (ω-сканування) та азимутальне ϕ-сканування. Дослідження рентгенівської відбивної здатності (XRR) проводилися на тому ж дифрактометрі для оцінки товщини, щільності, окислення поверхні та шорсткості поверхні плівок. Апроксимацію даних XRR проводили за допомогою програмного забезпечення LEPTOS 2.02 (Bruker AXS GmbH, Карлсруе, Німеччина). Усі рентгенологічні дослідження проводилися відповідно до рекомендацій, викладених у навчальному посібнику [98].

Для оцінки намагніченості насичення (M_S) та коерцитивного поля (H_C) було використано магнітометр Quantum Design MPMS SQUID (Quantum Design Inc., Сан-Дієго, Каліфорнія, США). Вимірювання проводилися при кімнатній температурі. Магнітне поле прикладалося в площині плівки, паралельно напрямку [100] підкладинки MgO. Парамагнітні внески від підкладинки, тримача та інструментальні ефекти, пов'язані з нанометровою товщиною плівок, були враховані при аналізі даних, відповідно до процедур, описаних у [101,102].

Вимірювання феромагнітного резонансу (ФМР) проводилися на частоті 9,87 ГГц (X-діапазон) за допомогою спектрометра електронного спінового резонансу Bruker ELEXSYS-E500 (Bruker AXS GmbH, Карлсруе, Німеччина) при кімнатній

температурі. Для вимірювань кутових позаплощинних залежностей резонансного поля H_r (полярний кут θ_H змінювався від 0 (**H** || **n**) до π/2 (**H** ⊥ **n**), де вектор **n** - нормаль до площини плівки) та площинних залежностей (азимутальний кут φ_H змінювався від 0 до 2π, де φ_H = 0 відповідав напрямку [100] підкладинки MgO) використовувався двокоординатний гоніометр. Вимірювання широкосмугового феромагнітного резонансу проводилися при кімнатній температурі в золотому копланарному хвилеводі за допомогою векторного аналізатора Anritsu 37247D (Anritsu Co. Inc., Ацугі, Японія). Постійне магнітне поле прикладалося у площині зразка. Коефіцієнт пропускання S_{21} досліджувався як функція зовнішнього магнітного поля H у діапазоні частот (f) від 1 до 20 ГГц. Частотні спектри комплексної магнітної сприйнятливості $U(f)$ потім були отримані за допомогою методів, описаних у [103,104].

Вимірювання брілюенівського розсіювання світла проводилися при кімнатній температурі за допомогою шестипрохідного тандемного спектрометра Бріллюена (TFP2-HC, JRS) [111,113,114]. Світло з довжиною хвилі λ_0 = 532 нм генерувалося частотно-стабілізованим лазером DPSS (Coherent Verdi V5). Вимірювання проводилися в геометрії зворотного розсіювання з поляризацією світла p_s для магнонів. Зворотно розсіяне світло збиралося за допомогою оптики f/8 з фокусною відстанню 150 мм. Зовнішнє постійне магнітне поле прикладалося в площині зразка перпендикулярно до площини падіння світла, тобто перпендикулярно до хвильового вектора **k**. Ця геометрія називається геометрією Деймона-Ешбаха або магнітостатичною геометрією поверхневої хвилі (рис. 3.1). Кут θ – це кут між падаючим світлом і нормаллю до площини зразка, а хвильовий вектор розсіяного світла **k** визначався довжиною хвилі падаючого світла та θ як $k = \left(4\pi / \lambda_0\right)\sin\theta$. Діапазон зміни хвильового вектора становив 0,01 - 2,25 х 10^7 $м^{-1}$ з роздільною здатністю 10^5 $м^{-1}$. Кожен спектр накопичувався протягом 1 години. Спектральні піки апроксимувалися кривою Лоренца. Частотна роздільна здатність в експерименті з брілюенівського розсіювання світла становила близько 0,07 ГГц.

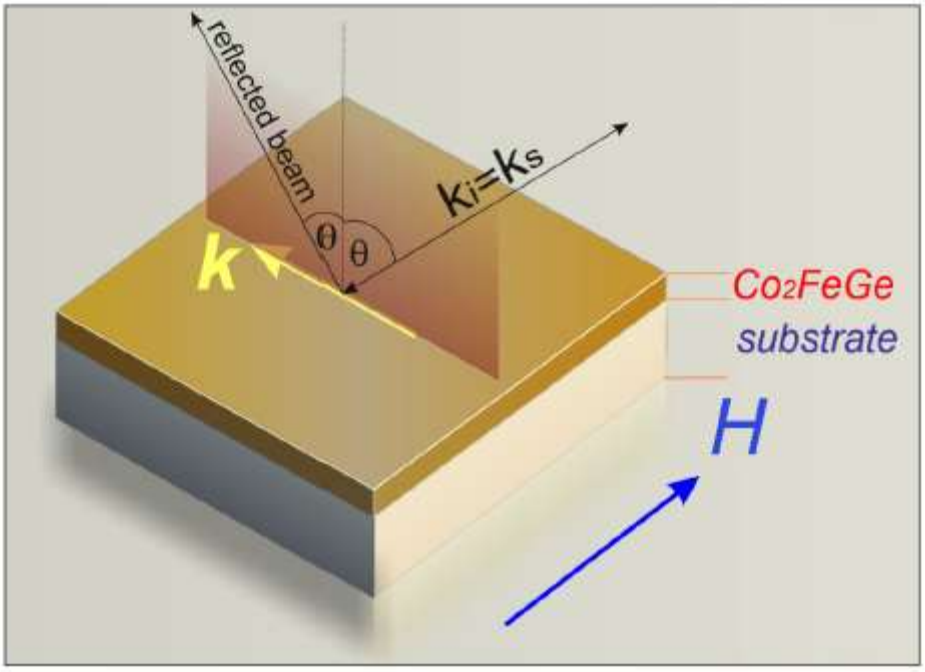

Рис. 3.1. Геометрія Деймона-Ешбаха для експериментів з брілюенівського розсіювання світла: **k** – хвильовий вектор спінових хвиль, перпендикулярний до напрямку зовнішнього магнітного поля **H**, яке прикладалося в площині зразка; $\mathbf{k_i}$ – хвильовий вектор падаючого світла; $\mathbf{k_s}$ – хвильовий вектор розсіяного світла; θ – кут між напрямком падаючого світла та нормаллю до площини плівки.

3.2 Результати та обговорення

3.2.1 Структура та морфологія плівок

Хімічний склад (у атомних відсотках) для всіх плівок був визначений за допомогою енергодисперсійного рентгенівського аналізу як $Co_{48}Fe_{22}Ge_{30}$. Дисперсія хімічного складу в зразках, осаджених в різних технологічних циклах не перевищувала ±1 ат.%. Однак цей хімічний склад трохи відрізняється від стехіометричного.

Рентгенівські дифрактограми плівок представлені на Рис 3.2. На дифрактограмах зразків S1 та S2 смуги Кіссіга спостерігаються в широкому діапазоні кутів розсіювання, що свідчить про однорідну товщину плівок та гладку поверхню. В зразку S3 ці осциляції швидко затухають, показуючи, що поверхня цих

плівок є дуже шорсткою (Рис. 3.2a). У той же час для обох відпалених зразків, S4 та S5, зберігається ці осциляції зберігаються (Рис. 3.2b). Аналіз цих даних дозволяє оцінити товщину, щільність та шорсткість поверхні плівок (див., апроксимацію наведену на Рис. 3.2c для зразка S2). Оскільки плівки не були вкриті захисним шаром, на їхній поверхні утворювався шар природного оксиду. Наявність цього оксиду була підтверджена раніше за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії для плівок CoFeGe різного складу, отриманих в аналогічних умовах [105]. Для покращення апроксимації експериментальних залежностей товщина та щільність плівок природного оксиду вважалися вільними параметрами. Результати аналізу для всіх зразків наведені в таблиці 3.1.

Товщина всіх плівок Co_2FeGe згідно оцінок лежить в діапазоні 57 нм ± 2 нм. Це практично повністю відповідає цільовому значенню 60 нм. Товщина шару природного оксиду становить приблизно 2 нм. Аналіз також показав, що густина плівок є нижчою, ніж для об'ємних зразків сплаву Co_2FeGe (8,66 г/см^3). Найнижча густина була отримана для зразка S1. Це може бути пов'язано з малими швидкостями дифузії та перерозподілом атомів під час осадження при кімнатній температурі (RT). Осадження при T_S = 773 K призводить до вищої рухливості атомів і відповідного збільшення густини плівок. Також слід зазначити, що температура відпалу T_a = 773 K є недостатньою для забезпечення ефективної рекристалізації, що призводить до того, що густина плівки залишається нижчою за значення, характерне для масивних зразків.

Плівка, осаджена при T_S = RT, має шорсткість поверхні ~1,4 нм. Підігрів підкладинки до T_S = 573 K веде до зменшення шорсткості до ~0,9 нм. Аналогічні результати були отримані для відпалених плівок, в яких спостерігається найнижча шорсткість ~0,8 нм при температурі відпалу T_a = 773 K. Навпаки, осадження при більш високій температурі T_S = 773 K призводить до різкого росту шорсткості поверхні. Подібна тенденція спостерігалася раніше для полікристалічних плівок, осаджених на підкладинки з Corning Glass [90].

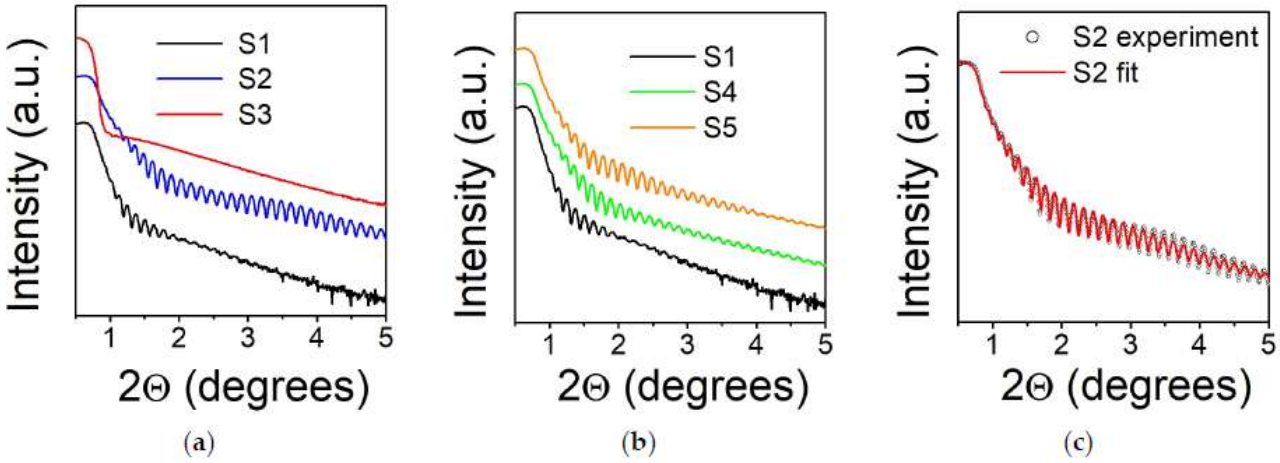

Рис. 3.2. Рентгенівська відбивна здатність плівок Co_2FeGe на підкладинках MgO [100]: (a) осаджених при T_S = RT (S1), T_S = 573 K (S2), T_S = 773 K (S3); (b) осаджених при T_S = RT (S1) та відпалених протягом однієї години при T_a = 573 K (S4), T_a = 773 K (S5); (c) експериментальна крива та теоретична підгонка спектру XRR для зразка S2. Параметри, які використовувались в підгонці, наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Температура осадження (T_S); температура відпалу (T_a). Товщину плівки (t), шорсткість поверхні (Δt) та густину (ρ) визначали з аналізу експериментальних дифрактограм з середньоквадратичним відхиленням, що не перевищувало 3×10^{-2}.

Зразок	T_S, K	T_a, K	t, нм	Δt, нм	ρ, г/см^3
S1	RT	-	55	1.4	8.26
S2	573	-	57	0.9	8.30
S3	773	-	58	5.3	8.50
S4	RT	573	57	1.0	8.30
S5	RT	773	56	0.8	8.30

Одним з найбільш ймовірних пояснень є те, що плівка, осаджена при T_S = 773 K, при охолодженні до кімнатної температури піддається стискаючому напруженню, яке обумовлено різницею коефіцієнтів теплового розширення плівки та підкладинки.

На Рис. 3.3 показано симетричні $2\theta/\omega$ рентгенівські дифрактограми плівок Co_2FeGe, виготовлених в різних технологічних циклах. На дифрактограмах спостерігалися лише (002) та (004) рефлекси від плівок Co_2FeGe та (002) для підкладинки MgO. Піків від інших площин не було виявлено. Це підтверджує епітаксійний ріст плівок з орієнтацією (001) ((001) Co_2FeGe || (001) MgO). Також це свідчить про наявність атомного впорядкування принаймні типу B2 для всіх зразків, оскільки для цієї структури характерне надґраткове відбиття (002) [106].

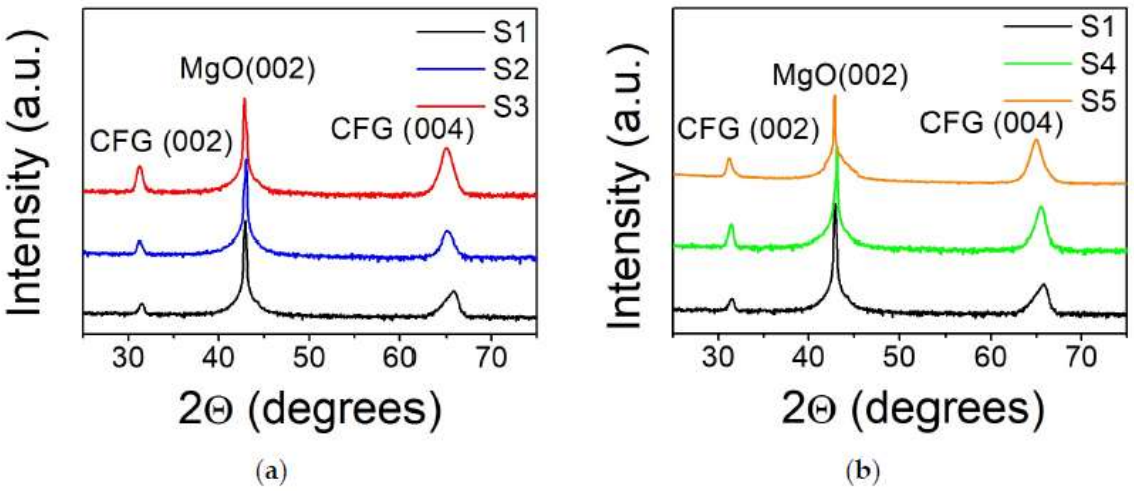

Рис. 3.3. Симетричні $2\theta/\omega$ рентгенівські дифрактограми плівок Co_2FeGe на підкладинках MgO [100]: (a) осаджених при T_S = RT (S1), T_S = 573 K (S2), T_S = 773 K (S3); (b) осаджених при T_S = RT (S1) та відпалених протягом однієї години при T_a = 573 K (S4), T_a = 773 K (S5). На рисунку для позначення рефлексів від Co_2FeGe використовується абревіатура CFG.

Площинну орієнтацію плівки перевіряли за допомогою площинних ϕ-сканів для асиметричних (022) рефлексів від Co_2FeGe та MgO. Типова рентгенограма представлена на Рис. 3.4a для зразка S4. Спостерігається чітка чотирикратна симетрія (з інтервалом 90°) рефлексів від плівки Co_2FeGe. Рефлекси від підкладинки MgO зміщені на 45° відносно рефлексів плівки, що підтверджує утворення епітаксіального шару з чіткою епітаксіальною залежністю в площині [110] Co2FeGe || [100] MgO. Порівняння результатів, отриманих для асиметричних (220) та симетричних (002) рефлексів, дає можливість визначити параметри гратки в площині (a) та поза площиною (c) [107]. Ці результати наведені в таблиці 3.2.

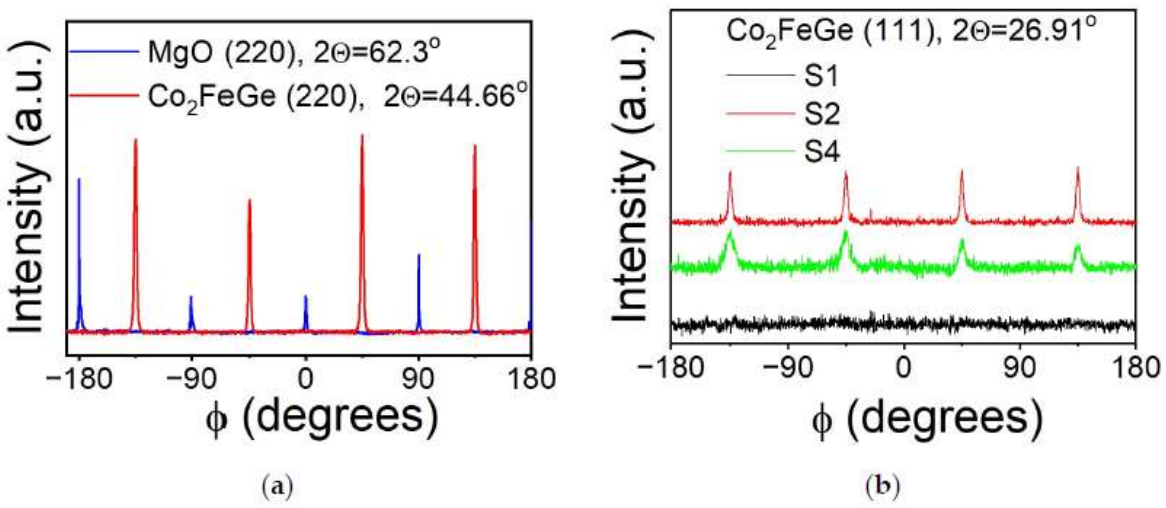

Рис. 3.4 Площинні ϕ-скани для асиметричних (022) рефлексів від плівки Co_2FeGe та від підкладинки MgO для зразка S4, осадженого при T_S = RT з наступним відпалом протягом однієї години при T_a = 573 K (a); ϕ-скани для (111) рефлексів зразків, осаджених при T_S = RT (S1) і T_S = 573 K (S2), а також осаджених при T_S = RT та відпалених протягом однієї години при T_a = 573 K (S4) (b).

Таблиця 3.2. Температура осадження (T_S), температура відпалу (T_a), позаплощинний (c) і площинний (a) параметр гратки, тетрагональне спотворення (c/a), об'єм комірки (V) та ширина профілю кривої гойдання (004) для плівок Co_2FeGe на половині висоти (FWHM). Параметри гратки a та c були розраховані з похибкою ±0,002 Å. FWHM була визначена з ліній методом найменших квадратів зі статистичною похибкою менш, ніж 3×10^{-3}.

Зразок	T_S, K	T_a, K	c, Å	a, Å	c/a	V, Å^3	FWHM, градусів
S1	RT	-	5.671	5.759	0.985	188.1	2.51
S2	573	-	5.725	5.73	0.999	188.0	1.77
S3	773	-	5.733	5.742	0.999	189.0	0.94
S4	RT	573	5.693	5.759	0.989	188.8	1.85
S5	RT	773	5.735	5.745	0.998	189.3	1.37

Як видно, зразок S1, осаджений при T_S = RT, зазнав суттєвої площинної деформації розтягу через невідповідність параметрів граток плівки та підкладинки. Для всіх плівок, що досліджувались, значення площинного параметра гратки *a* зменшується зі збільшенням T_S та T_a, тоді як позаплощинний параметр гратки *c* збільшується. При цьому об'єм елементарної комірки залишається майже незмінним. Для плівок, отриманих за високих температур T_S та T_a, елементарні комірки стають майже кубічними, що свідчить про релаксацію деформацій. Оцінка тетрагонального спотворення *c/a* також представлена в таблиці 3.2.

Якість кристалічної структури плівок оцінювали за допомогою кривих гойдання, що вимірювались поблизу рефлексу (004). Значення ширини кривої гойдання на половині висоти (FWHM) наведені в таблиці 3.2. Ці значення є відносно високими, особливо для зразка S1 (~2,5°). Якість кристалітів підвищується зі збільшенням T_S та T_a, але FWHM залишається все ж вищою за 1°. Це є типовим для плівок, які епітаксійно вирощують на оксидних монокристалічних підкладинках [98]. Значення FWHM для отриманих плівок були вище, ніж ті, які раніше були отримані для плівок CoFeGe [105] та інших плівок сплавів Гейслера [108-110]. Відносно високі значення FWHM можуть бути пов'язані з більш високими швидкостями осадження порівняно з тими, що використовувались в [105]. Це також може бути пов'язано з відсутністю в досліджуваних зразках буферного шару. Як відомо, наявність буферного шару з хрому або срібла може покращити умови епітаксіального росту [110-112] за рахунок меншої невідповідності параметрів кристалічних граток MgO та Cr (або Ag) порівняно зі сплавами Гейслера.

