

Эффект Холла при мартенситном переходе в сплавах Гейслера Ni-Co-Mn-In

В. Н. Прудников, А. П. Казаков, И. С. Титов, Н. С. Перов, А. Б. Грановский¹⁾, И. С. Дубенко^{*2)}, А. К. Патак^{*2)},
Н. Али^{*2)}, А. П. Жуков⁺, Х. Гонзалес⁺²⁾

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

^{*}Department of Physics, Southern Illinois University Carbondale, IL, 62901 Carbondale, USA

⁺Faculty of Chemistry, Basque Country University, 20080 San Sebastian, Spain

Поступила в редакцию 28 сентября 2010 г.

При $T = 77\text{--}300\text{ K}$ в магнитных полях до 15 кЭ исследованы эффект Холла, поперечное магнитосопротивление и намагниченность сплавов Гейслера $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Показано, что при мартенситном переходе константа нормального эффекта Холла меняет знак, что указывает на сильную трансформацию электронного спектра при мартенситном превращении, а константа аномального эффекта Холла (АЭХ) положительна в аустенитной и мартенситной фазах. В обеих фазах отсутствует корреляция между величиной константы АЭХ и квадратом сопротивления, характерная для механизма бокового смещения теории АЭХ. В непосредственной окрестности мартенситного превращения полевые зависимости холловского сопротивления имеют сложный, немонотонный характер, указывающий на изменение в сильном поле относительного содержания аустенитной и мартенситной фаз.

Сплавы Гейслера обладают комплексом необычных и практически важных свойств, таких как сочетанием фазовых переходов первого и второго рода, метамагнетизмом, эффектом памяти формы и гигантскими деформациями, магнитокалорическим эффектом, полуметаллическим поведением, наличием обменной анизотропии и др., что делает их чрезвычайно важными модельными объектами физики конденсированного состояния и перспективными для практического использования многофункциональными материалами [1].

Недавно открытый новый класс сплавов Гейслера Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-Sb характеризуется переходом от высокотемпературной ферромагнитной аустенитной фазы к неоднородной ферромагнитной с антиферромагнитными корреляциями мартенситной фазе [2, 3], причем намагниченность аустенитной фазы значительно больше, а сопротивление меньше, чем у мартенситной фазы [2, 3]. Легирование четвертым элементом этих сплавов может привести к значительным изменениям магнитных свойств, температур Кюри и температуры мартенситного превращения (МП). В частности, показано, что в сплавах Ni-Co-Mn-In температура МП может быть близка к комнатной [4, 5], а магнитный момент аустенитной фазы увеличивается при наличии Co, что весьма важ-

но для применений и значительно упрощает экспериментальные исследования.

МП сопровождается изменением электронной структуры. Это косвенно следует и из изменения транспортных свойств (сопротивления [2], магнитосопротивления [5], термоэдс [6]), а также из данных по фотоэлектронной спектроскопии и первопринципных расчетов электронной структуры сплавов Ni-Mn-Sb [7]. Но тем не менее детали и конкретные механизмы МП и трансформации электронного спектра не ясны [7], и особенно влияние магнитного поля на все параметры МП и свойства сплавов. В данной работе предпринята попытка изучения нормального и аномального эффектов Холла (АЭХ) при МП в сплавах Ni-Co-Mn-In и анализа электронной структуры на основе полученных экспериментальных данных. Подчеркнем, что нестехиометрические магнитные сплавы Гейслера являются редким примером высокорезистивных ферромагнитных металлов с сопротивлением, превышающем критическое значение Муиджи ($\text{Mo}0\text{i}j$), составляющее 150 мкОм·см [8], и поэтому изучение магнитотранспорта в таких системах представляет самостоятельный интерес.

Авторам известно только две работы по изучению эффекта Холла в нестехиометрических магнитных сплавах Гейслера [9, 10]. В нашей первой работе [9] исследовался эффект Холла в нелегированном Co сплавом $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ при $x = 15.2$, но разделить вклады нормального эффекта Холла (НЭХ) и АЭХ в

¹⁾ e-mail: granov@magn.ru

²⁾ I. Dobenko, A. K. Pathak, N. Ali, J. Gonzales.

мартенситной и аустенитной фазах не удалось, так как поле было недостаточно для насыщения и в силу сильных деформаций при МП происходило растрескивание образцов. В работе [10] измерялось полное холловское сопротивление лент $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{17}\text{Fe}_8\text{Ga}_{25}$ вдали от МП, но вклад НЭХ не принимался во внимание и не анализировался. Работ по исследованию эффекта Холла при метамагнитном переходе авторам также неизвестно.

Поликристаллические образцы состава $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ с $x = 2.0$ были изготовлены методом дуговой плавки в атмосфере аргона из высокочистых материалов (Ni: 99.9%; Mn: 99.99%; Co: 99.9%, In: 99.999%). Затем образцы помещались в танталовую фольгу и отжигались 24 ч в вакууме ($\approx 10^{-4}$ мм.рт.ст.) при 850°C . Фазовый состав и кристаллическая структура образцов определялись методом порошковой рентгеновской дифракции, и соответствующие данные приведены в работе [5]. Измерения намагниченности, сопротивления, поперечного магнитосопротивления (МС), холловского сопротивления проводились на одних и тех же образцах в форме полосок $2 \times 1 \times 6$ мм³. Измерения намагниченности проведены с помощью вибрационного магнитометра (Lake Shore) в полях от 5 Э до 15 кЭ с чувствительностью 10^{-6} Гс·см³ и с помощью СКВИД магнитометра (Quantum Design) в полях до 50 кЭ. Последовательность измерений состояла в следующем. Образцы сначала подвергались циклическому нагреву-охлаждению не менее трех раз в диапазоне температур от 400 до 80 К, затем нагревались до 400 К и при ZFC измерениях охлаждались без приложения поля до 80 К и затем прикладывали поле и проводили измерения намагниченности при медленном повышении температуры. При измерениях FC измерения намагниченности проводились в процессе охлаждения от 400 К. Сопротивление Холла измерялось четырехзондовым методом при режиме ZFC также после 3–4 циклических нагревов и охлаждений. При измерениях при каждом значении температуры и поля коммутировалось и направление тока, и направление поля.

На рис.1 представлены типичные зависимости ZFC и FC намагниченности, измеренной в полях 100 Э, 10 кЭ и 50 кЭ. Кривые, измеренные в сильных полях 50 и 15 кЭ, показывают, что температура Кюри высокотемпературной аустенитной фазы T_C^a составляет примерно 380–400 К, аустенит-мартенситный переход совершается в температурном интервале около 10 градусов в окрестности $T_M = 250$ К со скачком намагниченности на 70–90 Гс·см³/г, а обратный переход мартенсит-аустенит при $T_A \approx 260$ К. Как вид-

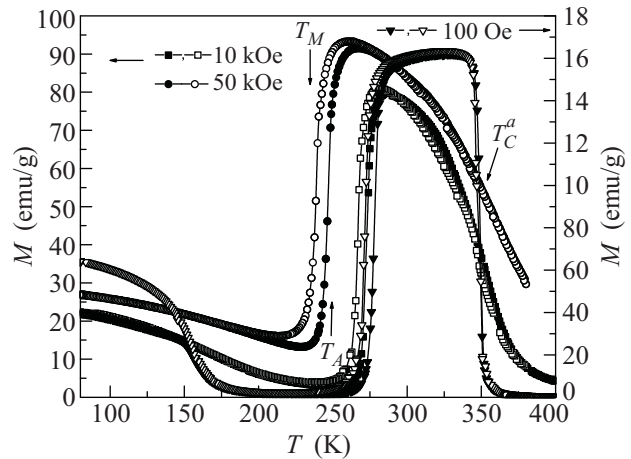


Рис.1. Температурные зависимости FC и ZFC намагниченностей соединения $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, полученные в магнитных полях $H = 50$ кЭ, 15 кЭ, 100 Э. Стрелками на кривых указаны направления изменения температуры