Фізичні властивості сплавів Гейслера є дуже чутливими до атомного впорядкування [3]. Для багатьох застосувань найбільш бажаною є повністю впорядкована структура типу $L2_1$. Для цієї структури були передбачені напівметалеві феромагнітні властивості [3,115]. Характерною ознакою структури $L2_1$ є наявність надґраткових рефлексів з усіма непарними (*hkl*) індексами, тобто (111) та (113). Слід однак пам'ятати, що такі ж рефлекси присутні й для частково невпорядкованих структур, таких як DO_3, для яких частково атоми Co та Fe або Co

та Ge обмінюються своїми позиціями в кристалічній гратці [105]. Для перевірки впорядкування було проведено ряд асиметричних ϕ-сканувань у площині плівки для перевірки наявності цих специфічних рефлексів. Було встановлено, що для зразка S1, напиленого при T_S = RT, як рефлекс (111), так і рефлекс (113) є відсутніми. Підвищення T_S чи T_a призводить до появи як рефлексів (111), так і (113) з інтервалом 90°. На Рис. 3.4b показано ϕ-скани для (111) відбиття зразків S1, S2 та S4. Видно, що осадження при T_S = 573 K (S2) призводить до формування більш чітких піків, тоді як піки для зразка, відпаленого при T_a = 573 K (S4), є більш широкими. Ці відмінності можна пояснити умовами кристалізації плівки. При підвищеній T_S утворюються плівки з кращим атомним упорядкуванням завдяки високим швидкостям міграції атомів. При відпалі перекристалізація атомарно невпорядкованих плівок відбувається повільніше. Однак, звичай метод рентгенівської дифракції не дозволяє впевнено розрізнити впорядковані фази $L2_1$ та DO_3 через майже ідентичні атомні коефіцієнти розсіювання атомів Co, Fe та Ge. Таким чином, не можна зробити однозначний висновок про наявність повністю впорядкованої фази $L2_1$ [3,92] і практично неможливо провести кількісну оцінку об'єму фазі $L2_1$ [116]. Ситуація ускладняється ще тим, що в цих сплавах (як для об'ємних матеріалів, так і для тонких плівок) спостерігається сегрегація *s-p* елемента з утворенням нано- чи мікрообластей з неоднорідним складом [34, 117-120]. Нанорозмірну фазову сегрегацію важко виявити за допомогою макроскопічних методів вимірювання, таких як рентгенівська дифракція. Тим не менш, наявність включень та локальних неоднорідностей має впливати на відносну інтенсивність рефлексів. У досліджуваних плівках германій кристалізується в кубічну структуру з параметром гратки a_{Ge} = 5,6455 Å, яка належить до просторової групи $Fd3\bar{m}$. Найсильніший пік (111) Ge перекривається зі слабким надґратковим рефлексом (111) Co_2FeGe. Для зразка S4 співвідношення між інтенсивностями піків (111) та (220) I_{111}/I_{220}~0,01 є близьким до значення 0,009, яке передбачене теоретичними розрахунками [115] (або 0,012, визначеного з вимірювань розсіювання нейтронів [121]) для стехіометричного об'ємного сплаву Co_2FeGe з упорядкованою $L2_1$ стехіометричною структурою. Але для зразків S2, S4 та S5

співвідношення I_{111}/I_{220} втричі перевищує теоретичне значення. Склад досліджуваних плівок відрізняється від стехіометричного, і вони збагачені Ge. Підвищені значення I_{111}/I_{220} можуть свідчити про часткову сегрегацію Ge та/або утворення збагачених Ge нанообластей у плівках, осаджених при підвищеній температурі (T_S) або відпалених при високій температурі (T_a). Для підтвердження цього припущення мають бути проведені додаткові дослідження за допомогою просвічуваючої електронної мікроскопії надвисокої роздільної здатності, оскільки лише цей метод може забезпечити необхідну просторову роздільну здатність. Однак, непряме підтвердження утворення нановключень Ge можна отримати також за допомогою магнітних вимірювань.

3.2.2. Магнітостатичні властивості

Площинні петлі магнітного гістерезису для магнітного поля, що прикладене паралельно вздовж [100] MgO, виміряні при кімнатній температурі, показані на рисунку 3.5. Значення M_S та H_C наведено в таблиці 3.3.

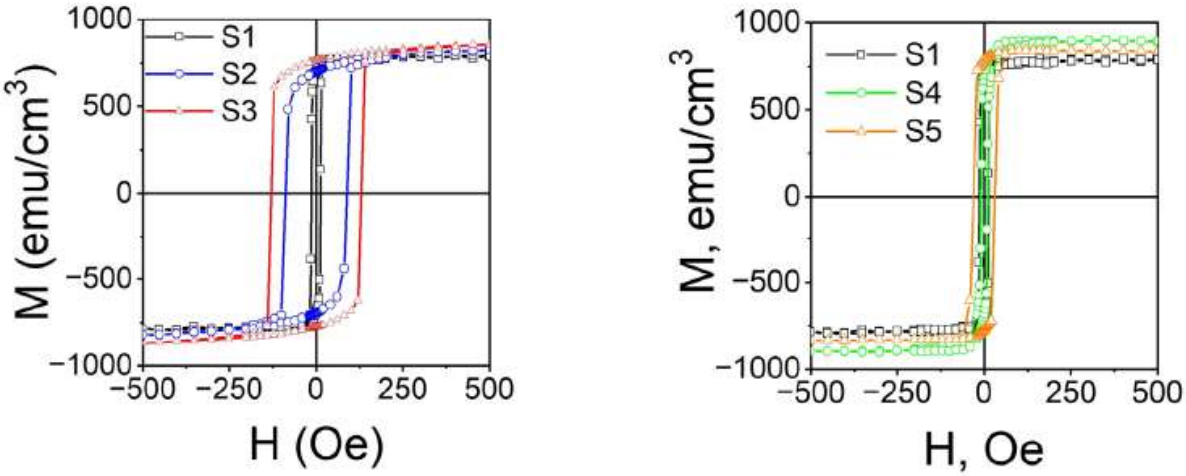

Рисунок 3.5 Петлі магнітного гістерезису (залежності M від H) для плівок Co_2FeGe на підкладинках MgO (100): (a) осаджених при T_S = RT (S1), T_S = 573 K

(S2), T_S = 773 K (S3); (b) осаджених при T_S = RT (S1) та відпалених протягом однієї години при T_a = 573 K (S4), T_a = 773 K (S5).

Таблиця 3.3. Температура осадження (T_S), температура відпалу (T_a), намагніченість насичення (M_S) та коерцитивне поле (H_C), визначені за допомогою даних SQUID магнітометрії, ефективна намагніченість (M_{eff}), поле магнітної анізотропії четвертого порядку (H_{4a}), ширина резонансної лінії (ΔH_0) та параметр затухання Гілберта (α), визначені з ФМР.

Зразок	**T_S, K**	**T_a, K**	**SQUID**			**FMR**		
			M_S, emu/cm^3	**H_C, Oe**	**M_{eff}, emu/cm^3**	**H_{4a}, Oe**	**ΔH_0, Oe**	**$\alpha \times 10^3$**
S1	RT	-	790±40	14±1	735±20	-55±2	62±1	8.9±0.4
S2	573	-	830±40	90±1	790±20	+27±2	210±3	68±3
S3	773	-	860±40	130±2	900±20	+35±2	640±9	89±4
S4	RT	573	890±45	9±1	840±20	-35±2	38±1	4.2±0.2
S5	RT	773	840±40	30±1	900±20	+48±2	180±3	54±3

Плівки, нанесені на підкладинки MgO, демонструють значення намагніченості насичення, які, в межах похибки, є близькими до полікристалічних плівок, осаджених на підкладинки з Corning Glass, що були виготовлені в тих самих умовах [90], але мають ширші петлі гістерезису. Зразок S1 має найнижчу M_S серед усіх зразків. Це можна пояснити атомарно невпорядкованою структурою цього зразка. Як відпал, так і осадження на підігріті підкладинки призводять до збільшення намагніченості насичення, що узгоджується зі структурними даними, які показують покращення епітаксії та збільшення атомного впорядкування. Еволюція магнітних властивостей буде детально обговорена нижче разом з результатами магнітодинамічних досліджень. Значення M_S, отримані для досліджуваних плівок, відповідають магнітному моменту ~4–4,8 μ_B на формульну одиницю (μ_B – магнетон Бора), що є нижчим, ніж передбачає правило Слейтера-

Полінга для повністю впорядкованого сплаву Гейслера Co_2FeGe - 6 μ_B на формульну одиницю [3]. Однак значення, визначені в цій роботі, узгоджуються з тими, що були отримані раніше для плівок Co_2FeGe [122], хоча вони є нижчими у порівнянні з цими значеннями для об'ємних сплавів [99] та фольг [123]. Зменшення намагніченості насичення може бути пов'язане також з незначним збагаченням плівок Ge та з атомарною невпорядкованістю і/або тетрагональним спотворенням елементарної комірки. Крім того, зменшення величини M_S може бути викликано наявністю природного оксиду на поверхні плівки.

3.2.3. Магнітодинамічні властивості

Для досліджуваних тонких плівок густину магнітної вільної енергії F можна представити як

$$F = -\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{M} + 2\pi M_{eff}^2 m_z^2 - \frac{1}{4}H_{4a}M_s(m_x^4 + m_y^4 + m_z^4) - \frac{1}{2}H_{un}(\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{e})^2, \qquad (3.1)$$

де H – зовнішнє магнітне поле; M – вектор намагніченості; M_{eff} – ефективна намагніченість, $4\pi M_{eff} = 4\pi M_s - H_\perp$; $H_\perp$ – перпендикулярне поле одноосьової анізотропії, яке містить усі можливі внески, включаючи магнітопружну анізотропію H_σ [124] та анізотропію форми, індуковану шорсткістю поверхні H_S [125]; H_{4a} – поле кубічної магнітокристалічної анізотропії; m_x, m_y та m_z – відповідні проекції орта $\boldsymbol{m}$ в напрямку $\boldsymbol{M}$; осі x, y та z розташовані вздовж кристалографічних осей Co_2FeGe, z перпендикулярно до площини плівки; а H_{un} – технологічно індукована площинна одноосьова анізотропія, напрямок якої вказує одиничний вектор $\boldsymbol{e}$. У рівнянні (3.1) перший доданок – це енергія Зеємана, другий – поле розмагнічування, третій – енергія кубічної анізотропії, а останній – енергія площинної одноосьової анізотропії. Після мінімізації енергії (3.1) (у сферичній системі координат з полярними та азимутальними кутами (φ_H та θ_H)), резонансні умови можна знайти за допомогою звичайної формули Сміта та Бел'єрса [126].

$$\omega = \frac{\gamma}{M sin\theta_H}\left[\frac{\partial^2 F}{\partial {\theta_H}^2}\frac{\partial^2 F}{\partial {\varphi_H}^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial\theta_H \partial\varphi_H}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.2)$$

Для визначення магнітних та магнітодинамічних параметрів досліджуваних плівок при кімнатній температурі були проведені вимірювання ФМР в резонаторі при фіксованій частоті та копланарній смуговій лінії в широкому частотному діапазоні. Спочатку в резонаторі вимірювались кутові залежності позаплощинного резонансного поля $H_r(\theta_H)$, щоб отримати значення ефективної намагніченості. Такі кутові залежності, отримані для зразків S1, S4 та S5 показані на Рис. 3.6 a–c. Теоретична підгонка експериментальних даних з використанням рівняння (3.2) представлена суцільними лініями. Отримані магнітні параметри для всіх досліджуваних плівок наведено в таблиці 3.3. Плівка, осаджена при T_S = RT, демонструє найменші значення M_{eff}, що пояснюється утворенням плівки з невпорядкованою структурою. Як відпал, так і осадження на підігріті підкладинки призводять до збільшення M_{eff}. Різницю між значеннями M_S та M_{eff} можна пояснити наступним чином. Розтягувальна деформація, що виникає на інтерфейсі плівка-підкладинка, призводить до тетрагонального спотворення гратки Co_2FeGe та, як наслідок, до появи перпендикулярної анізотропії. Шорсткість поверхні також змінює коефіцієнти розмагнічування плівок. Це викликає відповідне зменшення M_{eff}. В той же час, шар оксиду на поверхні плівки призводить до зменшення M_S, отриманого зі статичних магнітних вимірювань, але не впливає на значення M_{eff}, які визначаються за допомогою ФМР. Таким чином, значення M_{eff} демонструють більш послідовні зміни в залежності від T_S та T_a.

Для вивчення поведінки площинної анізотропії було виміряно кутові залежності резонансного поля $H_r(\varphi_H)$. Ці залежності для зразків S1, S4 та S5 мають явно виражену 90° симетрію, що підтверджує епітаксіальне зростання плівок. Невелике відхилення від ідеальної симетрії можна пояснити наявністю технологічно індукованої площинної одноосьової анізотропії H_{2a}~10–20 Е. Варто зазначити, що для плівок з найбільшим тетрагональним спотворенням решітки (S1, S4) поле площинної анізотропії четвертого порядку має від'ємні значення (тобто

напрямок легкого намагнічування відповідає напрямку [110] гратки Co_2FeGe) — див. таблиці 3.2 та 3.3. Найбільше від'ємне значення (H_{4a}~−55 Е) спостерігалося для зразка S1, де це спотворення є максимальним (c/a = 0,985). Зменшення тетрагонального спотворення призводить до зменшення H_{4a}. Для зразків S2, S3 та S5 (c/a~1) поле анізотропії стає додатним (легка вісь збігається з напрямком [100] решітки Co_2FeGe, як і в масивних зразках). Така переорієнтація анізотропії на 45° раніше спостерігалася в плівках NiMnGa та пояснювалася магнітопружною взаємодією [127].

Для подальшого аналізу магнітних властивостей плівок Co_2FeGe були проведені вимірювання мікрохвильового поглинання в широкому діапазоні частот при різних значеннях зовнішнього магнітного поля (Рис. 3.7a для зразка S4). Спектри всіх зразків містять дві резонансні лінії, які були ідентифіковані як однорідна прецесія ФМР та перша перпендикулярна мода стоячої спінової хвилі. Частоти однорідного піку ФМР були визначені з експериментальних даних за методикою, яка детально описана в роботі [90]. Результати теоретичного аналізу експериментальних даних для зразка S4 представлені на Рис. 3.7b. Отримані значення M_{eff}, H_{4a} та H_{2a} для всіх зразків добре узгоджуються з даними, отриманими за допомогою резонаторного ФМР. Ширина резонансної лінії ФМР у найбільш традиційній формі описується формулою, що містить два члени [128]:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \frac{4\pi\alpha f}{\gamma}, \tag{3.3}$$

де перший доданок, ΔH_0, є мірою неоднорідного уширення, пов'язаного з неоднорідністю плівки, а другий – це доданок, пов’язаний з затуханням, де α – безрозмірний параметр затухання Гілберта.

Внески в ΔH_0 пов'язані з кутовою дисперсією орієнтацій кристалітів, неоднорідністю магнітних властивостей матеріалу та двомагнонним розсіюванням (яким зазвичай нехтують для товстих плівок).

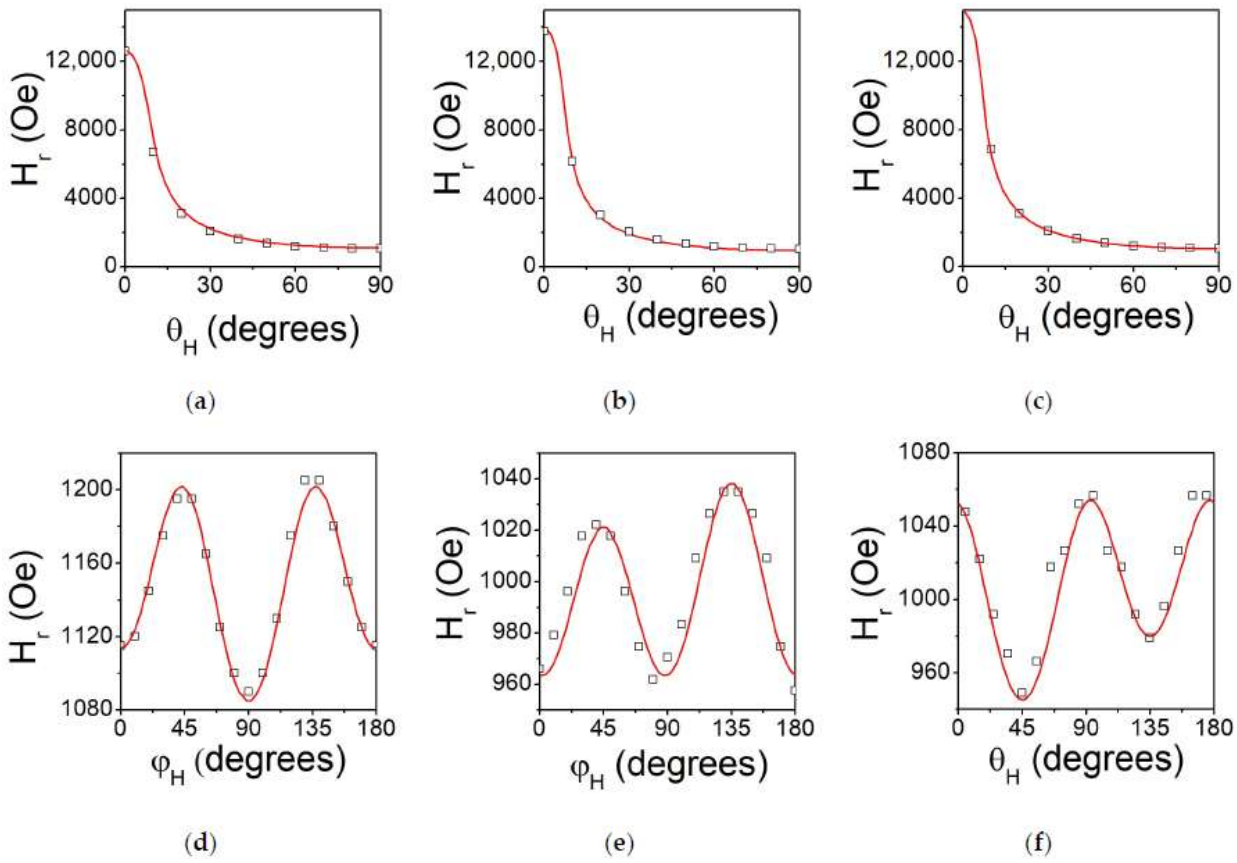

Рис. 3.6. Кутові залежності позаплощинного резонансного поля H_r (верхня панель) та резонансного поля в площині плівки (нижня панель) для зразків, осаджених при T_S = RT (S1) (a,d), осаджених при T_S = RT та відпалених протягом однієї години при T_a = 573 K (S4) (b,e), та осаджених при T_S = RT та відпалених протягом однієї години при T_a = 773 K (S5) (c,f). Лінії, проведені через дані, є теоретична підгонка експериментальних даних з використанням рівнянь (3.1) та (3.2) для позаплощинних та площиних залежностей H_r відповідно.

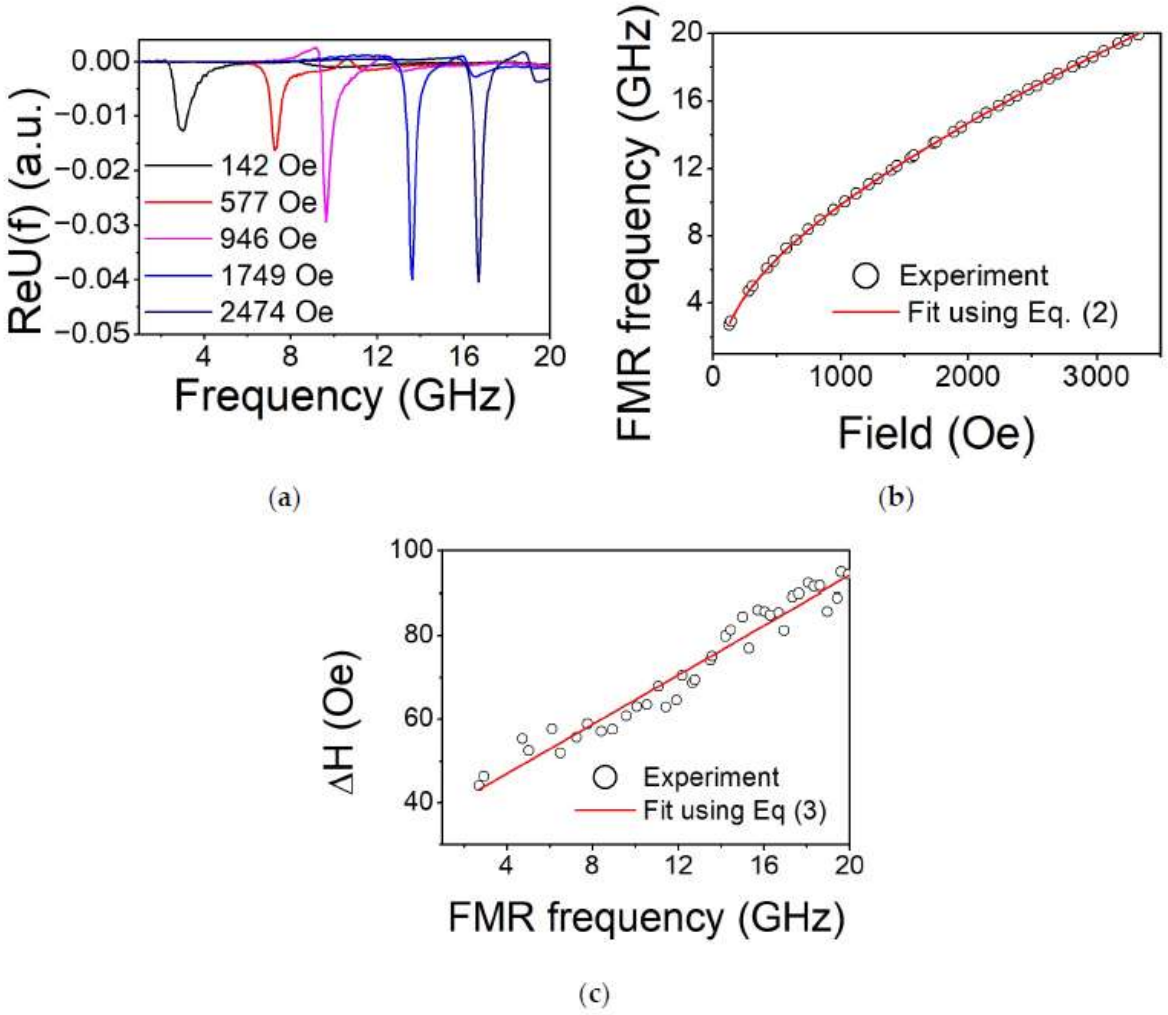

Рис. 3.7. (a) дійсна частина функції $U(f)$, розрахована за виміряним комплексним спектром $S2_1$ при різних значеннях прикладеного зовнішнього магнітного поля. (b) залежність частоти ФМР від прикладеного магнітного поля, отримана за допомогою методології, описаної в посиланні [90]. Через експериментальні точки проведена теоретична крива (суцільна червона лінія), розрахована з використанням рівняння (3.2). (c) залежність ширини лінії ФМР ΔH від резонансної частоти для зразка Co_2FeGe(S4). Через експериментальні точки проведена теоретична крива (суцільна червона лінія), розрахована з використанням рівняння (3.3).