но из рис.1, при температурах, меньше T_A/T_M , намагниченности ZFC и FC совпадают при 10 и 50 кЭ, что является типичным для случая сильных полей в исследуемом температурном интервале. В случае слабых полей (рис.1) отличие кривых ZFC и FC связано с наличием магнитного беспорядка и антиферромагнитного взаимодействия в системе. Данные магнитных измерений при слабых полях обсуждаются в отдельной работе [11]. Так как холловское сопротивление измеряется в сильных полях, то данные рис.1 приведены для иллюстрации двух фактов. Во-первых, кривые ZFC и FC расходятся при температуре $T^* \approx 150$ – 160 К, соответствующей либо температуре блокировки суперпарамагнитных кластеров, либо температуре вымораживания антиферромагнитных корреляций, либо температуре Кюри мартенситной фазы (T_C^m). Ниже T^* уверенно наблюдается магнитный гистерезис, так что основная фаза ниже T^* ферромагнитна. Во-вторых, из сравнения кривых рис.1 вытекает метамагнитный характер исследуемых сплавов, особенно в окрестности МП, так как все параметры МП, например, характерная температура T_A , зависят от магнитного поля.

Данные по сопротивлению (ρ) и поперечному МС ($\Delta\rho/\rho = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$) представлены на рис.2,3.

Сопротивление мартенситной фазы приближается к значению 300 мкОм·см, что в 2 раза превышает критическое значение Муиджи [8], и тем не менее возрастает при низких температурах вплоть до 158 К, а затем начинает уменьшаться. Согласно критерию Муиджи, если при низких температурах $\rho > 150$ мкОм·см, то температурный коэффициент со-

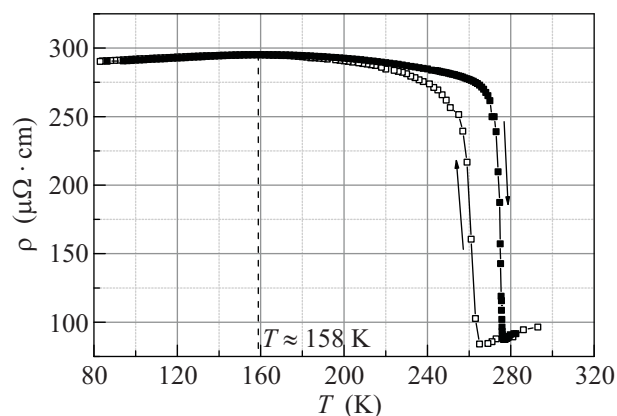


Рис.2. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления соединения $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

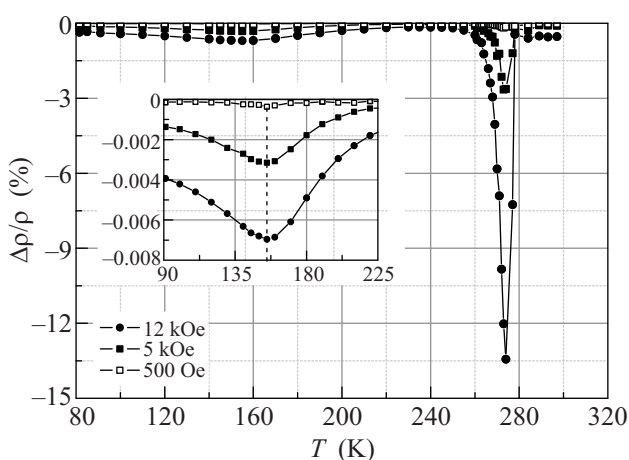


Рис.3. Зависимость поперечного магнитосопротивления $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ от температуры в полях 500 Э, 5 кЭ и 12 кЭ

противления должен быть отрицательным [8]. В рассматриваемом случае рост сопротивления при $T < 158 \text{ K}$ мы связываем с рассеянием на магнитных неоднородностях, которое возрастает вплоть до T_C^m . То есть, если рассеяние на фонах действительно вымораживается в высокорезистивных сплавах с малой длиной свободного пробега носителей тока, то рассеяние на магнитных флуктуациях не имеет длинноволнового характера и остается в силе. Последующее слабое уменьшение сопротивления при приближении к МП, по-видимому, связано с образованием незначительного количества аустенитной фазы, имеющей примерно в три раза меньшее удельное сопротивление. Наконец, в окрестности МП сопротивление резко уменьшается при образовании аустенита, в аустенитной фазе сопротивление меньше критического значения Муиджи и растет с температурой, как и следовало ожидать для ферромагнитного металла.

Данные по МС хорошо коррелируют с данными измерений намагниченности и сопротивления. Дей-

ствительно, МС имеет место в окрестности 158 К и МП. В окрестности 158 К оно связано с подавлением полем магнитных флуктуаций и поэтому, как и в обычных ферромагнетиках, оно незначительно. В окрестности МП сказывается метамгнитный характер МП – магнитное поле изменяет объемное содержание аустенита и мартенсита, а так как сопротивления этих фаз значительно отличаются, то и имеют место значительное МС. Если поле порядка 10 кЭ, то МС выражено только в температурном интервале 10 К в окрестности МП. Выполненные дополнительные исследования в поле 50 кЭ продольного МС, когда не сказывается влияние размагничивающего фактора на величину действующего на носители тока поля, показали, что МС резко возрастает и заметно уже при 160 К, что согласуется с высказанными выше соображениями о присутствии незначительной доли аустенитной фазы в мартенсите вплоть до 160 К.

Рассмотрим теперь данные по эффекту Холла. Удельное холловское сопротивление подчиняется соотношению [8, 12]

$$\rho_H = R_0 B^z + R_s M^z, \quad (1)$$

где R_0 – константа НЭХ, обусловленного действием силы Лоренца, B^z – магнитная индукция, M^z – намагниченность вдоль приложенного по оси z магнитного поля H , а R_s – константа АЭХ, определяемого влиянием спин-орбитального взаимодействия на рассеяние поляризованных по спину носителей тока [8, 12]. Хотя история исследования АЭХ насчитывает уже 130 лет, до сих пор продолжают споры (см., например, недавние обзоры [13–16]) об относительной роли в АЭХ механизмов асимметричного рассеяния (skew scattering) и бокового смещения (side jump). Авторы настоящей работы неоднократно подчеркивали (см., например, [8, 16]), что не существует ни надежных теоретических оснований, ни явных экспериментальных доказательств преобладающей роли механизма бокового смещения, согласно которому $R_s \propto \lambda_{so} \times \rho^2$ где λ_{so} – константа спин-орбитального взаимодействия. Фактически, это было показано еще Латтинджером [17]. Согласно теории АЭХ [8, 12–17], относительная роль механизма бокового смещения должна возрастать по мере увеличения сопротивления и поэтому нестехиометрические магнитные сплавы Гейслера могут служить как тестовые для дополнительной проверки теории АЭХ, являющегося центральным эффектом в группе нечетных гальваномагнитных явлений, прямым аналогом спинового эффекта Холла и низкочастотным аналогом магнитооптических эффектов.