Оскільки перший доданок не залежить від частоти, а другий лінійно пропорційний f, їх можна розділити та визначити з даних широкосмугового ФМР, використовуючи метод найкращого наближення (як показано на Рис. 3c для зразка S4). Отримані результати наведені в таблиці 3.3.

Зразок, осаджений при кімнатній температурі (RT) (S1), демонструє відносно низькі значення α (~0,009) та ΔH_0. Відпал при T_a = 573 K (S4) призводить до зменшення α до 0,0042 та ΔH_0 до 38 Е. Однак, осадження при підвищенні T_S (S2, S3) або відпал при T_a = 773 K (S5) призводять до різкого зростання цих параметрів. Це означає, що термічна обробка при високих температурах може не відповідати вимогам для виготовлення епітаксіальних плівок Co_2FeGe з параметрами, необхідними для магнонних застосувань.

Цікаво відзначити, що як α, так і ΔH_0, а також H_c, демонструють немонотонну залежність від T_a. Можна встановити кореляцію між мікроструктурою плівок та змінами вищезгаданих магнітних властивостей. Плівка, нанесена при T_S = RT (зразок S1), має атомний порядок типу B2, а її кристалічна структура тетрагонально спотворена через деформацію в площині, викликану невідповідністю кристалічних граток плівки та підкладинки. Плівка має тонку мозаїчну структуру, що обумовлює розширення кривої гойдання, яке спостерігається в рентгенівській дифрактограмі.

Відпал при T_a = 573 K (зразок S4) покращує атомне впорядкування (з'являються надґраткові рефлекси $L2_1$-впорядкованої фази), дещо збільшується розмір мозаїчної структури (зменшується значення FWHM кривої гойдання порівняно зі зразком S1) та спостерігається часткова релаксація тетрагонального спотворення. Ці зміни викликають одночасне зменшення α, ΔH_0 та H_C. Відпал при T_a = 773 K (зразок S5) сприяє кращій релаксації деформації розтягу та формуванню атомарно впорядкованих плівок і подальшому зростанню розмірів мозаїчних блоків (зменшення FWHM кривих гойдання). Однак, як було показано вище, релаксація деформації, яка викликана невідповідністю ґраток плівки і підкладинки, призводить до реорієнтації магнітної анізотропії четвертого порядку. Ця реорієнтація може відбуватися не в усіх блоках мозаїки або бути некогерентною в різних блоках для даного значення T_a. Крім того, така релаксація деформації може супроводжуватися утворенням чисельних дефектів, як-то дислокацій, дефектів пакування, тощо. Також не можна виключити, що обробка за підвищених температур може призводити до утворення хімічно неоднорідних областей (наприклад, нановключень Ge, про наявність яких зокрема може свідчити

аномальна висока інтенсивність піку надґратки (111) на рентгенівських спектрах). Всі ці структурні дефекти можуть збільшувати значення α, ΔH_0 та H_C.

Осадження при високих температурах (зразки S2 та S3) стимулює модифікацію структури плівок та викликає зміну α, ΔH_0 та H_C, аналогічно до того, що відбувається при високотемпературному відпалі. Для значень T_S, що використовувались в цій роботі, спостерігалося лише збільшення вищезгаданих параметрів. Варто зазначити, що немонотонна поведінка α як функції T_a спостерігалась раніше для кількох плівок сплавів Гейслера. Наприклад, у роботі [91], де досліджувалися плівки $Fe_{1.5}CoGe$ різної товщини, було показано, що після відпалу при T_a = 773 K пік ФМР зникав, що свідчить про погіршення магнітних властивостей плівок, тоді як при T_a = 573 K було зафіксовано зменшення α. Аналогічну залежність α від T_a було виявлено для епітаксіальних плівок сплавів Гейслера на основі Co: Co_2MnAl, Co_2MnSi та Co_2FeSi [94]. У цій роботі початкове зменшення α зі зростанням T_a було прояснено покращенням атомного впорядкування та формуванням структури $L2_1$. Подальше зростання α при $T_a > 673$ K автори пояснили дифузією Cr з буферного шару в плівку та припустили також наявність інших невизначених зовнішніх ефектів. У нашому випадку буферний шар Cr був відсутній; тому зміна магнітних властивостей плівок найбільш ймовірно пов’язана з недосконалістю кристалічних структур плівок.

3.2.4. Брілюенівське розсіювання світла

Детальні дисперсійні залежності спінових хвиль у плівках S1, S2 та S4 були виміряні за допомогою спектроскопії брілюенівського розсіювання світла. Було проведено два типи вимірювань бріллюенівського розсіювання світла: залежності частоти спінових хвиль від величини зовнішнього магнітного поля (1-8 кЕ; в статично повністю намагнічених до насичення плівках) та частоти спінових хвиль від хвильового вектору при фіксованому магнітному полі 1,6 кЕ (для зразка S1) та 1 кЕ (для S2 та S4).

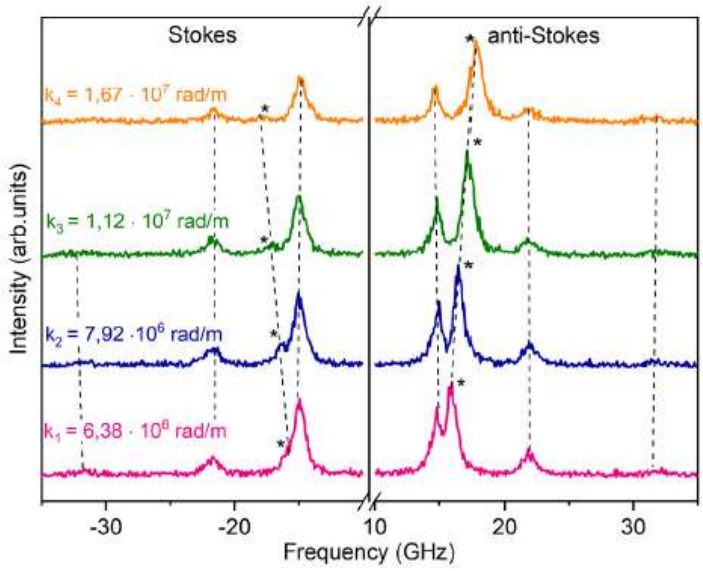

Рис. 3.8. Спектр брілюенівського розсіювання світла для зразка S1, отриманий у геометрії Деймона-Ешбаха для різних значень хвильового вектора *k* у магнітному полі 1,6 кЕ. Зірочки позначені моди Деймона-Ешбаха. Пунктирні лінії показують положення піків спін хвиль.

Необроблені спектри BLS, наведені на Рис. 3.8, містять спектральні стоксівську (негативний зсув частоти) та антистоксову (позитивний зсув) компоненти, які є асиметричними за інтенсивністю, що є очікуваним при невзаємності поширення моди Деймона-Ешбаха та відсутності симетрії відповідних магнонних відбиттів [129,130]. Зсув частоти вказує на магнонну природу піків, які спостерігалися [130]. Щоб впевнитись в тому, що піки, які

спостерігаються в експерименті в спектрах Бріллюена, є спіновими хвилями, було проведено вимірювання залежності їх частоти від величини магнітного поля. Як для стоксової, так і для антистоксової області спектру зміщення частоти мод зростало зі збільшенням напруженості магнітного поля, як показано на Рис. 3.9. Відсутність залежності частоти фононних мод від магнітного поля підтверджує магнонну природу цих мод. Піки в спектрах Бріллюена відповідають моді Деймона-Ешбаха та модам перпендикулярної стоячої спінової хвилі.

Дисперсійні криві $\omega(k)$, отримані методом брілюенівского розсіювання світла для різних мод спінових хвиль наведені на Рис. 3.10. Обидві частини спектрів брілюенівского розсіювання світла містять поверхневу моду Деймона-Ешбаха, яка позначена зірочками на Рис. 3.8, та моду Деймона-Ешбаха на Рис. 3.10, частота якої зростає зі збільшенням хвильового вектору. Напроти, спектральні позиції перпендикулярних спінових хвиль (синя та зелена крива; які не позначені зірочками на Рис. 3.8) залишаються майже постійними [131]. Це добре узгоджується з попередніми дослідженнями [132]. Криві дисперсії вищого порядку флуктуюють навколо фіксованих значень ω від k, що дає змогу ідентифікувати їх як перпендикулярні стоячі спінові хвилі (позначені PSSW-1,2 на рис. 3.10; спостерігаються також моди вищого порядку, але їх інтенсивність трохи вище за рівень шуму).

Апроксимація експериментальних даних ω(H,k), наведених на Рис. 3.9 та Рис. 3.10, з використанням формалізму Калінікоса-Славіна [133] дає більш вісокі значення ефективної намагніченості M та константи обмінної жорсткості A для зразків S2 та S4 ніж для зразка S1. Ці значення відображені на відповідних панелях Рис. 3.9. Це говорить про те, що осадження на підігріту підкладинку або відпал покращує кристалічну структуру і, тим самим, збільшує ступінь атомного та магнітного впорядкування в матеріалі. Зокрема, зростання M та A для зразка S4 пов'язано зі зростанням ступеня структурного впорядкування до фази L21 (див. підрозділ «Структура»), яка відома провідністю з високим ступенем спінової поляризації (близької до напівметалевої), що є привабливим для застосувань у спінтронних пристроях, таких як датчики та осцилятори.

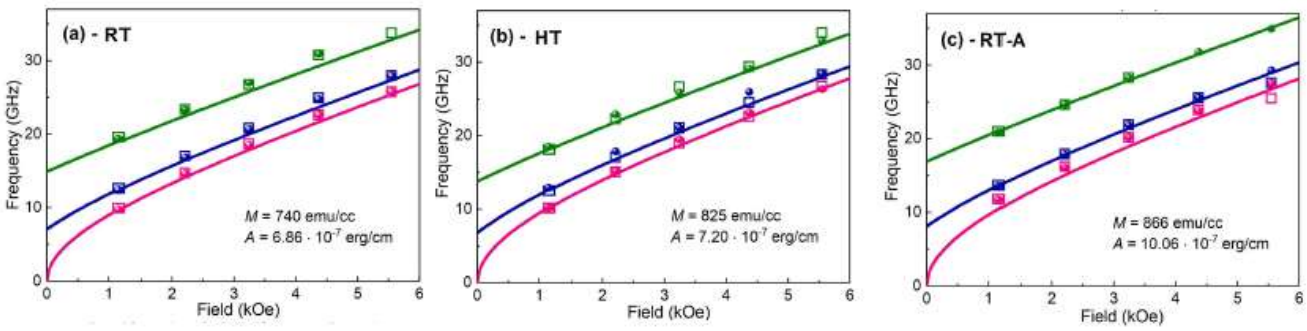

Рис. 3.9. Резонансні частоти для трьох мод спінових хвиль в залежності від напруженості магнітного поля для зразків: (a) S1; (b) S2; (c) S4. Вимірювання проводилися в геометрії Деймона-Ешбаха для хвильового вектора k, близького до нуля; точки даних показані у вигляді кружечків (стоксівські компоненти) та квадратів (антистоксівські компоненти). Суцільні лінії – це апроксимація з використанням моделі Калінікоса-Славіна для мод Деймона-Ешбаха, PSSW1 та PSSW2. Отримані з апроксимації значення ефективної намагніченості та обмінної жорсткості, наведені на відповідних панелях.

Наближення вільних поверхневих спінів теорії Калінікоса-Славіна [133] краще описує наші експериментальні данні з брілюенівського розсіювання світла, ніж наближення повністю закріплених поверхневих спінів (в обох випадках вважалося, що умови закріплення однакові для нижньої та верхньої границі плівки), хоча обидва ці наближення досить добре описують експериментальні дані для $\omega(H)$ (Рис. 3.9), а також $\omega(k)$ для моди Деймона-Ешбаха (Рис. 3.10). Однак апроксимація залежностей $\omega(k)$ для перпендикулярних поверхневих спін-хвильових мод є незадовільною. Це можна пояснити взаємодією між різними спін-хвильовими модами [134]. Однак аналіз цього є нетривіальним і виходить за рамки цієї роботи. Тим не менш, можна впевнено сказати, що якість використаної процедури апроксимації, є достатньо надійною для достовірного визначення параметрів матеріалу, що підтверджуються даними ФМР (див. підрозділ ФМР).

Дисперсійні залежності $\omega(k)$, які були отримані за допомогою брілюенівської спектроскопії, є важливими характеристиками динаміки спінових хвиль у матеріалі. Для наших зразків (Рис. 3.10) вони складаються з моди Деймона-Ешбаха,

а також кількох перпендикулярних поверхневих спін-хвильових мод. Частота моди Деймона-Ешбаха зростає зі зростанням k для всіх зразків. Моди перпендикулярних поверхневих спінових хвиль майже не змінюються зі зростанням k. Вони мають трохи параболічну форму, що чітко видно при вертикальному збільшенні (див., наприклад, поведінку мод PSSW-1,2 на рис. 3.10b), що свідчить про різницю в інтенсивності поглинання та випромінювання магнонів у системі. Наше моделювання з використанням стандартного підходу [133] дає для зразка S1 одну точку гібридизації, де перетинаються мода Деймона-Ешбаха та PSSW-1, при $k_1 = \pm 6{,}6 \cdot 10^6$ рад/м. Для зразка S2 спостерігається двократна гібридизація спін-хвильових мод для моди Деймона-Ешбаха та PSSW-1, PSSW-2 при $k_1 = \pm 4 \cdot 10^6$ рад/м, $k_2 = \pm 1{,}8 \cdot 10^6$ рад/м відповідно. Для зразка S4, моди Деймона-Ешбаха та PSSW-1 гібридизуються при $k = \pm 3 \cdot 10^6$ рад/м. В області, де перетин між дисперсійними гілками Деймона-Ешбаха та перпендикулярними поверхневими спіновими хвилями відсутній, групова швидкість спінових хвиль значно зменшується (дисперсійна залежність є майже плоскою). Це явище дозволяє реалізувати локалізоване «захоплення» спінових хвиль, що може бути використано в магнонних системах для точного контролю поширення спінових хвиль та створення магнонних хвилеводів. Сильний зв'язок та гібридизація мод забезпечує когерентний обмін інформацією між модами Деймона-Ешбаха та перпендикулярними поверхневими спіновими хвилями, що потрібно для ефективної обробки даних у пристроях магнонної логіки та пам'яті [135-137]. Ключовим параметром матеріалу для створення таких пристроїв є мале значення спінового затухання (мінімальна дисипація енергії збуджень спінових хвиль на фононах гратки).

Ширина спектральних ліній брілюенівського розсіювання світла визначається як повна ширина на половині максимуму (FWHM) на залежностях інтенсивності сигналу $I(\omega)$ брілюенівського розсіювання світла від магнітного поля H, як показано на Рис. 3.11, і характеризує дисипацію коливань намагніченості (спінове затухання) у матеріалі. Хоча знаходження значень спінового затухання з даних брілюенівського розсіювання світла широко не використовується, як

показали попередні дослідження, воно дозволяє отримати результати, які добре узгоджуються з результатами, отриманими іншими методами [138,139].

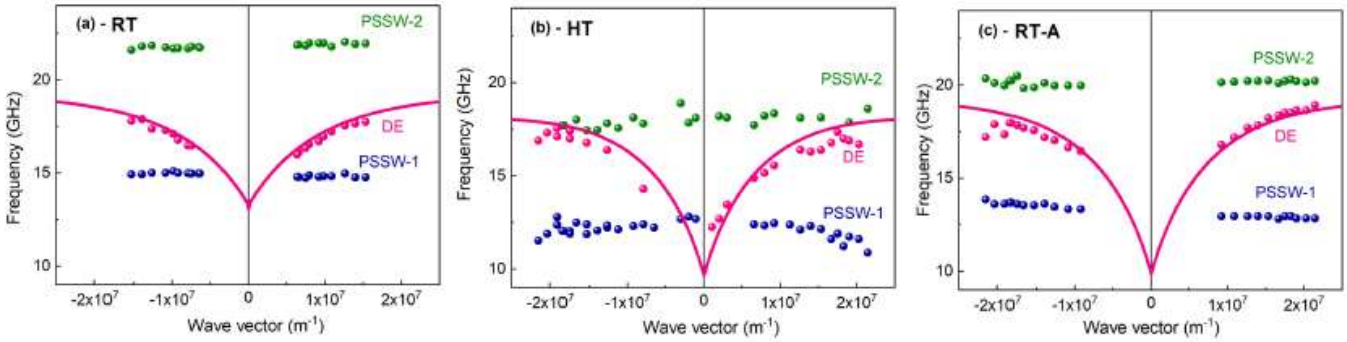

Рис. 3.10. Дисперсія спінових хвиль $\omega(k)$ виміряна методом брілюенівського розсіювання світла для зразків: (a) S1 (RT); (b) S2 (HT); (c) S4 (RT-A). Мода Деймона-Ешбаха апроксимується за теорією Калінікоса-Славіна з використанням того ж набору параметрів, що використовувалася для апроксимації $\omega(H)$ на Рис. 3.9.

Наші дані з брілюенівського розсіювання світла для FWHM на Рис. 3.11 демонструють лінійну залежність від напруженості прикладеного магнітного поля, яку можна описати наступним рівнянням:

$$\mathrm{FWHM} = \frac{2\alpha\gamma}{\pi} H + \delta f_0, \tag{3.4}$$

де α - власне спінове затухання (параметр затухання Гілберта), а δf_0 враховує інші внески в ширину лінії, не пов'язані з магнітним полем, які виникають головним чином через обмеження, пов’язане з обладнанням, та через неоднорідність зразка. Отримані значення α для зразків після термічної обробки (S2) та відпалених (S4) зразків наведені на Рис. 3.11 та додатково підтверджують покращення якості матеріалу (зменшення затухання) після термічної обробки. Лінійна апроксимація була отримана з коефіцієнтами кореляції 0,99 (S1) та 0,97 (S4), що вказує на її високу точність (однак, для зразка S2 надійної апроксимації отримати не вдалося). Таким чином, чітко спостерігається значне зменшення дисипації енергії коливань намагніченості при відпалі, що є ще одним доказом покращення мікроструктури. Отримані значення α та дані щодо впливу відпалу на цей параметр, отримані за

допомогою брілюенівського розсіювання світла, узгоджуються з даними вимірювань з використанням з використанням широкосмугового ФМР [110]: для зразка S1 - 0,01 проти 0,089 та для зразка S4 - 0,0066 проти 0,0042. Для зразка S2 не вдалося отримати значення коефіцієнта затухання, хоча з даних ФМР для цього зразка було отримане значення α = 0,068.

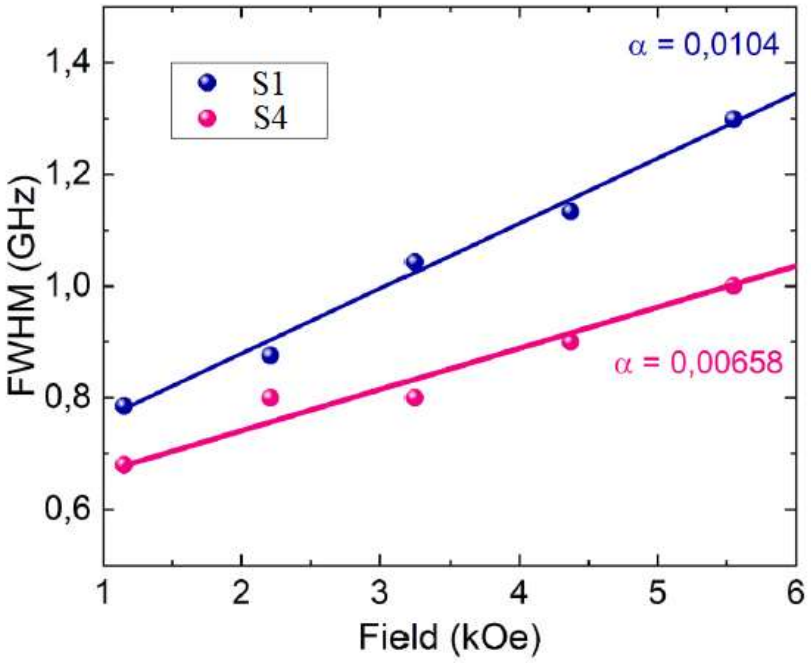

Рис. 3.11. Залежність ширини спектральних ліній брілюенівського розсіювання світла (FWHM) від магнітного поля *H*, (для зразків S1 та S4). Суцільні лінії показують апроксимацію за рівнянням (3.4), що дає параметр затухання спіну α.

Найнижче спінове затухання, було досягнуто у зразку S4. Цей зразок також демонструє найвищу намагніченість та найсильніший обмін, що добре корелює з даними структурних досліджень: найвищий ступень атомного впорядкування та найкраща мікроструктура. Низьке затухання є ключовим параметром, що визначає поширення спінових хвиль, і для магнонних пристроїв, де значення *M* та *A* визначають геометрію пристрою, але на їх величину не накладається особливих обмежень, хоча більше *M* покращує індуктивне збудження та зчитування. Низьке затухання важливе і для спінтронних пристроїв, таких як генератори гігагерцового діапазону, де також необхідно мати високу спінову поляризацією (в ідеалі це має

бути напівметал). Тому відпалені зразки, які мають великі значення *M* та *A,* низьке затухання та, завдяки формуванню високовпорядкованої фази $L2_1$, досить високу ступень спінової поляризації, є перспективними кандидатами для застосувань у пристроях спінтроніки та магноніки.

Висновки до розділу

Досліджено спін-динамічні та структурні властивості плівок Co_2FeGe, осаджених на монокристалічні підкладинки MgO, що піддавались різній термічній обробці під час та після осадження. Якість епітаксії покращувалася як при збільшенні температури підкладинки при напиленні, так і при збільшенні температури відпалу. Плівки, осаджені при кімнатній температурі, мали тетрагональне спотворення гратки, пов'язане з деформацією розтягу в площині, яке обумовлено невідповідністю параметрів кристалічних граток Co_2FeGe та MgO. Це спотворення зменшується при високотемпературній обробці. При напиленні при кімнатній температурі формується плівка з атомним впорядкуванням типу B2. При підвищенні температури на рентгенограмах з'являються додаткові надграткові відбиття (111) та (311), що свідчить про утворення фази з атомним впорядкуванням типу $L2_1$ або областей, збагачених Ge.