На рис. 4а представлены характерные примеры полевых зависимостей холловского сопротивления для

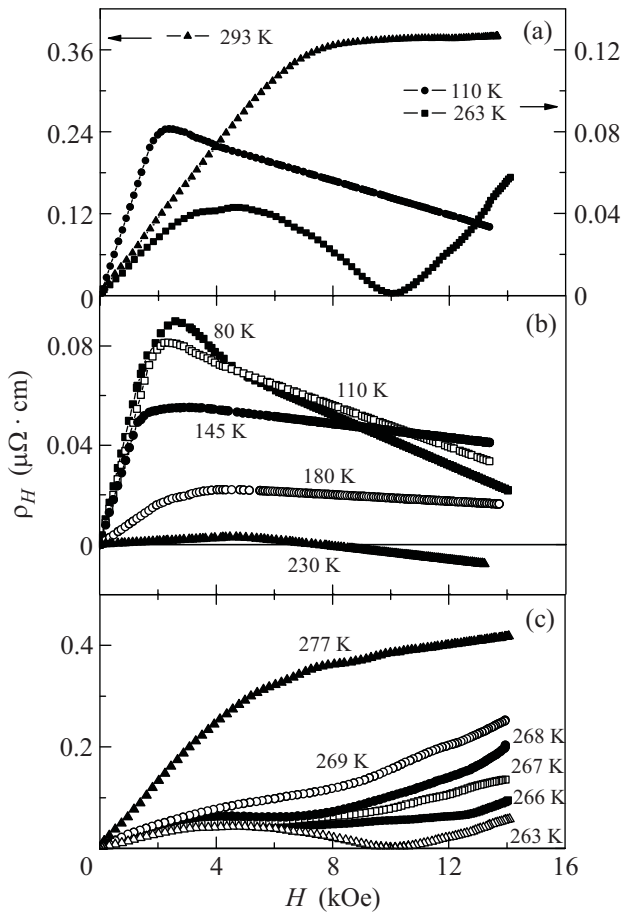


Рис. 4. Зависимости удельного холловского сопротивления от внешнего магнитного поля H при $T = 293, 263$ и 110 К (а), при температурах $T < T_A$ (б) и $T > T_A$ (с)

трех случаев – ниже, выше и вблизи МП. Рассмотрим сначала случай высоких температур $T_A < T < T_C^a$, когда ферромагнитная аустенитная фаза достаточно однородна (рис. 4а, $T = 293$ К). Вид холловской кривой в этом случае типичен для ферромагнитных металлов (нормальный вклад много меньше аномального) и позволяет по стандартной методике [12] разделить вклады нормального и аномального эффектов. Для простоты будем считать, что $B^z = H^z$, то есть пренебрежем отличием размагничивающего фактора от единицы за счет конечной толщины образца по сравнению с его размером в плоскости. Тогда по наклону кривой в сильных полях, когда вклад АЭХ уже насыщен и не зависит от поля, получаем значение $R_0^a \approx -4 \cdot 10^{-12}$ Ом·см/Э. Для константы АЭХ из начального наклона кривой, значения намагниченности насыщения 64.7 Гс·см³/г в поле больше 7 кЭ и плотности 8.0 г/см³, следует величина $R_s^a \approx$

$-7 \cdot 10^{-10}$ Ом·см/Гс. Сравним эти значения с данными для чистого никеля, как правило, являющегося эталоном при холловских исследованиях. При той же температуре 293 К для Ni $R_0^{Ni} \approx -6.1 \cdot 10^{-13}$ Ом·см/Э и $R_s^{Ni} \approx -7.49 \cdot 10^{-11}$ Ом·см/Гс [12], то есть, обе константы отрицательны и у Ni на порядок меньше. Смена знака и увеличение константы НЭХ в исследуемых образцах по сравнению с никелем указывает на значительное уменьшение концентрации электронов проводимости и возрастание роли дырочной проводимости. Константа НЭХ положительна и в сплавах Ni₅₀Mn₁₇Fe₈Ga₂₅ [10], судя по наклону холловских кривых, и во многих немагнитных сплавах Гейслера с Ni. Увеличение константы НЭХ на порядок хорошо коррелирует с примерно большей на порядок величины сопротивления аустенита по сравнению с Ni. Положительный знак константы АЭХ аустенита связан, скорее всего, с характером рассеяния на беспорядке, так как знак АЭХ определяется не только поляризацией носителей тока, но и типом рассеивателей [8]. В чистом Ni рассеяние происходит на фононах, тогда как в нестехиометрических сплавах Гейслера – на беспорядке. Для сравнения укажем, что и в аустенитной фазе сплавов Ni₅₀Mn₁₇Fe₈Ga₂₅ [10] константа АЭХ положительна. Более важен другой факт. Так как сопротивление аустенита на порядок больше, чем у Ni, то, согласно представлениям о доминирующей роли механизма бокового смещения и корреляции в этом случае $R_s \propto \lambda_{so} \times \rho^2$, константа АЭХ должна была возрасти на два порядка, что не наблюдалось в эксперименте. Так что эти данные указывают скорее на доминирование асимметричного рассеяния.

Перед тем как переходить к анализу данных в непосредственной близости к МП, рассмотрим другой предельный случай – случай низких температур, когда $T < T^* < T_A$, то есть область ферромагнитной мартенситной фазы, когда сопротивление возрастает почти в три раза, магнитосопротивление мало и внешнее магнитное поле величиной до 15 кЭ практически не оказывает влияния на микроструктуру и электронную структуру. Из рис. 4а видно, что при $T = 110$ К константа НЭХ отрицательна, как и у никеля, а вклады в холловское сопротивление нормального и аномального эффектов одного порядка величины, что требует осторожности при их разделении. Константу НЭХ можно определить так же, как и выше, по наклону холловской кривой в сильных полях и она равна $R_0^m \approx -4 \cdot 10^{-12}$ Ом·см/Э, то есть изменился только знак, но не величина константы. Константу же АЭХ нельзя рассчитать только по величине холловского сопротивления в поле насыщения 2 кЭ, при котором намагниченность равна 20 Гс·см³/г, а надо

учесть и вклад НЭХ при этом поле. Тогда получаем значение $R_s^m \approx -5.3 \cdot 10^{-10}$ Ом·см/Гс. То есть, несмотря на то, что величина холловского сопротивления вблизи поля насыщения уменьшилась по сравнению с аустенитом, это уменьшение в основном связано с уменьшением намагниченности, а не константы АЭХ. Смена знака НЭХ при переходе от мартенсита к аустениту однозначно свидетельствует о сильном изменении электронного спектра, что коррелирует с данными работы [7]. Подчеркнем, что когда в переносе заряда участвуют различные группы *s*- и *d*-подобных электронов с существенно различными подвижностями, то нет прямого соответствия между величиной константы НЭХ и сопротивлением, поэтому важна именно смена знака. Противоположная ситуация в случае АЭХ, где при доминировании механизма бокового смещения должна быть корреляция $R_s \propto \lambda_{so} \times \rho^2$, которая отнюдь не имеет места (сопротивление возросло по отношению к мартенситу в 3 раза, а константа АЭХ уменьшилась). Причем это противоречие трудно отнести за счет возможного уменьшения параметра спин-орбитального взаимодействия, так как состав сплава при переходе от аустенита к мартенситу не изменился. В случае асимметричного рассеяния в концентрированных сплавах величина константы АЭХ не определяется величиной сопротивления и даже может обращаться в нуль [8, 16]. Поэтому мы считаем, что такое поведение АЭХ как в аустенитной, так и мартенситной фазах связано с асимметричным рассеянием.

Последовательное изменение холловских кривых при повышении температуры от мартенсита к аустениту показано на рис.4б. При повышении температуры от 80–110 К до 145 и 180 К характер кривых не меняется. При 230 К отрицательный вклад НЭХ доминирует, так как намагниченность сильно уменьшилась, и поэтому суммарное холловское сопротивление стало отрицательным, а величина константы НЭХ практически не изменилась. Но вид кривых драматически изменяется вблизи МП. На рис.4а видно, что при 263 К после более или менее обычного поведения в полях до 10 кЭ кривизна кривой в поле 10 кЭ изменяется на противоположную – холловское сопротивление снова начинает возрастать, как и при слабых полях. Поведение холловского сопротивления такого вида связано с тем, что, как следует из данных магнитных измерений, поле в 10 кЭ достаточно для образования аустенитной фазы с большим магнитным моментом и поэтому возникающий рост холловского сопротивления связан с вкладом АЭХ от этой новой фазы, которая в меньших полях просто отсутствовала. Дальнейшая трансформация хол-