Найнижчі значення намагніченості насичення та ефективної намагніченості були отримані для плівок, осаджених при кімнатній температурі. Це пояснюється атомним розупорядкуванням та низькою якістю епітаксії. Збільшенням температури осадження до 573 K та 773 K призводить до зростання як намагніченості насичення так і ефективної намагніченості, що свідчить про покращення структурного, атомного та магнітного впорядкування. Плівка, осаджена при кімнатній температурі та відпалена при температурі 573 K, демонструє зростання намагніченості та зменшення коерцитивного поля у порівнянні з плівкою, осадженою при кімнатній температурі без термообробки, що є додатковим підтвердженням попередніх висновків. Вона має найнижчий параметр затухання Гілберта $\alpha \approx 0{,}004$ та найвужчу ширину резонансної лінії з неоднорідним уширенням $\Delta H_0 \approx 40$ Е. Підвищення температури відпалу до 773 K призводить до часткової деградацію магнітних властивостей, про що свідчить помітне зростання параметру затухання Гілберта α та неоднорідного уширення ΔH_0. Найбільш ймовірно, це пов'язано з утворенням дефектів та хімічних неоднорідностей, наприклад, нанообластей, які збагачені на германій.

Показало, що вісь анізотропії змінює напрямок під час термічної обробки, повертаючись з напрямку [110] Co_2FeGe для плівок низькою температурою термічної обробки до напрямку [100] для високих температур осадження та відпалу, що обумовлено зменшенням тетрагонального спотворення. Ці результати дають цінну інформацію про оптимізацію умов термічної обробки для досягнення бажаних структурних та магнітних властивостей у плівках Co_2FeGe, розширюючи їхній потенціал для практичного застосування.

Вимірювання розсіювання світла Бріллюена та феромагнітного резонансу показали, що осадження при кімнатній температурі з подальшим відпалом при 573 K протягом 1 години дає найкращі результати для максимізації намагніченості, обмінної жорсткості та мінімізації спін-динамічної дисипації в плівках, які є бажаними характеристиками для високошвидкісних спінтроннічних пристроїв. Крім того, спостерігалася сильна гібридизація спінових хвиль у геометрії Деймона-Ешбаха, що є привабливим для застосування в магнонних схемах обробки сигналів.

РОЗДІЛ 4. СПІНОВА ДИНАМІКА НАНОДВІЙНИКОВАНИХ ПЛІВОК СПЛАВУ Ni-Mn-Sn-Co

Даний розділ присвячено дослідженню впливу мезоскопічної просторово періодичної двійникової структури, яка формується в епітаксіальних плівках сплавів з магнітним ефектом пам’яті форми, на їх магнітні властивості та магнітодинамічні характеристики. Будуть наведені аналогії між нанодвійниковими структурами та шаруватими системами на основі феромагнетиків.

4.1 Антиферомагнітний зв'язок між феромагнітними варіантами мартенситних двійників в плівці Ni-Mn-Sn-Co

Магнітні сплави з пам'яттю форми викликають зацікавлення тому, що в них можуть відбуватися низка послідовних структурних перетворень (премартенситне, мартенситне та інтермартенситне), а також і магнітне фазове перетворення. У деяких сплавах температура мартенситного перетворення першого роду збігається з температурою феромагнітного впорядкування, тому відбувається магнітоструктурний фазовий перехід першого порядку [16, 20]. У цих сплавах мартенситне перетворення можна контролювати за допомогою зовнішнього магнітного поля. Такі магнітоструктурні фазові переходи першого роду супроводжуються великими змінами намагніченості, а також гігантським магнітоопором, магнітокалоричним ефектом та ефектом Холла [16,20,21].

Сплави Гейслера Ni-Mn-Ga є одними з найбільш досліджених сплавів з магнітним ефектом пам’яті форми. Мартенситне перетворення в цих сплавах відбувається з феромагнітного аустеніту до феромагнітного мартенситу з незначним збільшенням намагніченості насичення мартенситу у порівнянні з аустенітом. Ці сплави називаються феромагнітними сплавами з пам'яттю форми. На відміну від сплавів Ni-Mn-Ga, сплави $Ni_{50}Mn_{50-y}Z_y$ (Z = In, Sn, Sb) демонструють незвичайний магнітоструктурний фазовий перехід від феромагнітного аустеніту до слабкомагнітного або немагнітного мартенситу [14,16,20]. Зазвичай вони легуються

атомами Co або Fe замість Ni для контролю температур Кюрі аустеніту і мартенситу та температури мартенситного перетворення, що також дає можливість підсилити стрибок намагніченості при мартенситному перетворенні. В літературі такі сплави часто називають метамагнітними сплавами з ефектом пам’яті форми. В них при мартенситному перетворенні спостерігається гігантський обернений магнітокалоричний ефект, що робить їх перспективними матеріалами для створення твердотільних магнітних охолоджувачів [14-16, 22,23].

У ранніх статтях магнітоструктурний перехід у метамагнітних сплавах з ефектом пам’яті форми інтерпретувався як перехід від феромагнітного аустеніту до парамагнітного мартенситу [76]. Однак, подальші дослідження показали, що ситуація є набагато складнішою, оскільки магнітна сприйнятливість немагнітного мартенситу занадто висока, щоб її можна було пояснити звичайним парамагнетизмом. У зв’язку з цим, було висловлено припущення, що така поведінка пов'язана з утворенням суперпарамагнітних кластерів у парамагнітній матриці [77-79]. Однак, це пояснення не є універсальним для всіх метамагнітних сплавів з ефектом пам’яті форми типу $Ni_{50}Mn_{50-y}Z_y$.

Магнітоструктурні фазові переходи в таких матеріалах були теоретично досліджені за допомогою розрахунків з перших принципів [24,25]. Згідно з цими розрахунками, між магнітними іонами існує як антиферомагнітний, так і феромагнітний обмін, що призводить до радикальних змін магнітних властивостей при магнітоструктурному фазовому переході. Зокрема, мартенситне перетворення може приводити до придушення феромагнетизму, що проявляється у різкому зниженні намагніченості насичення та температури Кюрі.

Експерименти з розсіювання нейтронів і феромагнітного резонансу, проведені на порошках цих матеріалів, показали наявність деякого локального антиферомагнітного зв'язку між частинками порошку [140]. Це також підтверджується вимірюваннями петель намагнічування при низьких температурах при охолодженні в магнітному полі, які демонструють характерний зсув петлі гістерезису по полю, так зване обмінне зміщення. Однак природа антиферомагнітного зв'язку в сплавах $Ni_{50}Mn_{50-y}Z_y$ ще не до кінця з'ясована. Більше

того, характер магнітного впорядкування в мартенситній фазі у цих матеріалах не є однаковим і навіть є невстановленим для багатьох з них [80].

Для того, щоб з'ясувати особливості магнітного впорядкування в двійникованій мартенситній фазі, яка утворюється в результаті магнітоструктурного переходу, нами були проведені дослідження епітаксіальної плівки $Ni_{46,0}Mn_{36,8}Sn_{11,4}Co_{5,8}$ за допомогою методу феромагнітного резонансу. Раніше в феромагнітних тонких плівках Ni-Mn-Ga було встановлено, що наявність феромагнітного обміну між субмікронними двійниковими компонентами призводить до усереднення магнітної анізотропії. Якщо феромагнітний обмінний зв'язок між двійниковими компонентами є досить сильним, то магнітні моменти двійникових компонент розташовуються паралельно один до одного, і магнітні домени, що утворюються в плівці, поширюються через велику кількість сусідніх двійників [28, 69]. Але, як буде показано нижче, для епітаксіальної плівки $Ni_{46,0}Mn_{36,8}Sn_{11,4}Co_{5,8}$ ситуація суттєво відрізняється, оскільки експериментальні дані вказують на наявність слабкого антиферомагнітного зв'язку між феромагнітно впорядкованими компонентами двійників. Цей зв'язок може пояснити обмінний зсув гістерезису і характерні спектри магнітного резонансу, які є дуже схожими на ті, що спостерігаються, наприклад, в антиферомагнітно зв'язаних багатошарових структурах [141]. Схожість між штучними антиферомагнітними надгратками (див., наприклад, [142]) і двійникованими мартенситними плівками метамагнітних сплавів з ефектом пам'яті форми є одним з вагомих аргументів на користь актуальності дослідження цих плівок. Іншим цікавим аспектом є формування просторово періодичних структур, які можуть бути застосовані в магноніці (для отримання необхідних резонансних полів/частот) [19].

Плівка $Ni_{46,0}Mn_{36,8}Sn_{11,4}Co_{5,8}$ товщиною 0.1 мкм була осаджена методом магнетронного розпилення при постійному струмі на підігріту (500 °C) монокристалічну підкладинку MgO (001) при тиску аргону $1{,}1\cdot10^{-2}$ мбар і потужності 150 Вт. Склад плівки було визначено за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії з точністю краще ніж 0,5 ат.%. Рентгеноструктурний аналіз підтвердив епітаксіальний рост плівки з однією з її кристалографічних

кубічних осей ‹100›, яка перпендикулярна до площини плівки і орієнтована вздовж напрямку [001] підкладинки MgO, та двома іншими кристалографічними осями у площині плівки, орієнтованими вздовж напрямків $\langle 110 \rangle_{MgO}$. Це співпадає з попередніми даними для епітаксіальних структур сплавів Гейслера, вирощених на монокристалічних підкладинках MgO [27,143-145]. Рентгенівська дифракція також виявила формування орторомбічної мартенситної фази. На відміну від результатів, наведених в [69], через шорсткість поверхні даної плівки пряме спостереження двійникової структури за допомогою скануючої електронної мікроскопії було неможливим.

Магнітна характеризація плівки була проведена в діапазоні температур 5–400 К за допомогою SQUID-магнітометра Quantum Design MPMS 5S. Вимірювання магнітного резонансу проводилися за допомогою спектрометра електронного спінового резонансу Bruker ELEXSYS E500, що працює на частоті 9,46 ГГц (X-діапазон), оснащеного автоматичним гоніометром, в діапазоні температур 100–450 К.

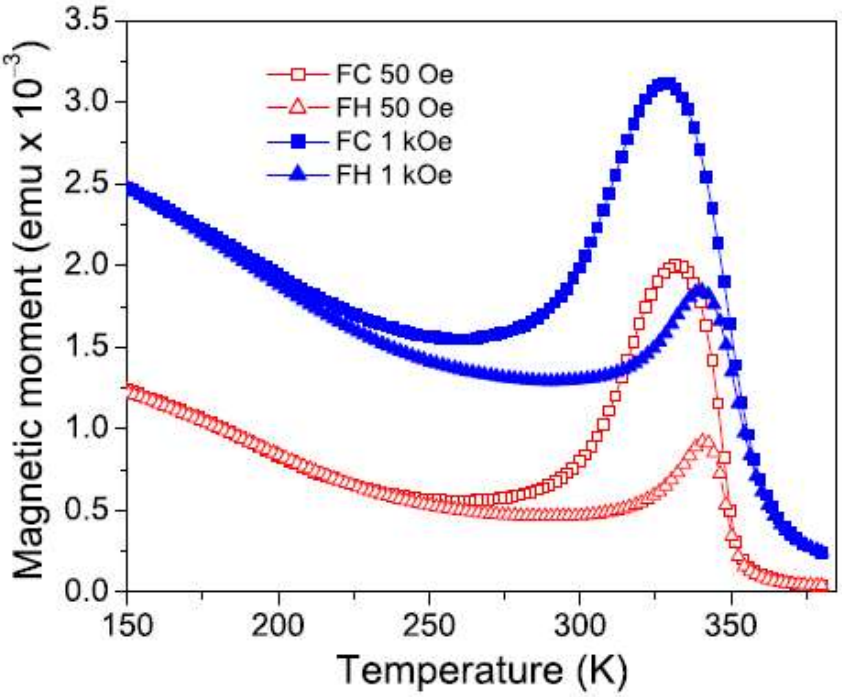

Рис. 4.1. Температурна залежність намагніченості плівки $Ni_{46,0}Mn_{36,8}Sn_{11,4}Co_{5,8}$/MgO(001), отримана при охолодженні (FC) та нагріванні (FH) в магнітному полі 50 Е та 1000 Е. Магнітне поле - в площині плівки.

Криві намагніченості при охолодженні (FC) і нагріванні (FH) в магнітному полі 50 Е та 1000 Е представлені на Рис. 4.1. Охолодження зразка нижче 370 К (температура Кюрі) призводить до швидкого зростання величини намагніченості внаслідок фазового переходу аустеніту з парамагнітного в феромагнітний стан. Подальше охолодження через точку мартенситного перетворення призводить до зменшення намагніченості зразка. Це зменшення пояснюється збільшенням магнітної анізотропії в мартенситній фазі та зменшенням намагніченості насичення, що також видно з петель гістерезису, представлених на Рис. 4.2. Подальше охолодження призводить до поступового зростання намагніченості. Магнітний момент, отриманий в полі 1 кЕ при 150 К, за величиною стає порівнянним з магнітним моментом плівки в аустенітній фазі. Це вказує на те, що магнітне впорядкування мартенситної фази є феромагнітним. Температурний гістерезис кривих намагніченості пов'язаний з мартенситним перетворенням (фазовим переходом першого роду).

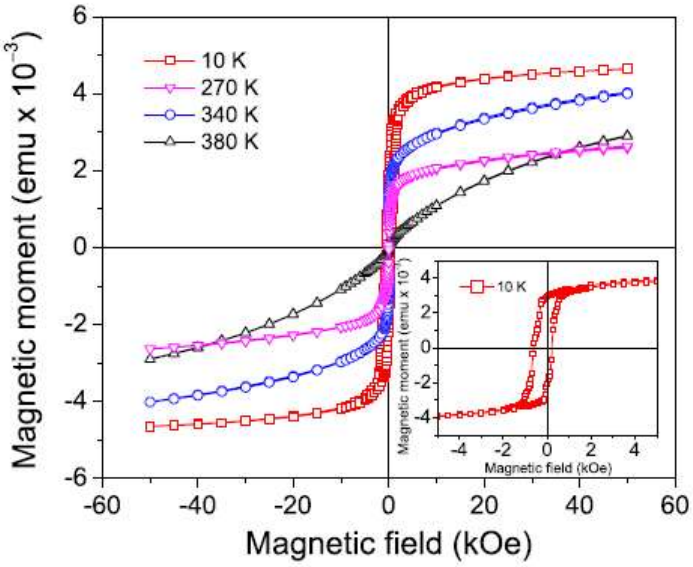

Рис. 4.2. Петлі гістерезису плівки $Ni_{46,0}Mn_{36,8}Sn_{11,4}Co_{5,8}$/MgO(001), отримані при різних температурах. Температури 10 К і 270 К відповідають мартенситному стану зразка. При 340 К зразок знаходиться у феромагнітному аустенітному стані. Температура 380 К відповідає температурі Кюрі. На вставці показана петля гістерезису, отримана при 10 К для зразка, охолодженого в магнітному полі 50 кЕ.

Варто зазначити, що петля гістерезису, отримана в мартенситному стані, зміщена вздовж осі абсцис, якщо зразок був охолодженим в магнітному полі (див. вставку на Рис. 4.2). Така поведінка (обмінний зсув) зазвичай пов'язана з наявністю антиферомагнітного зв'язку на границі різних шарів (див., наприклад, [21]). У нашому випадку значення коерцитивності та поля зсуву при 10 К становили відповідно H_C = 380 Е та H_B = 180 Е.

На Рис. 4.3(a) показано еволюцію резонансних спектрів зі зростанням температури, у зовнішньому магнітному полі, перпендикулярному до площини плівки. Інтенсивність спектрів є лінійною функцією радіочастотної потужності. У мартенситному стані, нижче кімнатної температури, в спектрі феромагнітного резонансу спостерігалося три неоднорідно уширені лінії (яким відповідають резонансні поля H_{R1}, H_{R2} і H_{R3}; див. Рис. 4.3(a) і 4.3(b)). Вище кімнатної температури (в діапазоні температур мартенситного перетворення) з'являється нова лінія (H_R) (Рис. 4.3(a) і 4.3(c)). На Рис. 4.4 показано температурну залежність резонансних полів, отриману зі спектрів. Як видно з рисунка, лінії H_{R1}, H_{R2} і H_{R3} спостерігаються в діапазоні температур 100K < T < 260 K, тоді як в інтервалі температур 260K < T ≤ 360K присутні лінії H_R, H_{R1} і H_{R2}. При більш високих температурах, T >360 K, спостерігається лише одна лінія (H_R), що є типовим для аустенітних сплавів Гейслера з ефектом пам’яті форми [28].

Варто зазначити, що інтенсивність лінії H_R збільшується при нагріванні, досягаючи максимального значення при 380 К. У той же час інтенсивність ліній, що спостерігаються в мартенситному стані, поступово зменшується, і ці лінії зникають. Подальше нагрівання призводить до зменшення значення резонансного поля H_R (див. Рис. 4.4), що супроводжується зниженням інтенсивності резонансного піку до значень, характерних для парамагнітних матеріалів. Для сплавів Гейслера з ефектом пам’яті форми, в яких відбувається мартенситне перетворення, типовим є наявність неоднорідно уширеної лінії в мартенситній фазі, тоді як в аустенітній фазі спостерігається досить вузька резонансна лінія (з антисиметричною похідною інтенсивності по полю, див. Рис. 4.3(c)], амплітуда і

резонансне поле якої швидко зменшуються поблизу температури Кюрі (див., наприклад, [28]).

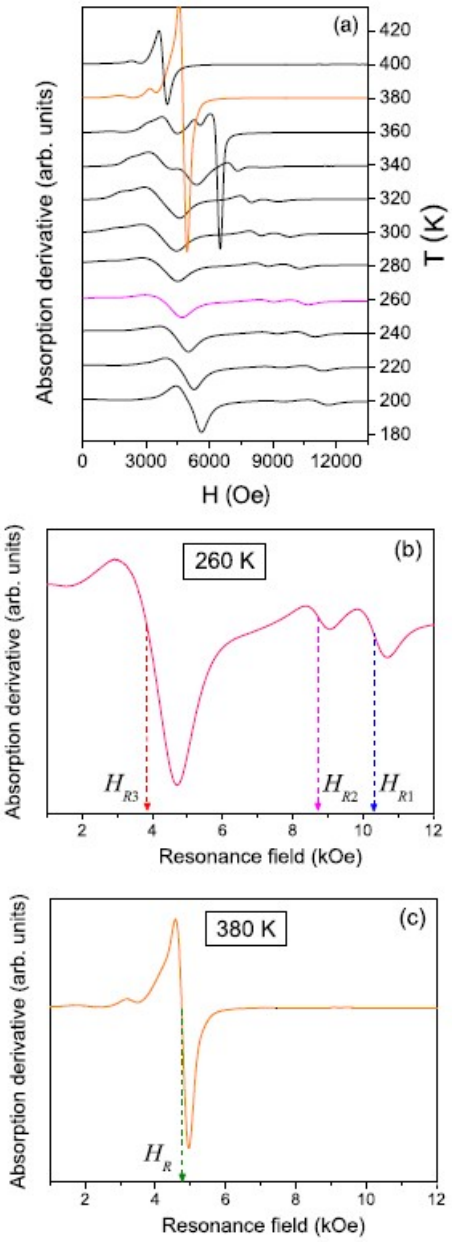

Рис. 4.3. Резонансні спектри, отримані при різних температурах для плівки $Ni_{46,0}Mn_{36,8}Sn_{11,4}Co_{5,8}$/MgO(001) в магнітному полі, що прикладене перпендикулярно до площини плівки (a); зображення типових спектрів в іншому масштабі (b) і (c). В діапазоні полів 3000–4000 Е спостерігаються лінії парамагнітних домішок з підкладинки. Вертикальні стрілки на (b) та (c) вказують на значення резонансного поля H_{R1}, H_{R2} та H_{R3}.

Поява трьох резонансних ліній у мартенситному стані досліджуваної плівки вказує на радикальну відмінність між магнітними станами цієї плівки та плівки Ni-Mn-Ga, в якій спостерігається лише один резонанс в мартенситному стані [69]. Резонансні властивості плівки Ni-Mn-Ga були пояснені в рамках моделі сильного феромагнітного обміну між двійниковими варіантами через двійникові границі [69]. Але така модель є непридатною для пояснення експериментальних залежностей, отриманих для плівок $Ni_{46,0}Mn_{36,8}Sn_{11,4}Co_{5,8}$, і їх аналіз потребує іншого підходу.

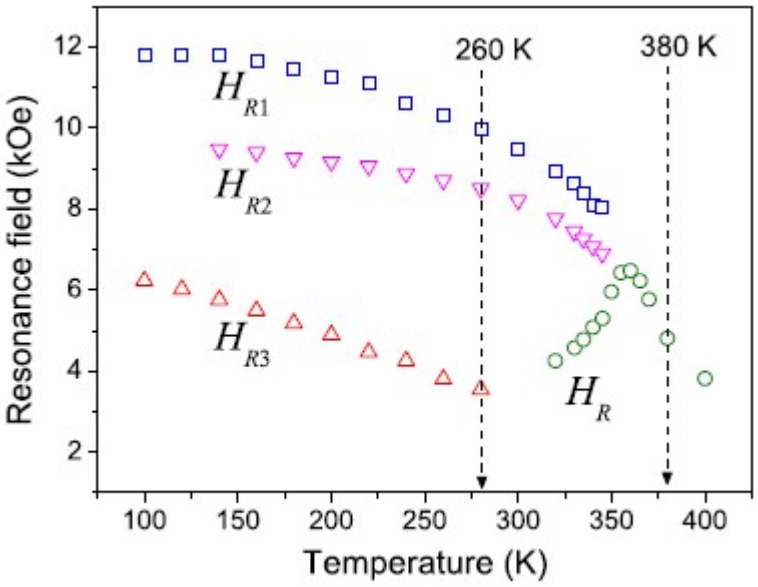

Рис. 4.4. Температурна залежність резонансних полів для плівки $Ni_{46,0}Mn_{36,8}Sn_{11,4}Co_{5,8}$/MgO(001). Зовнішнє магнітне поле прикладено перпендикулярно до площини плівки. Трикутники та квадрати показують положення трьох піків, виявлених у мартенситній фазі (див. пояснення у тексті), а кола - положення резонансного піку в аустеніті. Вертикальні стрілки вказують на температури, що відповідають резонансним пікам, показаним на Рис. 4.3(b) та 4.3(c).

Поява трьох ліній в феромагнітній фазі плівки не може бути пояснено спін-хвильовим резонансом у феромагнітній плівці. На перший погляд, спостереження трьох резонансних ліній у мартенситній плівці свідчить про утворення кількох різних магнітних фаз нижче температури мартенситного перетворення. Наприклад,

можна намагатися описати ці результати наявністю трьох феромагнітних фаз: дві з яких мають більшу намагніченість насичення і високу температуру Кюрі, яка є близькою до температури Кюрі аустеніту, тоді як третя має відносно низьку намагніченість і температуру Кюрі поблизу 270 К. Однак, структурні та магнітні вимірювання не виявили формування різних магнітних фаз поблизу 270 К: Зокрема, на температурній залежності намагніченості не виявлено жодних особливостей, які можна було б пов'язати з утворенням цих фаз (див. Рис. 4.1). Можна припустити, що утворення дефектних областей поблизу поверхні підкладинки нижче точки мартенситного також відповідає за розщеплення резонансного спектра, що спостерігається в експерименті. Але, у разі утворення дефектної області біля поверхні підкладинки, досить важко очікувати утворення достатньо великих однорідних магнітних областей з однаковими магнітними параметрами. Набагато ймовірнішим є виникнення неоднорідного розподілу дефектних областей, що має призвести до неоднорідного уширення лінії, а не розщеплення резонансного спектра на кілька досить симетричних ліній. Обмінний зсув петлі гістерезису за при низьких температур (див. вставку на Рис. 4.2 однозначно говорить про існування деяких антиферомагнітно впорядкованих областей у плівці. Це дозволяє припустити, що резонансний спектр, який спостерігається в експерименті, можна пояснити утворенням однорідних антиферомагнітних областей з однаковими магнітними параметрами. Утворення дефектних областей в таких сплавах може призвести до появи антиферомагнітної фази (див. нижче), що дає змогу пояснити обмінне зміщення петель гістерезису при низькій температурі, але, знову ж таки, ці області будуть мати різні магнітні параметри (температура Неєля, магнітна анізотропія, тощо), що призведе до неоднорідного уширення ліній, а не до розщеплення спектру.

Неможливо пояснити експериментальний спектр магнітного резонансу резонансом доменних стінок, оскільки принаймні два з трьох піків спостерігалися при насичуючих магнітних полях, тобто коли магнітні домени і доменні стінки відсутні. До речі, резонанс від доменних стінок (тут не наведено) спостерігався для

цієї плівки в області низького магнітного поля, яке значно нижче ніж позиції ліній резонансу, які тут обговорюються, і, залежав від зміни напрямку магнітного поля.

Спостереження двох піків у насиченому стані дозволяє також виключити магнітостатичну взаємодію між двійниковими варіантами як механізм утворення багатопікового спектру. Магнітостатична взаємодія між двійниковими варіантами має призвести до появи двох резонансних піків у насичуючих полях як при антиферомагнітній взаємодії між двійниковими компонентами, так і для феромагнітного зв'язку цих компонентів. Однак, раніше [19,28,69] в схожих двійникованих плівках феромагнітних сплавів Ni-Mn-Ga з феромагнітним зв'язком між двійниковими компонентами спостерігався лише один резонансний пік. Цей факт дозволяє знехтувати магнітостатичним зв'язком і для інших тонких двійниковими феромагнітних плівок.

У випадку однієї антиферомагнітної фази, що утворюється нижче температури мартенситного перетворення, будуть спостерігатися лише два резонансні піки, так звані оптична та акустична моди (синфазні та антифазні коливання намагніченості) [146]. Інтервал між акустичною та оптичною гілками резонансного спектра становить близько сотень або тисяч гігагерц [146]. Таким чином, оптична мода не може спостерігатись в наших експериментальних умовах для випадку класичної антиферомагнітної фази. Спостереження акустичної та оптичної моди може бути можливим в таких умовах в експериментах із синтетичними антиферомагнетиками, тобто багатошаровими структурами феромагнітних плівок, зв’язаних слабким антиферомагнітним обміном (зазвичай через немагнітні прошарки) [147]. У таких антиферомагнетиках відстань між оптичною і акустичною модами може бути зменшена до декількох гігагерц (декількох кілоерстедів). У нашому випадку утворення структури, схожої на синтетичний антиферомагнетик, можливе завдяки субмікронному двійникуванню мартенситу: феромагнітно впорядковані двійникові компоненти можуть бути антиферомагнітно зв'язані. Механізми появи такого антиферомагнітного зв’язку будуть обговорені нижче.

Як вже було зазначено раніше, монокристалічна підкладинка MgO(001) забезпечує епітаксіальне зростання плівки $Ni_{46,0}Mn_{36,8}Sn_{11,4}Co_{5,8}$ в аустенітному стані. Умова збереження площі поверхні обумовлює перехід плівки в мартенситний стан за рахунок утворення тонкої двійникової структури [69, 143-145].

У сплавах $Ni_{50}Mn_{50-y}Z_y$ (Z = In, Sn, Sb) тип обмінного зв'язку між магнітними іонами (головним чином іонами марганця) залежить від їх просторового розташування та відстані між ними. Завдяки цьому можлива ситуація, коли обмін є феромагнітним всередині двійників і антиферомагнітним на границі двійників. Важливо також, що границя двійників є практично ідеальною площиною, що забезпечує рівномірний обмін через цю границю. Ширина двійників у епітаксіальних плівках сплавів Гейслера становить декілька десятків нанометрів [69, 143-145], що співрозмірно з довжиною обмінної кореляції [69].

Отже, двійникові компоненти можуть бути антиферомагнітно зв'язані завдяки обмінній взаємодії. Доказ такого зв'язку можна отримати з характерних залежностей резонансних полів від кута між зовнішнім магнітним полем і кристалографічним напрямком [100] підкладинки MgO у випадку, коли зовнішнє магнітне поле паралельно до площини плівки. Для цього було проведені додаткові вимірювання кутових залежностей резонансних полів, які представлені на Рис. 4.5. У мартенситному стані виявлено 90° періодичність резонансного поля (Рис. 4.5). Ця періодичність притаманна епітаксіальним плівкам магнітних сплавів з ефектом пам’яті форми з субмікронною двійниковою структурою [69]. Для плівок магнітних сплавів з ефектом пам’яті форми, в яких формується орторомбічний мартенсит і які не мають обмінного зв'язку між двійниковими компонентами, характерним є 180° періодичність резонансного поля [27] (див. вставку на Рис. 4.5). Ідея про антиферомагнітний зв'язок між двійниковими компонентами отримала кількісне підтвердження в рамках теоретичного підходу, розробленого моїми співавторами.

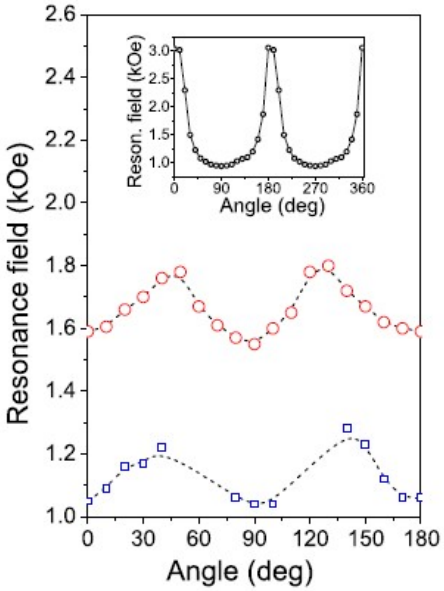

Рис. 4.5. Експериментальна кутова залежність резонансних полів у площині плівки для двох резонансних піків при 273 К (символи). Штрихові лінії проведені на око. Кутова залежність резонансного поля, виміряна для мартенситної плівки Ni-Mn-Ga, яка не виявляє обмінного зв'язку між двійниковими варіантами, показана на вставці для порівняння (див. [27]).

4.2 Залежність структурних і магнітних властивостей тонких плівок Ni(Co)MnSn/MgO(001)) їх від товщини

Як було показано в попередньому підрозділі, в епітаксіальних плівках Ni(Co)MnSn структура двійників створює нетривіальний магнітний стан, в якому феромагнітний обмін всередині компонентів двійників співіснує з антиферомагнітним обміном через границі двійників.

Як правило, структурні та магнітні властивості тонких плівок сплавів з магнітним ефектом пам'яті форми на основі NiMn можуть суттєво відрізнятися від властивостей об'ємних матеріалів, зокрема, через взаємодію між плівкою та підкладинкою [153]. Ця взаємодія проявляється для епітаксіальних плівок через виникнення внутрішнього напруження, що з’являється як результат невідповідності параметрів гратки плівки та підкладинки, та/або через шорсткість поверхні або термопружну невідповідність [44], тоді як в об'ємному стані ці сплави можуть утворюватися практично без внутрішнього напруження. Фіксація плівки

підкладинкою призводить до значної якісної та кількісної модифікації магнітної анізотропії в плівках (див., наприклад, [27,28,69]). Мартенситна трансформація (з кубічної аустенітної фази до мартенситної фази, яка має нижчу симетрію) в тонких плівках не може відбуватися без двійникування, оскільки площа поверхні плівки на жорсткій підкладинці повинна залишатися незмінною під час трансформації (вимога збереження площі поверхні). В об'ємному стані, де тенденція до формування самоорганізованої структури відсутня, можуть реалізуватися всі варіанти двійників. Це не стосується тонких плівок. Типи варіантів двійників, які можуть утворюватися в плівках, їх розмір і концентрація визначаються фізичними параметрами плівки і підкладинки [59,149], які, в свою чергу, сильно залежать від попередньої історії зразка.

Варто зазначити, що в епітаксіальних плівках мартенситне перетворення може супроводжуватися утворенням субмікронної періодичної двійникової структури [53,69,150,]. Експериментально було показано [53,150], що період двійникової смугастої структури в плівках сплавів з магнітним ефектом пам’яті форми підпорядковується універсальному закону масштабування Ландау-Ліфшиця-Кіттеля і пропорційний квадратному кореню товщини плівки. Це було пояснено конкуренцією між пружною об'ємною енергією та енергією границі розділу плівка/підкладинка. Перша сприяє збільшенню періоду двійникування, в той час як друга намагається зменшити цей період. Детальний аналіз був представлений в роботі [151], де за допомогою підходу фіктивних дислокацій було показано, що в пластинчастій двійниковій структурі високо неоднорідні деформації в основному зосереджені поблизу межі плівки/підкладинки границь та двійників. Зменшення періоду двійникової структури L призводить до зменшення напружень на границі плівки, але водночас призводить до збільшення кількості меж між двійниками та відповідного збільшення пружної енергії (див. ескіз на Рис. 4.6). Наявність цих двох факторів призводить до закону масштабування, який є подібним до закону масштабування Ландау-Ліфшиця-Кіттеля, як зазначено в [53,150].

Поява субмікронних двійникових структур у плівках магнітних сплавів з ефектом пам’яті форми може призвести до утворення періодичних магнітних структур, що є ознакою магнонних кристалів [152]. У цьому випадку періодичність на субмікронному рівні може бути досягнута без будь-якої літографії, лише шляхом підбору складу плівки та її товщини, а також правильного вибору підкладинки. Варто зазначити, що напруження, які виникають поблизу поверхонь при мартенситному перетворенні, можуть радикально змінювати поведінку фазового переходу в плівках у порівнянні з масивними матеріалами. Вплив цих напружень є особливо критичним для тонких плівок, де внеском поверхневої пружної енергії в загальну енергію не можна нехтувати. Це призводить до відповідної зміни загальної енергії мартенситу, як показано на Рис. 4.6. Це обумовлює зміщення температури мартенситного перетворення в плівках по відношенню до масивних матеріалів (див., наприклад, [153] та посилання в ньому) або навіть до блокування мартенситного перетворення. Хоча еволюція мікроструктури та властивостей з товщиною плівок феромагнітних сплавів з ефектом пам’яті форми була предметом інтенсивних досліджень (див., наприклад, [27,53,59,150]), для плівок метамагнітних сплавів з ефектом пам’яті форми ситуація радикально відрізняється. Можна знайти лише дві публікації, які обговорюють деякі аспекти залежності параметрів плівок NiMnSn/MgO та NiMnSn/W від товщини, яка становить відповідно менше 100 нм [144] або більше 2,9 мкм [154].

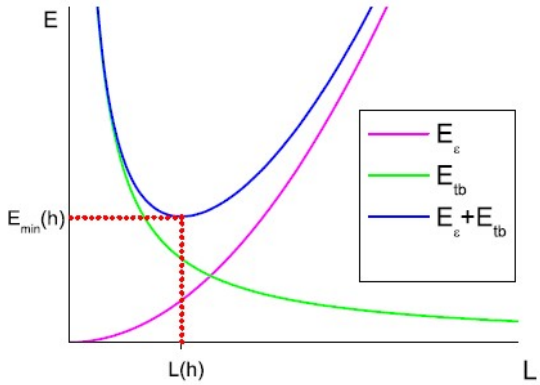

Рис. 4.6. Якісна поведінка пружної енергії на межі розділу плівка/підкладинка, E_ε , та енергії границі двійників, E_{tb}, в залежності від ширини двійникових варіантів, L, при фіксованій товщині плівки h.

Даний підрозділ присвячено систематичному дослідженню особливостей формування двійникової структури, а також модифікації параметрів мартенситного фазового переходу та магнітопружних властивостей епітаксіальних зі зміною товщини плівок (від 20 до 1000 нм) метамагнітного сплаву з ефектом пам'яті форми. Дослідження проводились методом феромагнітного резонансу, синхротронної рентгенівської дифракції та стандартної магнітометрії. В якості основного об'єкта досліджень було обрано сплав Ni(Co)MnSn, який є типовим метамагнітного сплаву з ефектом пам'яті форми.

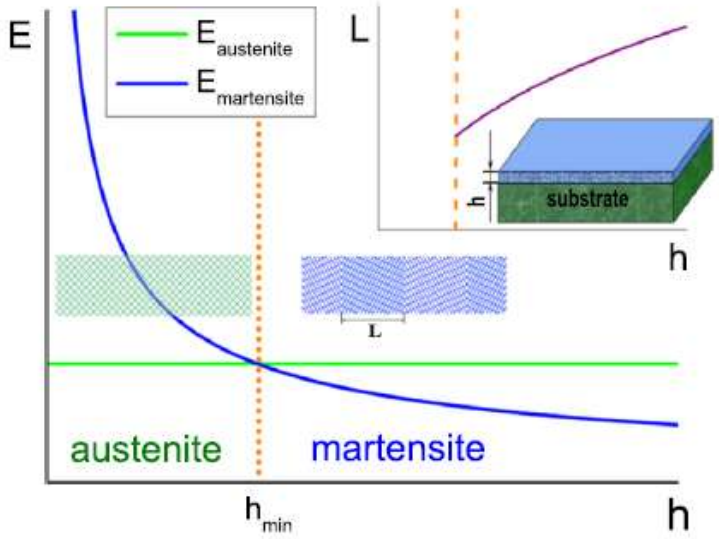

Рис. 4.7. Схематичне зображення зміни загальної енергії, *E*, мартенситної та аустенітної фаз з товщиною плівки, *h*. Якісна залежність оптимальної ширини варіанту двійника, *L*, як функції товщини плівки представлена на вставці.

Плівки Ni-Co-Mn-Sn товщиною 20, 50, 100, 300, 500 і 1000 нм були осаджені методом магнетронного розпилення при постійному струму з мішені $Ni_{46,1}Co_{4,9}Mn_{38,9}Sn_{10,1}$ на шість підігрітих (500°C) монокристалічних підкладинок MgO (001) з використанням системи затворів, при тиску аргону $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ мбар і потужності 150 Вт. Плівка товщиною 1000 нм була обрана для найбільш точного визначення складу сплаву за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Згідно даних енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії склад зразків був $Ni_{49,0}Co_{4,9}Mn_{35,5}Sn_{10,6}$ (at%) з похибкою 0,5 at%, що є типовим для плівок сплавів Гейслера з ефектом пам'яті форми, отриманих

таким методом [28,150,154]. Характеризація кристалічної структури та невідповідності граток була проведена за допомогою малокутової дифракції рентгенівських променів на дифракційній лінії SpLine Європейської установки синхротронного випромінювання (ESRF). Рентгенограми для зразків були отримані в діапазоні кутів 2θ від 2º до 32º, з кроком 0,02º, при фіксованій довжині хвилі 0,619921 Å. Для дослідження структури двійників плівок використовували атомно-силовий мікроскоп NT-MDT Solver Pro. Характер мартенситного перетворення вивчався по температурним залежностям намагніченості (в діапазоні температур 5–400 К), які були отримані за допомогою SQUID-магнітометра Quantum Design MPMS 5S. Кореляція між магнітними та структурними даними в плівках також досліджувалась за допомогою електронного магнітного резонансу в діапазоні температур 100–400 К на частоті 9,46 ГГц з використанням спектрометра електронного спінового резонансу Bruker ELEXSYS E500 (X-діапазон), який був оснащений автоматичним гоніометром.

Рентгенограми, які представлені на Рис. 4.8, для плівок товщиною до 100 нм показують гострі рефлекси (002) та (004) кубічної фази. Для плівки товщиною 50 нм ці рефлекси досить сильно уширені (Рис. 4.8). А для плівки товщиною 20 нм їх майже неможливо розрізнити на дифузному фоні (не наводиться тут). На Рис. 4.8 інших піків кубічної фази не спостерігається, що вказує на високотекстурований ріст плівки в напрямку [001]. Вимірювання кутової залежності магнітного резонансу в площині плівки також підтверджують епітаксіальне зростання сплаву Ni(Co)MnSn на підкладинці MgO(001). При цьому одна з кристалографічних кубічних осей <100>, орієнтованою перпендикулярно до площини плівки і співпадає з віссю підкладинки $[001]_{MgO}$, а дві інші лежать в площині плівки вздовж напрямків $<110>_{MgO}$, що є досить типовим для епітаксіальних плівок сплавів Гейслера, вирощених на монокристалічних підкладинках MgO [27,143,144]. При збільшенні товщини плівок спостерігається поступове збільшення кута рефлексу (400) (Рис. 4.8b), що можна пояснити зменшенням позаплощинного

параметра комірки a_{out} плівки (див. табл. 4.1). Кристалографічне спотворення гратки пов'язане з внутрішніми напруженнями, які виникають через невідповідність між параметрами гратки підкладинки та плівки, чітко прослідковується для плівок товщиною менш ніж 300 нм. Така саме поведінка, яка обумовлена тими ж причинами, спостерігається для напівширини рефлексу (400) зі зміною товщини. Деяке збільшення напівширини рефлексу (400) присутнє і для плівки товщиною 1000 нм, що обумовлено тим, що ця плівка не є повністю епітаксіальною. Відсутність ідеального епітаксіального росту для товстих плівок є досить поширеним явищем (див., наприклад, [155]).

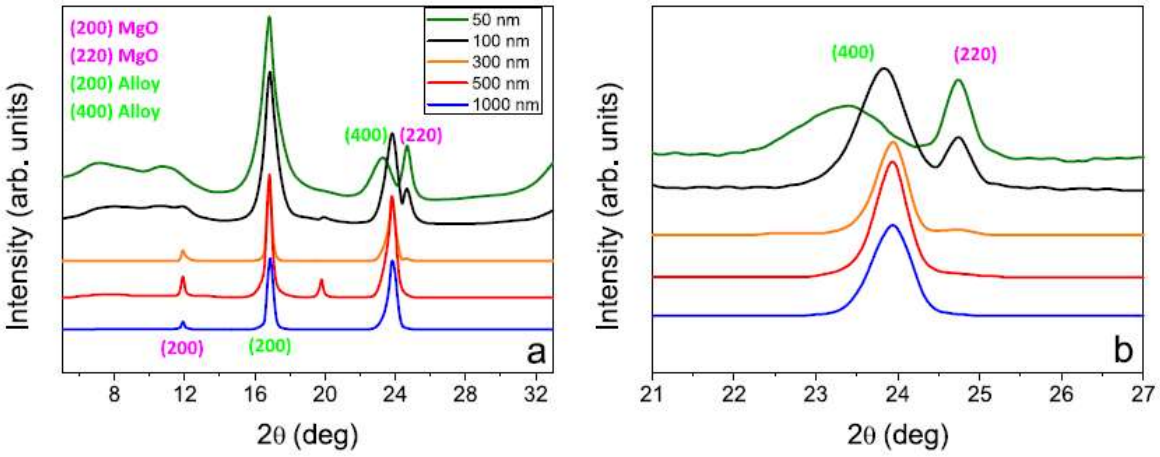

Рис. 4.8. (a) Дифрактограма плівок при кімнатній температурі. (b) Ти ж самі залежності в околі рефлексу (400).

Рентгенівська дифракція при низьких температурах (тут не наведено) виявила, що в мартенситній фази елементарна комірка є орторомбічною з найдовшою віссю *a* і найкоротшою віссю *c*, що лежать у площині плівки, тоді як вісь *b* перпендикулярна до площини плівки. Рис. 4.8 свідчить про те, що параметр кубічної гратки плівки поза площиною зростає для менших товщин плівки, що означає, що невідповідність між параметрами решітки плівки та підкладинки призводить до збільшення пружної деформації стиснення в площині та виникнення відповідного напруження. Збільшення товщини плівки призводить до деякої релаксації цього напруження, і параметр гратки наближається до параметру,

характерного для масивного зразка [144]. Це підтверджує вищенаведене твердження про зменшення в товстих плівках напруження, обумовленого пружною взаємодією плівки та підкладинки. Зменшення напруження при збільшенні товщини плівки також призводить до звуження піків рентгенівської дифракції. Для найтовстішої плівки релаксація напружень призводить до модифікації кристалічної мікроструктури і, як результат, плівка перестає бути ідеальним монокристалом навіть в аустенітному стані.