ловских кривых с повышением температуры (рис.4с) связана с повышением доли аустенита, и процесс этот полностью заканчивается при 277 К, когда полевая зависимость холловского сопротивления принимает обычный для ферромагнетиков вид. Следовательно, в области 260–275 К вид холловских кривых рис.4с определяется тем, что сплав представляет собой двухкомпонентную среду. Количественное разделение вкладов НЭХ и АЭХ в промежуточной области 260–275 К не представляется возможным, так как холловское сопротивление композита не является средневзвешенным значением холловских сопротивлений компонент [18], в этой области сопротивление зависит от магнитного поля, неизвестно соотношение аустенитной и мартенситной фаз, а кроме того, сильное магнитное поле должно влиять и на сами константы НЭХ и АЭХ.

Таким образом, в данной работе в результате исследования эффекта Холла нестехиометрических сплавов Гейслера $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}In_{15}$, в которых и аустенитная, и мартенситная фазы ферромагнитны, показано, что при мартенситном превращении происходит сильное изменение электронной структуры и изменение типа проводимости, константа аномального эффекта в обеих фазах положительна и мало изменяется при мартенситном превращении, несмотря на то, что сопротивление увеличивается в три раза. В непосредственной окрестности мартенситного превращения обнаружен необычный вид полевых зависимостей холловского сопротивления, связанный с метамагнитным характером этого перехода, при котором в сильном поле изменяется соотношение магнитных фаз.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 09-02-00309), Министерства образования и Министерства Науки и Инновации Испании (проект # SAB2009-0104), а также Отдела наук о материалах Департамента Энергии США (проект # DE-FG02-06ER46291).

1. V. A. Chernenko and J. M. Barandiaran, *Ferromagnetic Shape Memory Alloys II*, Ed. Trans. Tech. Publ. Ltd, Switzerland, 2009.
2. I. Dubenko, M. Khan, A. K. Pathak et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 754 (2009).
3. Y. Sutou, Y. Imano, N. Koda et al., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4358 (2004).
4. R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito et al., *Nature (London)* **439**, 957 (2006).
5. A. K. Pathak, I. Dubenko, C. Pueblo et al., *IEEE Trans. Magn.* **46**, 1444 (2010).

6. K. Koyama, T. Igarashi, and H. Okada, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, e994 (2007).
7. M. Ye, A. Kimura, Y. Miura et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 176401 (2010).
8. А. В. Ведяев, А. Б. Грановский, О. А. Котельникова, *Кинетические явления в неупорядоченных ферромагнитных сплавах*, М.: МГУ, 1992.
9. I. Dubenko, A. Pathak, S. Stadler et al., *Phys. Rev. B* **80**, 092408 (2009).
10. Z. Zhu, S. W. Or, and G. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 032503 (2009).
11. В. Н. Прудников, А. П. Казаков, И. С. Титов и др., *ФТТ* (2011).
12. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, М.: Наука, 1971.
13. J. Sinova, T. Jungwirth, and J. Cerne, *Int. J. Mod. Phys. B* **18**, 1083 (2004).
14. N. A. Sinitsyn, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 023201 (2008).
15. N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda et al., *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1539 (2010).
16. А. В. Ведяев, А. Б. Грановский, Е. И. Кондорский, *ФММ* **40**, 455 (1975), *ibid.* p.903.
17. J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **112**, 739 (1958).
18. A. Granovsky, A. Vedyayev, and F. Brouers. *J. Magn. Magn. Mat.* **136**, 229 (1994).