Таблиця 4.1. Товщина h, позаплощинний параметр гратки аустеніту, a_{out}, і температура Кюрі, T_C, досліджуваних плівок.

h, nm	20	50	100	300	500	1000
a_{out}, nm	–	0.6115	0.6008	0.5979	0.5978	0.5974
T_C, K	318	326	338	342	345	346

Наявність гістерезису на кривих температурних залежностей намагніченості, отриманих при нагріві та охолодженні в зовнішньому полі 100 Е і діапазоні температур 150–330 К (Рис. 4.9), підтверджує наявність мартенситного перетворення для всіх плівок, крім найтоншої (20 нм). Ці вимірювання також далють можливість визначити магнітний перехід феромагнетик-парамагнетик з температурою Кюрі T_C, яка поступово зростає зі збільшенням товщини плівки (див. таблицю 4.1). Для товстих плівок в слабкому зовнішньому магнітному полі мартенситне перетворення пов’язане з сильною зміною температурної поведінки намагніченості, аналогічно тому, що спостерігається у масивних зразках. Зменшення товщини плівок призводить до менш вираженої температурної варіації намагніченості при мартенситному перетворенні, а для плівки з товщиною 20 нм спостерігається плавна зміна намагніченості без температурного гістерезису, що вказує на відсутність мартенситного перетворення. Через відсутність явно виражених особливостей на температурних залежностях намагніченості, характерні точки мартенситного перетворення важко визначити.

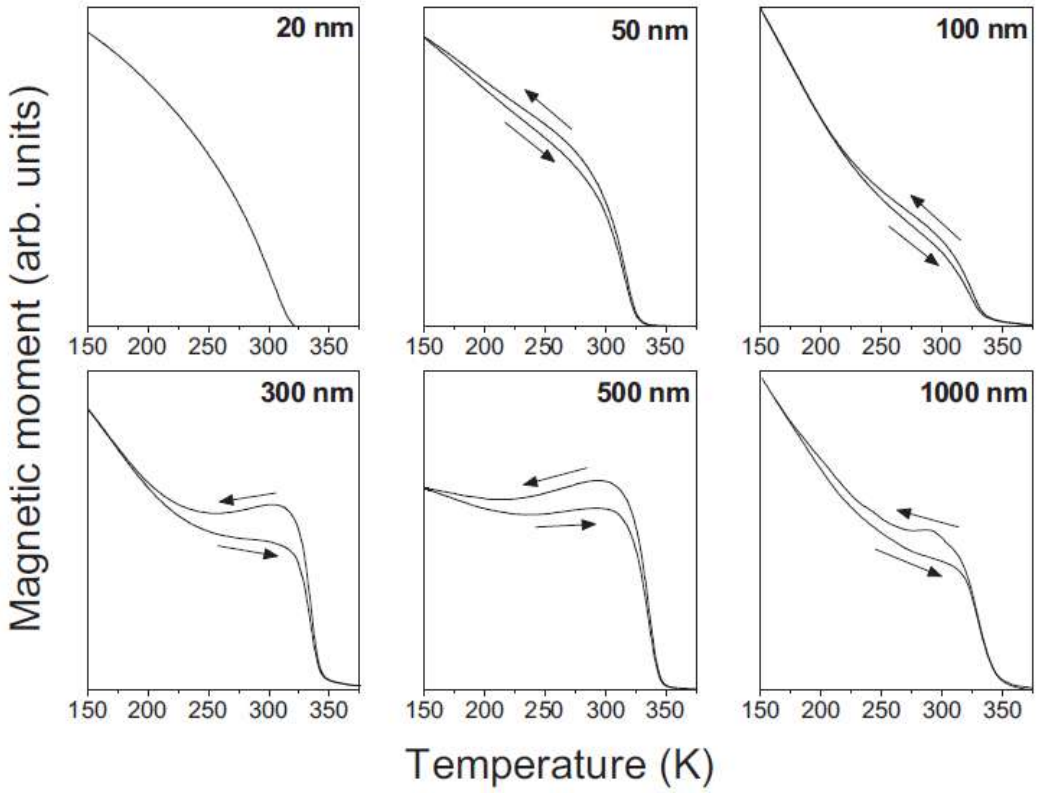

Рис. 4.9. Температурна залежність нормованої намагніченості в полі H= 100 E, прикладеному в площині плівки, для плівок різної товщини. Напрямок зміни температури показано стрілками.

Слід також сказати, що температури закінчення аустенітного перетворення та початку мартенситного перетворення для досліджуваного сплаву близькі до області магнітного переходу (температури Кюрі), що також заважає правильному визначенню цих параметрів з магнітних вимірювань. Проте, можна сказати, що між температурою мартенситного перетворення та товщиною плівок прямої кореляції не виявлено, як це мало місце для надтонких плівок [144]. Можливим механізмом, що пояснює це, є неоднорідні деформації, які виникають в плівках під час перетворення. Наше попереднє дослідження рентгенівських кривих гойдання при кімнатній температурі показало неоднорідний розподіл напружень між різними частинами плівок. Найвища неоднорідність була виявлена для плівок з товщиною 300 нм і 500 нм.

Згідно з вимірюваннями намагніченості, при кімнатній температурі, при якій проводились дослідження плівок методом атомної силової мікроскопії, в плівках

вже наявна мартенситна фаза. Для того, щоб збільшити її частку, перед вимірюваннями методом атомної силової мікроскопії, всі плівки були охолоджені до 100 К (значно нижче області температур мартенситного перетворення). В результаті вдалося чітко виявити області мартенситної фази, які проілюстровані на Рис. 4.10. Мартенсит утворюється у вигляді періодичної смугастої двійникової структури, ширина смуг якої змінюється з товщиною плівки. Період двійникової структури збільшується зі збільшенням товщини плівки. Слід зазначити, що хоча для плівки товщиною 1000 нм двійникова структура спостерігалася, але ця структура не була періодичною, а більш схожою на двійникову структуру масивних зразків. В плівці товщиною 20 нм двійникової структури не виявлено зовсім, що корелює з даними рентгенівських та магнітних досліджень, які показали відсутність мартенситного перетворення в цій плівці. Слід також зауважити, що шорсткість поверхні практично унеможливила спостереження двійникової структури в плівці з товщиною 500 нм.

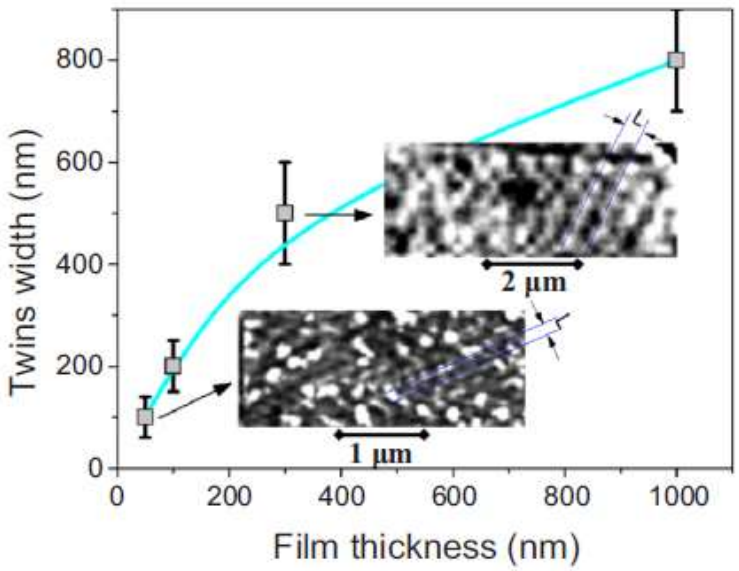

Рис. 4.10. Залежність ширини (L) двійникових варіантів від товщини плівки. Також показані зображення ділянок мартенситної фази з двійниковою структурою для плівок товщиною 50 і 300 нм, отримані методом атомної силової мікроскопії. Лінія відповідає залежності типу корінь квадратний [151].

Спектри феромагнітного резонансу, отримані при 120 К (значно нижче температури мартенситного перетворення), представлені на Рис. 4.11. У плівці товщиною 20 нм спостерігається один, досить симетричний пік, що є типовим для феромагнітного аустеніту (див., наприклад, [27]). У плівці товщиною 50 нм спостерігаються два піки. Ці піки подібні до тих, що спостерігалися раніше (див. попередній підрозділ). Вони з'являються внаслідок антиферомагнітного обміну між двійниковими варіантами в мартенситі. Для плівок більшої товщини знову спостерігається лише один пік, але цей пік був неоднорідно уширений. Таке уширення лінії ФМР у плівках 100, 300 і 500 нм є досить типовим для епітаксіальних плівок магнітних сплавів з пам'яттю форми в мартенситному стані з неколінеарною магнітною структурою при наявності тонкої двійникової структури [75]. Збільшення товщини плівки призводить до збільшення ширини двійникових варіантів (див. Рис. 4.10), що повинно призвести до ще більшого уширення лінії (див. [75]), яке і спостерігається в експерименті. Для плівки 1000 нм характер уширення лінії стає набагато складнішим, що корелює зі структурними даними, які показують відсутність ідеального епітаксіального росту для цієї плівки.

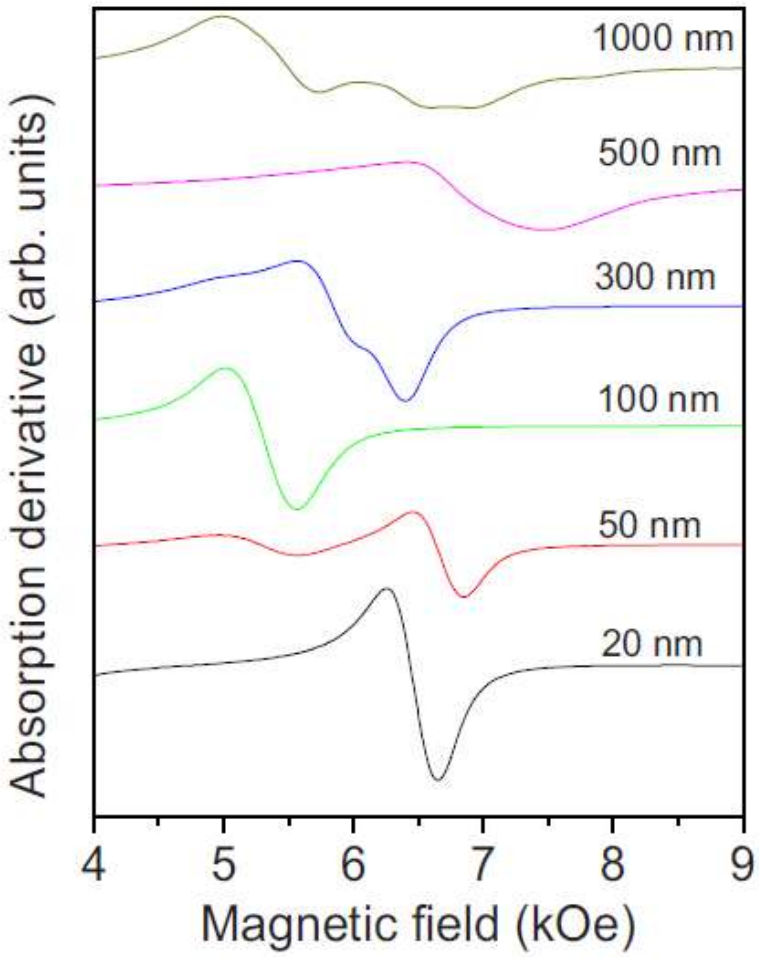

Рис. 4.11. Спектри магнітного резонансу для плівок різної товщини, які отримані при температурі 120 К. Зовнішнє магнітне поле прикладене перпендикулярно до площини плівки.

Варто відмітити, що, згідно з даними магнітометрії при низьких температурах, всі плівки мають практично однакову намагніченість насичення. З іншого боку, як видно з Рис. 4.11, для плівок різної товщини має місце сильна немонотонна зміна положень резонансних піків. Це головним чином пов'язано зі зміною магнітної анізотропії плівок. Природа цієї зміни буде розглянута трохи пізніше нижче. Температурна еволюція резонансних спектрів для плівок з товщиною 20, 50 і 300 нм представлена на Рис. 4.12. Зовнішнє магнітне поле тут було прикладено перпендикулярно до площини плівки. Спектри були записані при нагріванні від 120 К до 360 К.

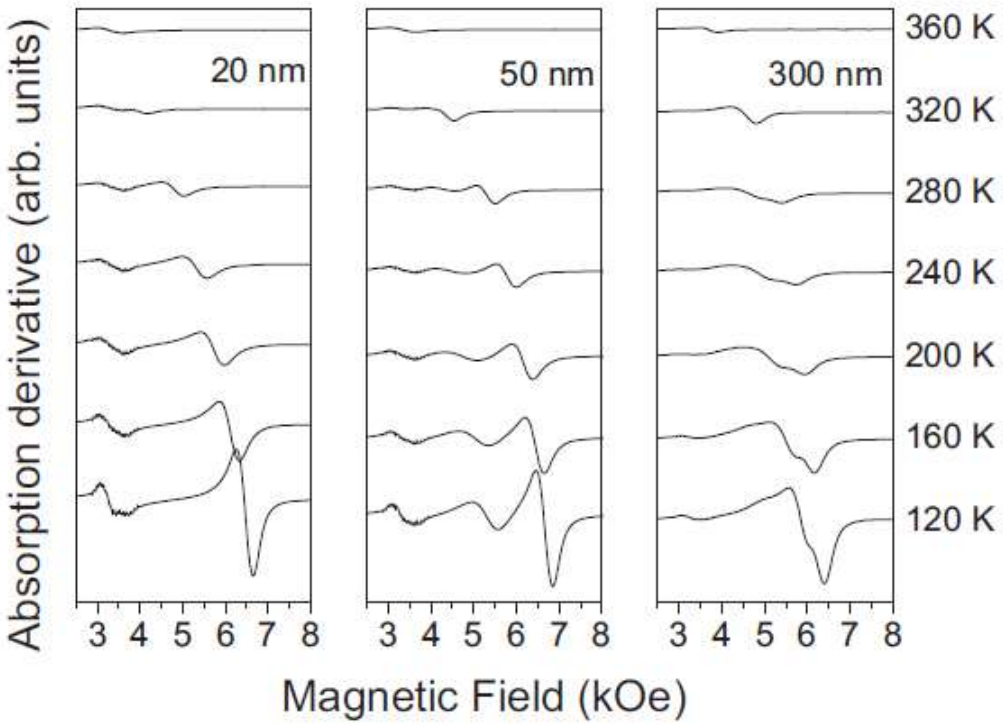

Рис. 4.12. Еволюція резонансних спектрів з температурою для плівок товщиною 20, 50 і 300 нм. Зовнішнє магнітне поле прикладалося перпендикулярно до площини плівки. Спектри були записані при нагріванні від 120 К до 360 К. Пік в околі 3,3 кЕ, позиція якого не змінюється зі зміною температури, обумовлений парамагнітним сигналом від підкладинки MgO і тримача зразка.

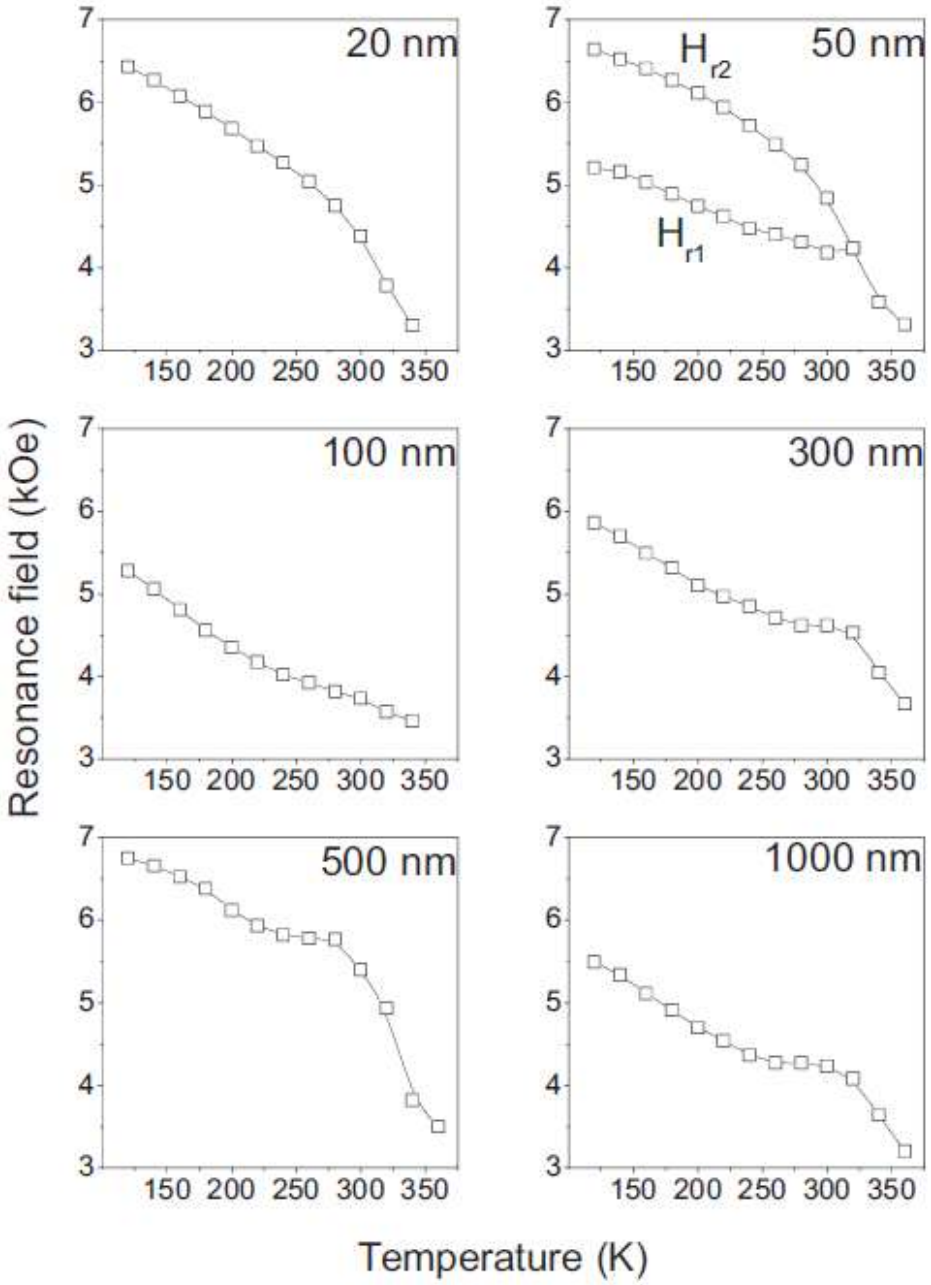

Рис. 4.13. Температурна залежність резонансного поля для плівок різної товщини. Магнітне поле перпендикулярне до площини плівки.

Для плівки товщиною 20 нм спостерігається поступове зменшення резонансного поля при підвищенні температури. Резонансне поле слідує за температурною зміною намагніченості насичення. Ширина і форма резонансної лінії практично не змінюються з температурою в діапазоні температур 120–320 К, що є типовим для плівок, в яких не відбувається структурних перетворень.

У плівці товщиною 50 нм спостерігаються два резонансні піки нижче температури мартенситного перетворення і тільки один пік в аустеніті. Для більш товстих плівок (див. Рис. 4.12 і 4.13) спостерігається неоднорідно уширений пік нижче температури мартенситного перетворення, який перетворюється при нагріві зразка в досить симетричний вузький пік в аустенітній фазі. Формування мартенситної фази супроводжується уширенням резонансної лінії, як це раніше спостерігалося в [27] і було пояснено зростанням магнітної анізотропії в мартенситі.

Структурні та магнітні дані дозволяють надати пояснення результатам, отриманим методом магнітного резонансу. Виходячи з того, що плівка товщиною 20 нм не зазнає мартенситного перетворення, та нехтуючи членами анізотропії четвертого порядку, які є досить малими для цього матеріалу, резонансне поле H_r можна описати за допомогою простого виразу [151]:

$$H_r = \omega/\gamma + 4\pi M_{eff} \qquad (4.1)$$

де $\omega/2\pi$ = 9,46 ГГц — резонансна частота, γ — гіромагнітне відношення, $4\pi M_{eff} = 4\pi M_s - H_\perp$ — ефективна намагніченість, M_s — намагніченість насичення, $H_\perp$ — поле перпендикулярної анізотропії, що виникає в результаті напружень, спричинених невідповідністю решіток підкладки/плівки та поверхневою анізотропією неєлевського типу [157]. $H_\perp$ є додатним у випадку анізотропії типу легка вісь та від'ємним для анізотропії типу легка площина. Згідно зі структурними даними, в цій плівці спостерігається велике стискаюче напруження в напрямку перпендикулярному до площини плівки. Беручи до уваги від'ємну магнітопружну константу сплаву, це напруження повинно призвести до утворення анізотропії типу легка площина та зміщення резонансного поля в бік більших значень.

Температурну зміну величини резонансного поля можна легко пояснити, беручи до уваги температурну варіацію намагніченості насичення та зміну поля перпендикулярної анізотропії, яка обумовлена різними коефіцієнтами теплового розширення плівки та підкладинки. Для плівки товщиною 50 нм спостерігаються два піки нижче області мартенситного перетворення і лише один в аустенітній фазі

(див. Рис. 4.11–4.13). Враховуючи, що для цієї плівки ширина двійникових варіантів (~100 нм) є порівнянною з довжиною обмінної кореляції, появу двох піків можна пояснити обмінним зв'язком між двійниковими варіантами. Як було показано у попередньому підрозділі, для цього матеріалу обмінна взаємодія є феромагнітною всередині двійникових варіантів і антиферомагнітною на границі двійників. Резонансні поля в цьому випадку можна обчислити за допомогою наступних виразів [127]:

$$H_{r1} = \omega/\gamma + 4\pi M_{eff},\ H_{r2} = \omega/\gamma + 4\pi M_{eff} + 2H_{ex} \qquad (4.2)$$

тут $H_{ex} = \delta M_s$ – поле антиферомагнітного обміну між двійниковими варіантами, δ – константа обміну. Хоча перший вираз у рівнянні (4.2) збігається з рівнянням (4.1), слід враховувати наступне. Мартенситне перетворення повинно призвести до різкого зменшення стискаючих напружень. Отже, відповідна анізотропія типу легка площина в плівці з товщиною 50 нм повинна бути значно меншою, ніж для плівки товщиною 20 нм, і резонансне поле має зменшитися. Зменшення резонансного поля також має відбуватися завдяки утворенню магнітокристалічної анізотропії, перпендикулярної до площини плівки, з легкою віссю вздовж осі *b* мартенситу [69, 70].

У загальному випадку, в мартенситному стані поява сильної одноосьової анізотропії вздовж кристалографічної осі *c* повинна збільшувати резонансне поле, але ця анізотропія пригнічується досить сильною обмінною взаємодією ($\delta \approx 2{,}5$) між двійниковими варіантами (див. [69] для отримання додаткової інформації). Як результат (див. Рис. 4.13), значення H_{r1} для плівки товщиною 50 нм нижче, ніж значення H_r для плівки товщиною 20 нм. Немонотонний характер температурної залежності H_{r1} пов'язаний зі температурною варіацією магнітокристалічної анізотропії [75]. Положення резонансного піку вище температури мартенситного перетворення описується рівнянням (4.1). Деяку різницю в положенні піків для плівок товщиною 20 та 50 нм при високих температурах можна легко пояснити, враховуючи різні деформації для плівок різної товщини [127].

Збільшення товщини плівок призводить до збільшення ширини двійникових варіантів. Це призводить до зменшення обмінного зв'язку між варіантами, внаслідок чого відстань між піками, положення яких описується рівнянням (4.2), повинна зменшитися. В цьому випадку довжина обмінної кореляції стає значно меншою за ширину варіантів і, таким чином, різні області одного й того ж варіанта «відчувають» різні обмінні поля. Це призводить до того, що високопольовий пік стає суперпозицією піків з різним значенням обмінних та резонансних полів (див. рівняння (4.2)). Зрештою, для самих товстих плівок спостерігається лише одна неоднорідно уширена резонансна лінія. Зменшення напружень у товстих плівках та відповідна зміна ефективної намагніченості призводять до зміщення положення резонансної лінії. В цьому випадку вже не можна нехтувати наявністю магнітокристалічної анізотропії вздовж найкоротшої осі *c*. Вплив цієї анізотропії на положення піку має посилюватися зі збільшенням ширини двійникових варіантів [75, 70]. Якщо магнітне поле перпендикулярне до площини плівки, поява одноосьової анізотропії в площині плівки, H_r, збільшує значення резонансного поля, [156]:

$$\omega/\gamma = \sqrt{\left(H_r - 4\pi M_{eff}\right)\left(H_r - 4\pi M_{eff} - H_a\right)} \qquad (4.3)$$

Зі збільшенням товщини плівок зростання анізотропії повинно призводити до збільшення резонансного поля. Таке збільшення резонансного поля дійсно спостерігається в експерименті для плівок товщиною 100, 300 та 500 нм (див. Рис. 4.11 та 4.13). Також було показано [75], що всі вищезазначені фактори повинні призводити до неоднорідного уширення резонансної лінії, що корелює з наявними експериментальними даними. Нарешті, порушення епітаксіального росту у випадку плівки товщиною 1000 нм призводить до додаткового уширення резонансної лінії. У цьому випадку також спостерігається зміщення центру резонансної лінії в бік меншого поля. Це зміщення пояснюється дисперсією напрямків осей анізотропії та неперіодичністю двійникової структури.

Висновки до розділу

Проведено дослідження феромагнітного резонансу та намагнічування епітаксійних плівок $Ni_{46.0}Mn_{36.8}Sn_{11.4}Co_{5.8}$/MgO(001).

Було показано, що напруження на межі плівка/підкинладка блокують мартенситне перетворення в плівках з товщиною 20 нм та менш. Збільшення товщини плівок призводить до поступової релаксації напружень, і мартенситне перетворення стає можливим. Для збереження площі поверхні плівок необхідне двійникування плівок. Баланс пружної енергії на границі плівка/підкладинка та в двійникових границях призводить до утворення субмікронної просторово періодичної смугастої двійникової структури. Ширина двійникових варіантів збільшується зі збільшенням товщини плівки, що призводить до різкої модифікації магнітних та магніторезонансних властивостей плівок.

Показано, що поява трьох резонансних ліній в мартенситній фазі обумовлено слабкою антиферомагнітною взаємодією через границі двійників між феромагнітними двійниковими варіантами. Це є дуже схоже на штучні антиферомагнітні структури, що використовуються в пристроях на ефекті гігантського магнітоопору та спінових клапанах.

Представлено метод створення нанорозмірних просторово-періодичних структур з різкими границями розділу (границями двійників) з можливостю керування магнітними властивостями епітаксіальних плівок магнітних сплавів з ефектом пам'яті форми. Такі структури є перспективними для застосувань у спінтроніці та магноніці і не потребують складних технологічних методів.

ВИСНОВКИ

1. Визначені оптимальні умови для отримання епітаксіальних плівок Co2FeGe на підкладинці MgO. Показано, що плівки, осаджені при низьких температурах підкладинки (кімнатній температурі), мають тетрагональне спотворення гратки, пов'язане з деформацією розтягу в площині, яке обумовлено невідповідністю параметрів кристалічних граток плівки та підкладинки, і атомне впорядкуванням типу B2. Розупорядкування та низька якість епітаксії, зокрема, призводить до зниження намагніченості насичення та ефективної намагніченості. Спотворення гратки зменшується при осадженні плівки на підігріту підкладинку або високотемпературній обробці. При цьому утворюється фаза з атомним впорядкуванням типу $L2_1$, що призводить до зростання намагніченості. Плівка, осаджена при кімнатній температурі та відпалена при температурі 573 K, має найбільші значення намагніченості та найменші значення коерцитивного поля, а також найнижчий параметр затухання Гілберта $\alpha \approx 0{,}004$ та найвужчу ширину резонансної лінії з неоднорідним розширенням $\Delta H0 \approx 40$ Е. Підвищення температури відпалу до 773 K призводить до часткової деградації магнітних властивостей, про що свідчить помітне зростання α та $\Delta H0$, яке пов'язане з частковим фазовим розшаруванням з утворенням дефектів та хімічних неоднорідностей, зокрема, нанообластей, які збагачені на германій.
2. Вимірювання Брілюенівського розсіювання світла та феромагнітного резонансу показали, що осадження при кімнатній температурі з подальшим відпалом при 300 °C протягом 1 години дає найкращі результати для максимізації намагніченості, обмінної жорсткості та мінімізації спін-динамічної дисипації в плівках, що є бажаними характеристиками для високошвидкісних спінтронних пристроїв. Крім того, спостерігалася сильна гібридизація спінових хвиль у геометрії Деймона-Ешбаха, що є привабливим для застосування в магнонних схемах обробки сигналів.

3. Проведені дослідження феромагнітного резонансу та намагнічування епітаксіальних плівок $Ni_{46.0}Mn_{36.8}Sn_{11.4}Co_{5.8}$/MgO(001). Було показано, що напруження на границі плівка/підкинладка блокують мартенситне перетворення в плівках з товщиною 20 нм та меншою. Збільшення товщини плівок призводить до поступової релаксації напружень, і мартенситне перетворення стає можливим. Баланс пружної енергії на границі плівка/підкладинка та двійникових границях призводить до утворення субмікронної просторово періодичної смугастої двійникової структури. Ширина двійникових варіантів збільшується зі збільшенням товщини плівки, що призводить до різкої модифікації магнітних та магніторезонансних властивостей плівок.
4. Показано, що поява трьох резонансних ліній в мартенситній фазі плівок $Ni_{46.0}Mn_{36.8}Sn_{11.4}Co_{5.8}$ обумовлена слабкою антиферомагнітною взаємодією між феромагнітними двійниковими варіантами через границі двійників. Це є дуже схожим на штучні антиферомагнітні структури, що використовуються в пристроях на ефекті гігантського магнітоопору та в спінових клапанах.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

[1] S. Tavares, K. Yang, and M. A. Meyers, “Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects,” Progress in Materials Science 132, 101017, 2023. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101017

[2] F. Heusler and V. Dtsch, Mangan-aluminium-kupferlegierungen, Verh. DPG 5, 219. BIBLIOGRAPHY 55,1903

[3] C. Felser and A. Hirohata, Eds., “Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications,” vol. 222. in Springer Series in Materials Science, vol. 222. Cham: Springer International Publishing, 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8

[4] F. Heusler and E. F. A. Haupt, ”Über die ferromagnetischen eigenschaften von legierungen unmagnetischer metalle,” *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 6, 45–49, 1904.

[5] K. Honda, ”Die magnetisierung einiger legierungen als funktion ihrer zusammensetzung und temperatur,” *Annalen der Physik* 336, 1003–1026, 1910.

[6] A. D. Ross, R. C. Gray, “V.—On the Magnetism of the Copper-Manganese-Tin Alloys under varying Thermal Treatment,” *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, *31*, 85-99, 1912.

[7] E. Take and A. Semm, ”Magnetisch heuslerschen legierungen,” *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 19, 971, 1964.

[8] A. Fert, Nobel Lecture: “Origin, development, and future of spintronics,, *Reviews of modern physics*, *80*(4), 1517-1530, 2008. doi: https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.1517

[9] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, and M. S. Peak, “Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnGa,” *Philosophical Magazine B*, vol. 49, no. 3, pp. 295–310, Mar. 1984. https://doi.org/10.1080/13642817408246515

[10] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'handley, V. V. Kokorin, “Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals,” *Applied Physics Letters*, *69*(13), 1966-1968, 1996. https://doi.org/10.1063/1.117637

[11] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. V. van Engen, K. H. J. Buschow, ”New class of materials: half-metallic ferromagnets,” *Physical Review Letters*, *50*(25), 2024, 1983. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024

[12] 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,” *Applied Physics Letters*, *77*(6), 886-888, 2000. https://doi.org/10.1063/1.1306635

[13] O. Heczko, A. Sozinov, and K. Ullakko, “Giant field-induced reversible strain in magnetic shape memory NiMnGa alloy,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 36, no. 5, pp. 3266–3268, Sep. 2000. https://doi.org/10.1109/20.908764

[14] M. Acet, L. Mañosa, and A. Planes, “Magnetic-Field-Induced Effects in Martensitic Heusler-Based Magnetic Shape Memory Alloys,” in *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 19, Elsevier, 2011, pp. 231–289. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53780-5.00004-1

[15] A. Planes, L. Mañosa, and M. Acet, “Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, no. 23, p. 233201, Jun. 2009. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/23/233201

[16] T. Kakeshita, T. Fukuda, A. Saxena, and A. Planes, Eds., “Disorder and Strain-Induced Complexity in Functional Materials”, vol. 148. in Springer Series in Materials Science, vol. 148. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. https://doi.org/10.1007/978-3-642-20943-7

[17] Y. Sakuraba, *et al.*, “Giant tunneling magnetoresistance in Co_2MnSi/Al–O/Co_2MnSi magnetic tunnel junctions,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 19, p. 192508, May 2006. https://doi.org/10.1063/1.2202724

[18] H. Zabel and M. Farle, Eds., “Magnetic nanostructures: spin dynamics and spin transport” in Springer tracts in modern physics, no. vol. 246. Heidelberg ; New York: Springer, 2013.

[19] V. V. Kruglyak, S. O. Demokritov, and D. Grundler, “Magnonics,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, no. 26, p. 264001, Jul. 2010. https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/26/264001

[20] R. Y. Umetsu, X. Xu, and R. Kainuma, "NiMn-based metamagnetic shape memory alloys," *Scripta Materialia*, vol. 116, pp. 1–6, Apr. 2016. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.01.006

[21] V. N. Prudnikov, *et al.* "Hall effect in a martensitic transformation in Ni-Co-Mn-In Heusler alloys," *Jetp Lett.*, vol. 92, no. 10, pp. 666–670, Nov. 2010, doi: https://doi.org/10.1134/S0021364010220066

[22] T. Krenke, *et al.* "Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys," *Nature Mater*, vol. 4, no. 6, pp. 450–454, Jun. 2005. https://doi.org/10.1038/nmat1395

[23] V. A. L'vov, A. Kosogor, J. M. Barandiaran, and V. A. Chernenko, "Theoretical description of magnetocaloric effect in the shape memory alloy exhibiting metamagnetic behavior," *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 1, p. 013902, Jan. 2016. https://doi.org/10.1063/1.4939556.

[24] V. D. Buchelnikov, *et al.*, "Monte Carlo simulations of the magnetocaloric effect in magnetic Ni–Mn–X (X = Ga, In) Heusler alloys," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, no. 6, p. 064012, Feb. 2011. https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/6/064012.

[25] P. Entel, M. E. Gruner, D. Comtesse, and M. Wuttig, "Interaction of Phase Transformation and Magnetic Properties of Heusler Alloys: A Density Functional Theory Study," *JOM*, vol. 65, no. 11, pp. 1540–1549, Nov. 2013. https://doi.org/10.1007/s11837-013-0757-2.

[26] C. J. O'Connor, *et al.*, "Influence of thermal treatment on local structure and magnetic properties of Ni-Mn-Ga alloys," *IEEE transactions on magnetics*, *38*(5), 2844-2846, 2002. doi: https://doi.org/10.1109/TMAG.2002.802472.

[27] V. A. Chernenko, *et al.*, "Magnetic anisotropies in Ni–Mn–Ga films on MgO (001) substrates," *Applied Physics Letters*, *96*(4), 2010. https://doi.org/10.1063/1.3293455

[28] I. R. Aseguinolaza, *et al.*, "Martensitic transformation and magnetic anisotropy in Ni-Mn-Ga/NaCl (001) thin films probed by ferromagnetic resonance,"

Appl. Phys. Lett., vol. 102, no. 18, p. 182401, May 2013. https://doi.org/10.1063/1.4804376

[29] V. A. Chernenko, I. R. Aseguinolaza, V. Golub, O. Y. Salyuk, J. M. Barandiarán, "Magnetic phases in thin films of Ni–Fe(Co)–Ga ferromagnetic shape memory alloy," *Journal of Physics D: Applied Physics*, *50*(45), 455006, 2017. https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa8aea

[30] R. Tickle, R. D. James, "Magnetic and magnetomechanical properties of Ni_2MnGa," *Journal of magnetism and magnetic materials*, *195*(3), 627-638, 1999. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00292-9

[31] W. D. Nix, "Mechanical properties of thin films," *Metallurgical transactions A*, *20*(11), 2217-2245, 1989. https://doi.org/10.1007/BF02666659

[32] V. A. L'vov, V. A. Chernenko, "Magnetic anisotropy of ferromagnetic martensites," In *Materials Science Forum* (Vol. 684, pp. 31-47). Trans Tech Publications Ltd., July 2011. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.684.31

[33] T. Kanomata, *et al.*, "The Curie temperature in Heusler alloys Ni_2MnZ (Z= Ga, Sn and Sb) under high pressure," *Journal of alloys and compounds*, *518*, 19-21, 2012. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.120

[34] V. O. Golub, *et al.*, "Magnetic and structural properties of nonstoichiometric Ni2MnGa alloys with Ni and Ga excess," *Journal of Applied Physics*, *93*(10), 8504-8506, 2003. https://doi.org/10.1063/1.1555978

[35] V. A. Chernenko, *et al.*, "Martensitic transformation and microstructure of sputter-deposited Ni–Mn–Ga films," *Materials transactions*, *47*(3), 619-624, 2006. https://doi.org/10.2320/matertrans.47.619

[36] Rumpf, H., Feydt, J., Lewandowski, D., Ludwig, A., Winzek, B., Quandt, E., ... & Wuttig, M. (2003). Smart structures and Materials 2003. In *Proceedings of SPIE* (Vol. 5053, p. 191).

[37] M. Kohl, B. Krevet, M. Ohtsuka, D. Brugger, Y. Liu, "Ferromagnetic shape memory microactuators," *Materials transactions*, *47*(3), 639-644, 2006. https://doi.org/10.2320/matertrans.47.639

[38] M. Kohl, A. Agarwal, V. A. Chernenko, M. Ohtsuka, K. Seemann, “Shape memory effect and magnetostriction in polycrystalline Ni–Mn–Ga thin film microactuators,” *Materials Science and Engineering: A*, *438*, 940-943, 2006. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.062

[39] F. Bernard, P. Delobelle, C. Rousselot, L. Hirsinger, “Microstructural, mechanical and magnetic properties of shape memory alloy $Ni_{55}Mn_{23}Ga_{22}$ thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, *518*(1), 399-412, 2009. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.06.037

[40] S. Besseghini, *et al.*, “Variation of atomic spacing and thermomechanical properties in Ni–Mn–Ga/alumina film composites,” *Acta materialia*, *56*(8), 1797-1801, 2008. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.12.025

[41] M. Kohl, *et al.*, “Recent progress in FSMA microactuator developments,” In *Materials Science Forum* (Vol. 635, pp. 145-154, March, 2010). Trans Tech Publications Ltd. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.635.145

[42] D. C. Dunand, P. Müllner, “Size effects on magnetic actuation in Ni-Mn-Ga shape-memory alloys,” *Advanced Materials*, 23(2), 216-232, 2011. https://doi.org/10.1002/adma.201002753

[43] N. Jetta, *et al.*, “Phase transformations in sputtered Ni–Mn–Ga magnetic shape memory alloy thin films,” *Thin Solid Films*, *520*(9), 3433-3439, 2012. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.12.029

[44] S. Doyle, *et al.*, “Residual stress in Ni-Mn-Ga thin films deposited on different substrates,” *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, vol. 158, no. 1, pp. 99–105, May 2008. https://doi.org/10.1140/epjst/e2008-00660-8

[45] J. Buschbeck, *et al.*, “In situ studies of the martensitic transformation in epitaxial Ni–Mn–Ga films,” *Acta materialia*, *57*(8), 2516-2526, 2009. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.02.008

[46] Gupta A K, Rao K V, and Subrahmanyam A 1979 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **12** L131

[47] Besseghini, S., *et al.*, "Transformation behavior of Ni-Mn-Ga/Si (100) thin film composites with different film thicknesses," *The European Physical Journal Special Topics*, *158*(1), 179-185, 2008. https://doi.org/10.1140/epjst/e2008-00673-3

[48] A. Vovk, L. Malkinski, V. O. Golub, C. O'Connor, Z.Wang, and J.Tang, *J. Appl. Phys.* **105** 07A942, 2005.

[49] P. Müllner, A. H. King, "Deformation of hierarchically twinned martensite," *Acta Materialia*, *58*(16), 5242-5261, 2010. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.048

[50] S. Kaufmann, *et al.*, "Modulated martensite: why it forms and why it deforms easily," *New Journal of Physics*, *13*(5), 053029, 2011. https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/5/053029

[51] D. Y. Cong, *et al.*, "Microstructural and crystallographic characteristics of interpenetrating and non-interpenetrating multiply twinned nanostructure in a Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloy," *Acta materialia*, *59*(18), 7070-7081, 2011. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.062

[52] R. Chulist, W. Skrotzki, C. G. Oertel, A. Böhm, M. Pötschke, "Change in microstructure during training of a $Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$ bicrystal," *Scripta Materialia*, *63*(5), 548-551, 2010. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.05.028

[53] A. Diestel, V. Neu, A. Backen, L. Schultz, and S. Fähler, "Magnetic domain pattern in hierarchically twinned epitaxial Ni–Mn–Ga films," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 25, no. 26, p. 266002, Jul. 2013, https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/26/266002.

[54] A. L. Roytburd, "Elastic domains and polydomain phases in solids," *Phase Transitions: A Multinational Journal*, *45*(1), 1-34, 1993. https://doi.org/10.1080/01411599308203516

[55] A. G. Khachaturyan, S. M. Shapiro, S. Semenovskaya, "Adaptive phase formation in martensitic transformation," *Physical Review B*, *43*(13), 10832, 1991. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.10832

[56] O. Heczko, L. Straka, K. Ullakko, "Relation between structure, magnetization process and magnetic shape memory effect of various martensites

occurring in Ni-Mn-Ga alloys," In *Journal de Physique IV (Proceedings)* (Vol. 112, pp. 959-962, October 2003). EDP sciences. https://doi.org/10.1051/jp4:20031040

[57] O. Heczko, L. Straka, N. Lanska, K. Ullakko, J. Enkovaara, "Temperature dependence of magnetic anisotropy in Ni–Mn–Ga alloys exhibiting giant field-induced strain," *Journal of applied physics*, *91*(10), 8228-8230, 2002. https://doi.org/10.1063/1.1453944

[58] A. Diestel, A. Backen, V. Neu, L. Schultz, S. Fähler, "Magnetic domain structure of epitaxial Ni–Mn–Ga films," *Scripta Materialia*, *67*(5), 423-426, 2012. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.04.043

[59] P. Ranzieri, *et al.*, "Epitaxial Ni–Mn–Ga/MgO (1 0 0) thin films ranging in thickness from 10 to 100 nm," *Acta Materialia*, *61*(1), 263-272, 2013. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.056

[60] S. Kaufmann, *et al.*, "Adaptive modulations of martensites," *Physical Review Letters*, *104*(14), 145702, 2010. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.145702

[61] S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O'Handley, and T. A. Lograsso, "6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni–Mn–Ga," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 6, pp. 886–888, Aug. 2000. https://doi.org/10.1063/1.1306635

[62] A. A. Likhachev, A. Sozinov, K. Ullakko, "Different modeling concepts of magnetic shape memory and their comparison with some experimental results obtained in Ni–Mn–Ga,". *Materials Science and Engineering: A*, *378*(1-2), 513-518, 2004. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.353

[63] L. Straka, O. Heczko, "Magnetic anisotropy in Ni–Mn–Ga martensites," *Journal of Applied Physics*, *93*(10), 8636-8638, 2003. https://doi.org/10.1063/1.1555982

[64] V. A. Chernenko, *et al.*, "Magnetoelastic behavior of Ni-Mn-Ga martensitic alloys," *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, *12*(1-2), 3-8, 2000. https://doi.org/10.3233/JAE-2000-201

[65] V. D. Buchelnikov, V. V. Khovailo, T. Takagi, "The thermal expansion coefficient and volume magnetostriction of Heusler Ni_2MnGa alloys," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *300*(1), e459-e461, 2006. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.10.192

[66] V. A. L'vov, A. Kosogor, J. M. Barandiaran, V. A. Chernenko, "Destabilization of Ni–Mn–Ga martensite: experiment and theory," *Acta materialia*, *60*(4), 1587 - 1593, 2012. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.11.040

[67] V. A. L'vov, E. Cesari, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, "Entropy change of martensitic transformation in ferromagnetic shape memory alloys," *Acta materialia*, *61*(5), 1764-1772, 2013. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.051

[68] V. A. Chernenko, V. A. L'vov, E. Cesari, A. Kosogor, J. M. Barandiaran, "Transformation volume effects on shape memory alloys," *Metals*, *3*(3), 237-282, 2013. https://doi.org/10.3390/met3030237

[69] V. A. Chernenko, V. A. Lvov, V. Golub, I. R. Aseguinolaza, J. M. Barandiarán, "Magnetic anisotropy of mesoscale-twinned Ni-Mn-Ga thin films," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, *84*(5), 054450, 2011. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.054450

[70] V. A. L'vov, V. Golub, O. Salyuk, J. M. Barandiarán, V. A. Chernenko, "Transformation volume effect on the magnetic anisotropy of Ni-Mn-Ga thin films," *Journal of Applied Physics*, *117*(3), 033901, 2015. https://doi.org/10.1063/1.4906097

[71] I. R., Aseguinolaza, *et al.*, "Transformation volume strain in Ni-Mn-Ga thin films," *Applied Physics Letters*, *101*(24), 2012. https://doi.org/10.1063/1.4772005

[72] V. A. L'vov, E. V. Gomonaj, V. A. Chernenko, "A phenomenological model of ferromagnetic martensite," *Journal of Physics: Condensed Matter*, *10*(21), 4587,1998. https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/21/015

[73] O. Heczko, L. Straka, V. Novak, S. Fähler, (2010). "Magnetic anisotropy of nonmodulated Ni–Mn–Ga martensite revisited," *Journal of Applied Physics*, *107*(9), 09A914, 2010. https://doi.org/10.1063/1.3357409

[74] V. O., Golub, *et al.*, "Antiferromagnetic coupling between martensitic twin variants observed by magnetic resonance in Ni-Mn-Sn-Co films," *Physical Review B*, *95*(2), 024422,2017. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.024422

[75] Golub, V. O., *et al.* "Negative magnetoresistance in nanotwinned NiMnGa epitaxial films." *Scientific reports*, *8*(1), 15730, 2018. https://doi.org/10.1038/s41598-018-34057-8

[76] R. Kainuma, *et al.*, "NiMn-based metamagnetic shape memory alloys," in *Materials Science Forum* (Vol. 635, pp. 23-31, Mar. 2010). Trans Tech Publications Ltd. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.635.23

[77] D. Y. Cong, *et al.*, "Superparamagnetic and superspin glass behaviors in the martensitic state of $Ni_{43.5}Co_{6.5}Mn_{39}Sn_{11}$ magnetic shape memory alloy,". *Appl. Phys. Lett.* **96** 112504, 2010. https://doi.org/10.1063/1.3367721

[78] D. Y. Cong, S. Roth, L. Schultz, "Magnetic properties and structural transformations in Ni–Co–Mn–Sn multifunctional alloys," *Acta materialia*, *60*(13-14), 5335-5351, 2012. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.034

[79] J. I. Perez-Landazabal, V. Recarte, V. Sanchez-Alarcos, C. Gomez-Polo, and E. Cesari, "Magnetic properties of the martensitic phase in Ni-Mn-In-Co metamagnetic shape memory alloys," *Appl. Phys. Lett.* **102** 101908, 2013. https://doi.org/10.1063/1.4795716

[80] P. Lázpita, J. Escolar, V. A. Chernenko, J. M. Barandiarán, "Magnetic analysis of martensitic and austenitic phases in metamagnetic NiMn (In, Sn) alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, *644*, 883-887, 2015. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.232

[81] P. Müllner , V. A. Chernenko , and G. Kostorz (2003). "A microscopic approach to the magnetic-field-induced deformation of martensite (magnetoplasticity)," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *267*(3), 325-334, 2003. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00400-1

[82] Ge Y, Jiang H, Sozinov A, Söderberg O, Lanska N, Keränen J, Kauppinen E I, Lindroos V K, and Hannula S-P 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **436–440** 961

[83] G., Gerstein, *at al.*, “Pulsed magnetic field-induced changes in the meso- and nanostructure of $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ martensite,” *Functional Materials Letters*, *10*(04), 1750044, 2017. https://doi.org/10.1142/S1793604717500448

[84] Y., Ge, O., Heczko, O., Söderberg, V. K. Lindroos, “Various magnetic domain structures in a Ni–Mn–Ga martensite exhibiting magnetic shape memory effect,” *Journal of Applied Physics*, *96*(4), 2159-2163, 2004. https://doi.org/10.1063/1.1773381

[85] G. Gerstein, V. A. L'vov, A. Żak, W. Dudziński, H. J. Maier, “Direct observation of nano-dimensional internal structure of ferromagnetic domains in the ferromagnetic shape memory alloy Co-Ni-Ga,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *466*, 125-129, 2018. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.06.066

[86] H. Hopster, & H. P. Oepen, Eds., *Magnetic microscopy of nanostructures*. Springer Science & Business Media, 2006.

[87] S. V. Vonsovskiĭ, *Magnetism*. New York: J. Wiley, 1974.

[88] A. Sharan, F. Crasto de Lima, S. Khalid, R. H. Miwa, A. Janotti, “Electronic Properties of the Weyl Semimetals Co_2MnX (X= Si, Ge, Sn),” *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, *16*(5), 2100652, 2022. https://doi.org/10.1002/pssr.202100652

[89] A. Candan, G. Uğur, Z. Charifi, H. Baaziz, M. R. Ellialtıoğlu, (2013). “Electronic structure and vibrational properties in cobalt-based full-Heusler compounds: A first principle study of Co_2MnX (X= Si, Ge, Al, Ga),” *Journal of alloys and compounds*, *560*, 215-222, 2013. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.102

[90] Y. El Krimi, R. Masrour, and A. Jabar, "A comparative study of structural electronic and magnetic properties of full-Heuslers Co_2MnZ (Z= Al, Ge and Sn)," J. Mol. Struct. 1220, 128707, 2020. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128707

[91] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, "Theoretical search for half-metalliic films of Co_2MnZ (Z = Si, Ge).", Phys. B 245, 1, 1998. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(97)00495-X

[92] D. Rai, L. Rinkima, L. Zuala, L. Fomin, G. Mikhailov, A. Sayede, M. Ghimire, R. Thapa, and L. Zadeng, RSC Adv. 10, 44633, 2020.

[93] A. Ahmad, S. Mitra, S. Srivastava, and A. Das, "Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of Fe_2CoAl Heusler nanoalloy.", J. Magn. Magn. Mater. 540, 168449 (2021). https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168449

[94] V. Sharma and G. Pilania, "Electronic, magnetic, optical and elastic properties of Fe_2YAl (Y= Ti, V and Cr) using first principles methods.", J. Magn. Magn. Mater. 339, 142 (2013). https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.03.008

[95] A. Ahmad, S. Mitra, S. Srivastava, and A. Das, "Giant magnetocaloric effect in Co_2FeAl Heusler alloy nanoparticles.", J. Phys. D: Appl. Phys. 54, 385001 (2021). https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac0aba

[96] M. Mouatassime, Y. Selmani, S. Idrissi, L. Bahmad, F. L. H. Goumrhar, and A. Benyoussef, "Magnetic properties and half metallic behavior of the Full-Heusler Co_2FeGe alloy: DFT and Monte Carlo studies.", J. Solid State Chem. 304, 122534, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122534

[97] M. Saleem and M. Shakil, "A comprehensive investigation of structural and magnetic phase stability, electronic, magnetic and thermoelectric properties of Co_2FeZ (Z= Al, Ga, Si, Ge, S, Se and Te) Full Heusler alloys," Solid State Commun. 355, 114947, 2022. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2022.114947

[98] F. Lei, C. Tang, S. Wang, and W. He, "Half-metallic full-Heusler compound Ti2NiAl: A first-principles study.", J. Alloys Compd. 509, 5187 (2011). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.002

[99] S. Kacimi, H. Mehnane, and A. Zaoui, "I–II–V and I–III–IV half-Heusler compounds for optoelectronic applications: Comparative *ab initio* study," *J. Alloys Compd.* 587, 451, 2014. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.046

[100] R. J. Pan, *et al.*, "Electron-counting rule in half-metallic heusler compounds," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, *29*(8), 1963-1968, 2016. https://doi.org/10.1007/s10948-016-3505-3

[101] T. Graf, C. Felser, and S. S. Parkin, “Simple rules for the understanding of Heusler compounds,” *J. Phys. C: Solid State Phys*. 39, 1, 2011. https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001

[102] N. Hoffmann, *et al.*, “Searching for ductile superconducting Heusler X_2YZ compounds,” *npj Comput Mater* **9**, 138, 2023. https://doi.org/10.1038/s41524-023-01084-7

[103] S. Nalevanko, *et al.*, “Ni_2NbSn Heusler ferromagnetic superconductor: Magneto-structural and transport characterization,” *Intermetallics* 167, 108231, 2024. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2024.108231

[104] Z. Lin, “Progress Review on Topological Properties of Heusler Materials,” E3S Web of Conferences (EDP Sciences, 2020), Vol. 213, p. 02016, 2020. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202021302016

[105] A. Kumar, *et al.*, “Magneto-Electronic and Optical Properties of Full Heusler Alloy, Y_2FeSi: a First Principle Calculation With and Without Spin–Orbit Coupling Effect,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, *35*(7), 2079-2089, 2022. https://doi.org/10.1007/s10948-022-06287-5

[106] P. Alvarado-Leyva, S. López-Moreno, F. Aguilera-Granja, and J. L. Morán-López, “Theoretical study of the complex antiferromagnetic Heusler alloys Pd_2MnAl, Pd_2MnIn, and Pt_2MnAl,” *J. Magn. Magn. Mater.* 592, 171760, 2024. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2024.171760

[107] S. M. Ryabchenko, et al., “Rotatable magnetic anisotropy in $Si/SiO_2/(Co_2Fe)_xGe_{1-x}$ Heusler alloy films,” *J. Phys.: Condens. Matter* 25, 416003, 2013. https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/41/416003

[108] A. Conca, A. Niesen, G. Reiss, and B. Hillebrands, “Low damping magnetic properties and perpendicular magnetic anisotropy in the Heusler alloy $Fe_{1.5}CoGe$,” *AIP Adv.* 9, 085205, 2019. https://doi.org/10.1063/1.5104313

[109] M. Oogane, T. Kubota, H. Naganuma, and Y. Ando, “Magnetic damping constant in Co-based full heusler alloy epitaxial films,” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48, 164012, 2015. https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/16/164012

[110] A. Vovk, *et al.*, "Effect of Thermal Processing on the Structural and Magnetic Properties of Epitaxial Co_2FeGe Films," *Nanomaterials* 14, 1745, 2024. https://doi.org/10.3390/nano14211745

[111] A. Trzaskowska, *et al.*, "The effect of nickel nanostructure on surface waves propagation in silicon support," *Journal of alloys and compounds*, *527*, 96-100, 2012. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.011

[112] N. V. Uvarov, *et al.*, "Electronic structure, optical and magnetic properties of Co_2FeGe Heusler alloy films," *J. Appl. Phys.* 112, 063909, 2012. https://doi.org/10.1063/1.4752870

[113] F. Scarponi, *et al.*, "High-Performance Versatile Setup for Simultaneous Brillouin-Raman Microspectroscopy," *Phys. Rev. X* 7, 031015, 2017. https://doi.org/10.1103/PhysRevX.7.031015

[114] S. Janardhanan, *et al.*, "Investigation of spin wave dynamics in Au/CoFeB/Au multilayers with perpendicular magnetic anisotropy," *Sci. Rep.* 13, 22494, 2023. https://doi.org/10.1038/s41598-023-49859-8

[115] B. Balke, *et al.*, "Structural Characterization of the Co_2FeZ (Z = Al, Si, Ga, and Ge) Heusler Compounds by X-Ray Diffraction and Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.* 90, 172501, 2007. https://doi.org/10.1063/1.2731314

[116] Y. Takamura, R. Nakane, S. Sugahara, "Quantitative Analysis of Atomic Disorders in Full-Heusler Co_2FeSi Alloy Thin Films Using X-Ray Diffraction with Co Kα and Cu Kα Sources," *J. Appl. Phys.* 107, 09B111, 2010. https://doi.org/10.1063/1.3350914

[117] D. Ristoiu, *et al.*, "The Surface Composition and Spin Polarization of NiMnSb Epitaxial Thin Films," *Europhys. Lett. (EPL)*, 49, 624–630, 2000. https://doi.org/10.1209/epl/i2000-00196-9

[118] R. Kelekar, B. M. Clemens, "Existence of a Second A3 Phase in B2 Epitaxial $Co_2Cr_{1-x}Fe_xAl$ Thin Films,". *Solid State Commun.* 145, 223–226, 2008. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.08.037

[119] J. M. De Teresa, D. Serrate, R. Córdoba, S. M. Yusuf, "Correlation between the Synthesis Conditions and the Compositional and Magnetic Properties of $Co_2(Cr_{1-x}Fe_x)Al$ Heusler Alloys," *J. Alloys. Compd*. 450, 31–38, 2008. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.104

[120] A. Hirohata, S. Ladak, N. P. Aley, G. B. Hix, "Si Segregation in Polycrystalline Co_2MnSi Films with Grain-Size Control," *Appl. Phys. Lett.* 95, 252506, 2009. https://doi.org/10.1063/1.3276073

[121] K. R. Kumar, B. Venkateswarlu, P. D. Babu, N. H. Kumar, "Neutron Diffraction Studies on the Full Heusler Alloy Co_2FeGe," *AIP Conf. Proc.* 1447, 1213–1214, 2012. https://doi.org/10.1063/1.4710447

[122] S. Maat, M. J. Carey, J. R. Childress, "Current perpendicular to the plane spin-valves with CoFeGe magnetic layers," *Appl. Phys. Lett.* 93, 143505, 2008. https://doi.org/10.1063/1.2993213

[123] K. R. Kumar, *et al.*, "First-Principles Calculation and Experimental Investigations on Full-Heusler Alloy Co_2FeGe," *IEEE Trans. Magn.* 45, 3997–3999, 2009. https://doi.org/10.1109/TMAG.2009.2022748

[124] G. N. Kakazei, N. A. Lesnik, "The Study of the Perpendicular Anisotropy in the Nanocrystalline Ni and Co Films," *J. Magn. Magn. Mater.* 155, 57–59, 1996. https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00710-5

[125] S. Lepadatu, "Effective Field Model of Roughness in Magnetic Nano-Structures," *J. Appl. Phys.*118, 243908, 2015. https://doi.org/10.1063/1.4939093

[126] J. Smit and H. J. Beljers, "Ferromagnetic resonance absorption in $BaFe_{12}O_{19}$, a highly anisotropic crystal", *Philips Res. Rep*., 1955, vol. 10, No. 2, pp. 113-130.

[127] V. Golub, V. A. L'vov, O. Salyuk, J. M. Barandiaran, V. A. Chernenko, "Magnetism of Nanotwinned Martensite in Magnetic Shape Memory Alloys," *J. Phys. Condens. Matter* 32, 313001, 2020. https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab7f69

[128] S. S. Kalarickal, *et al.*, "Ferromagnetic Resonance Linewidth in Metallic Thin Films: Comparison of Measurement Methods," *J. Appl. Phys.* 99, 093909, 2006. https://doi.org/10.1063/1.2197087

[129] M. Kostylev, “Non-reciprocity of dipole-exchange spin waves in thin ferromagnetic films,” *J. Appl. Phys.* 113, 053907, 2013. https://doi.org/10.1063/1.4789962

[130] J. R. Sandercock, “Trends in Brillouin scattering: Studies of opaque materials, supported films, and central modes,” in Light Scattering in Solids III: Recent Results (Springer, Berlin, 1982), pp. 173–206. https://doi.org/10.1007/3540115137_6

[131] S. Demokritov, B. Hillebrands, and A. Slavin, “Brillouin light scattering studies of confined spin waves: linear and nonlinear confinement,” *Phys. Rep.* 348, 441,2001. https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00116-2

[132] S. Ikeda, *et al.*, “A perpendicular-anisotropy CoFeB-MgO magnetic tunnel junction,” *Nat. Mater.* 9, 721, 2010.https://doi.org/10.1038/nmat2804

[133] B. Kalinikos and A. Slavin, “Theory of dipole-exchange spin wave spectrum for ferromagnetic films with mixed exchange boundary conditions,” *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19, 7013, 1986. https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/35/014

[134] A. V. Bondarenko, *et al.*, “Dominant higher-order vortex gyromodes in circular magnetic nanodots,” *Nanoscale Horiz.* 9, 1498, 2024. https://doi.org/10.1039/D4NH00145A

[135] R. Dreyer, N. Liebing, E. R. J. Edwards, A. Müller, and G. Woltersdorf, “Spin-wave localization and guiding by magnon band structure engineering in yttrium iron garnet,” *Phys. Rev. Mater.* 5, 064411, 2021. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.064411

[136] T. Dion, *et al.*, “Ultrastrong magnon-magnon coupling and chiral spin-texture control in a dipolar 3D multilayered artificial spin-vortex ice,” *Nat. Commun.* 15, 4077, 2024. https://doi.org/10.1038/s41467-024-48080-z

[137] M. Vaňatka, *et al.*, “Spin-Wave Dispersion Measurement by Variable-Gap Propagating Spin-Wave Spectroscopy,” *Phys. Rev. Appl.* 16, 054033, 2021. https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.16.054033

[138] X. Ma, *et al.*, "Interfacial Dzyaloshinskii-Moriya Interaction: Effect of 5*d* Band Filling and Correlation with Spin Mixing Conductance," *Phys. Rev. Lett.* 120, 157204, 2018. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.157204

[139] N.-H. Kim, *et al.*, "Interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction, surface anisotropy energy, and spin pumping at spin-orbit-coupled Ir/Co interface," *Appl. Phys. Lett.* 108, 142406, 2016. https://doi.org/10.1063/1.4945685

[140] M. Acet and E. F. Wassermann, "Magnetic Interactions in Ni-Mn-Based Magnetic Shape-Memory Heusler Alloys," *Adv. Eng. Mater.* 14, 523, 2012. https://doi.org/10.1002/adem.201200098

[141] J. Nagues, I. K. Schuller, "Exchange bias," *J. Magn. Magn. Mater.* 192, 203, 1999. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00266-2

[142] Q. L. Ma, X. M. Zhang, T. Miyazaki, and S. Mizukami, "Artificially engineered Heusler ferrimagnetic superlattice exhibiting perpendicular magnetic anisotropy," *Sci Rep*, vol. 5, no. 1, p. 7863, Jan. 2015. https://doi.org/10.1038/srep07863

[143] P. Klaer, T. Eichhorn, G. Jakob, H. J. Elmers, "Microscopic origin of magnetic anisotropy in martensitic Ni_2MnGa," *Phys. Rev.* B 83, 214419, 2011. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.214419

[144] A. Auge, et al., "Thickness dependence of the martensitic transformation, magnetism, and magnetoresistance in epitaxial Ni-Mn-Sn ultrathin films," *Phys. Rev. B* 85, 214118,2012. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.214118

[145] Y. Luo, et al., "Effects of film thickness and composition on the structure and martensitic transition of epitaxial off-stoichiometric Ni–Mn–Ga magnetic shape memory films", *New J. Phys.* 13, 013042, 2011. https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/1/013042.

[146] S. Foner, in: *Magnetism*, edited by G. T. Rado and H. Suhl, Academic Press, vol. 1, New York, London, 1963.

[147] Z. Zhang, L. Zhou, P. E. Wigen, and K. Ounadjela, “Angular dependence of ferromagnetic resonance in exchange-coupled Co/Ru/Co trilayer structures”, *Phys. Rev. B* 50, 6094, 1994. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.6094

[148] V.A. Chernenko, M. Kohl, M. Ohtsuka, T. Takagi, V.A. L’vov, V.M. Kniazkyi, “Thickness dependence of transformation characteristics of Ni–Mn–Ga thin films deposited on alumina: experiment and modeling,” *Mat. Sci. Eng. A* vol. 438–440, p. 944–947, 2006. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.055

[149] R. Abbaschian, L. Abbaschian, R.E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles, fourth ed, Cengage Learning, Stamford, 2009.

[150] A. Diestel, A. Backen, U.K. Rößler, L. Schultz, S. Fähler, “Twin boundary energy of hierarchically twinned magnetic shape memory alloys,” Appl. Phys. Lett. 99, 092512, 2011. https://doi.org/10.1063/1.3635382

[151] N. A.Pertsev, G. Arlt, “ Internal stresses and elastic energy in ferroelectric and ferroelastic ceramics: Calculations by the dislocation method,” *Ferroelectrics*, *123*(1), 27-44, 1991. https://doi.org/10.1080/00150199108244710

[152] A.V. Chumak, A.A. Serga, B. Hillebrands, “Magnonic crystals for data processing”, *J. Phys. D Appl. Phys.* 50, 244001, 2017. https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6a65

[153] M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, L. Schultz, S. Fähler, “Stress induced martensite in epitaxial Ni–Mn–Ga films deposited on MgO(001)”, *Appl. Phys. Lett.* 92, 192515, 2008. https://doi.org/10.1063/1.2931082

[154] Y. Zhang, J. Billman, P. J. Shamberger, “Size effects in the martensitic transformation hysteresis in Ni–Mn–Sn Heusler alloy films,” *Acta Mater.* 180, 116–125, 2019. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.09.001

[155] I. R. Aseguinolaza, *et al.*, “Self-patterning of epitaxial Ni–Mn–Ga/MgO(001) thin films”, *Acta Mater*. 111, 194–201, 2016. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.065

M. Farle, “Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers”, *Rep. Prog. Phys.*, vol. 61, no. 7, pp. 755–826, Jul. 1998. https://doi.org/10.1088/0034-4885/61/7/001

[157] L. Néel, Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d’orientation, J. Phys. Radium 15 (1954) 225–239.