

НЕЗВИЧАЙНІ МАГНІТОРЕЗОНАНСНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПІТАКСІАЛЬНИХ ПЛІВОК NiMnCoSn

Д. Л. Попадюк¹, Ю. І. Харлан^{1, а}, В. А. Львов², В. О. Голуб²

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

²Інститут магнетизму НАНУ

Анотація

Робота присвячена дослідженню магнітних та магнітодинамічних властивостей епітаксіальних плівок NiMnCoSn, осаджених на підкладки MgO (001).

Експериментально показано, що в цих матеріалах поблизу кімнатної температури відбувається мартенситне перетворення. Особливістю спектру феромагнітного резонансу в цих плівках є наявність трьох резонансних ліній. В той же час, аналіз магнітних даних показав наявність антиферомагнітної фази в мартенситному стані.

Появу трьох ліній було пояснено в рамках наступної моделі: магнітний обмін всередині двійників, що утворюються в мартенситному стані, має феромагнітний характер, а на двійникових границях – антиферомагнітний. За рахунок цього виникають три моди, аналогічні тим, що спостерігаються в антиферомагнетиках, але розщеплення мод в даному випадку є значно меншим.

Ключові слова: NiMnCoSn плівки, мартенситне перетворення

Вступ

Сплави Гейслера було відкрито у 1903 році Фредеріком Гейслером, однак наявність в цих сплавах мартенситного перетворення вперше було зафіксовано набагато пізніше (у 1984 році) при нейтронно-графічних дослідженнях сплаву Ni₂MnGa [1]. Пізніше, було відкрито явище гігантської зміни розмірів зразка під дією магнітного поля у мартенситному стані [2].

Паралельно з розширенням фундаментальних та технологічних досліджень сплаву Ni–Mn–Ga, було розпочато пошук інших матеріалів, яким притаманний ефект магнітної пам'яті форми: зокрема сплави Ni–Mn–X (X: Al, In, Sn, Sb). В них було виявлено багато нових фізичних ефектів, пов'язаних з мартенситним перетворенням: магнітна надпружність, звичайний та обернений магнітокалоричний ефект, гігантський магнітоопір, односпрямована магнітна анізотропія, тощо. В них можна спостерігати достатньо складну послідовність фазових переходів. Можлива ситуація, коли, наприклад, температура структурного переходу буде співпадати з температурою Кюрі, тобто відбувається зміна магнітного стану системи при структурному фазовому переході, що відкриває шлях до керування таким переходом за допомогою магнітного поля.

В сплавах Гейслера поблизу фазових переходів спостерігаються дуже великі значення магнітокалоричного ефекту. Це обумовлено можливістю його практичного застосування для магнітного охолодження, яке є екологічно безпечним та економічно привабливим методом отримання низьких температур [3]. Зрозуміло, що найбільше значення ефекту охолодження слід чекати для температур, близьких до області фазового перетворення, особливо якщо це перетво-

рення першого роду, які супроводжуються поглинанням (виділенням) теплоти. А якщо у речовині ми маємо одночасну комбінацію магнітного фазового переходу та структурного фазового перетворення, то слід чекати різкого зростання ефективності магнітокалоричного ефекту. При цьому бажано, щоб фазові переходи мали місце поблизу кімнатних температур.

В якості одного з найбільш перспективних матеріалів з цієї точки зору є сплави на основі Ni–Mn–Sn, дослідженню яких і присвячена дана робота.

1. Експеримент

Плівки Ni₅₀Mn₃₇Co₂Sn₁₂ товщиною 1 мкм були осажені методом магнетронного розпилення в атмосфері аргону на підігріту монокристалічну підкладку з MgO(001). Рентгеноструктурні дослідження показали епітаксіальний ріст плівки. Вимірювання магнітної сприйнятливості та опору плівок показали наявність мартенситного фазового переходу поблизу кімнатної температури. Перехід з аустенітної в мартенситну фазу супроводжується різким падінням магнітної сприйнятливості та підвищенням питомого опору.

Магнітні властивості плівок вимірювалися на магнетометрі Quantum Design MPMS 5S SQUID в діапазоні температур від 5 К до 400 К у полях від 0 до 50 кЕ. На рисунку 1 представлено залежності намагніченості зразка від температури (при зниженні та підвищенні температури) в магнітному полі 50 Е при його охолодженні в нульовому магнітному полі та при охолодженні в магнітному полі 50 Е.

При охолодженні зразка при температурі близько 370 К намагніченість починає зростати, що відповідає переходу з парамагнітного у феромагнітний стан (температура Кюрі). Подальше різке зростання магнітної сприйнятливості є характерним для феромагнітної аустенітної фази і пов'язане з магнітним

^аJulia-lia-a@ukr.net

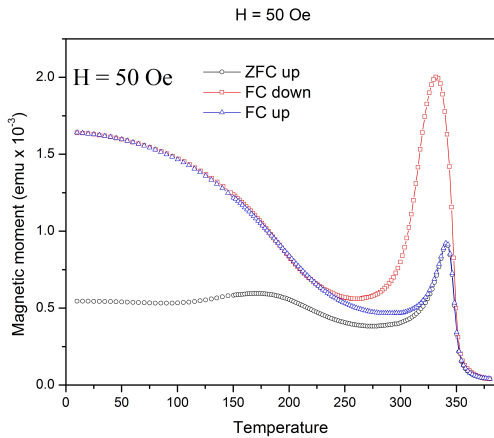


Рис. 1. Залежності намагніченості зразка від температури (при зниженні (down) та підвищенні температури (up)) в магнітному полі 50 Е при охолодженні в нульовому магнітному полі (ZFC) та при охолодженні в магнітному полі (FC) 50 Е.

упорядкуванням. При подальшому охолодженні спостерігається різке зменшення магнітного моменту зразка, що обумовлено мартенситним перетворенням з аустенітної в мартенситну фазу. Відомо, що мартенситна фаза в таких матеріалах має нижче значення намагніченості насичення і більшу анізотропію, ніж аустенітна фаза. Подальше зростання намагніченості при охолодженні зразка обумовлене зростанням магнітного впорядкування в мартенситній фазі. В експерименті спостерігається температурний гістерезис – різний хід намагніченості при підвищенні температури та її пониженні, обумовлений гістерезисом мартенситного перетворення, який є дещо ширшим, ніж для масивних матеріалів. Уширення гістерезису в плівкових матеріалах є досить відомим фактом, і воно обумовлене механічними напруженнями, що виникають на границі плівки і підкладки.

Слід відмітити несиметричність петлі магнітного гістерезису зразку, що спостерігається у мартенситі при охолодженні в магнітному полі (рис. 2). Така поведінка зазвичай асоціюється з наявністю антиферромагнітних включень, що формують так звану односпрямовану анізотропію [4].

Основні магніторезонансні дослідження проводились на спектрометрі електронного спінового резонансу Bruker ELEXIS E500 на частоті 9,46 ГГц в магнітних полях 0 – 14 кЕ в діапазоні температур 100 – 450 К.

На рис. 3 представлена температурна залежність резонансних полів для плівки $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Co}_2\text{Sn}_{12}$. Зовнішнє магнітне поле, перпендикулярне до площини плівки. Плівка охолоджувалась до 100 К і експеримент проводився при зростанні температури.

При температурах, нижчих за кімнатну (у мартенситній фазі), спостерігаються три неоднорідно уширені лінії. При подальшому зростанні температури (в області мартенсит-аустенітного перетворення) з'являлася четверта досить симетрична лінія, інтенсивність якої різко зростала, досягаючи максимуму при температурі порядку 355 К.

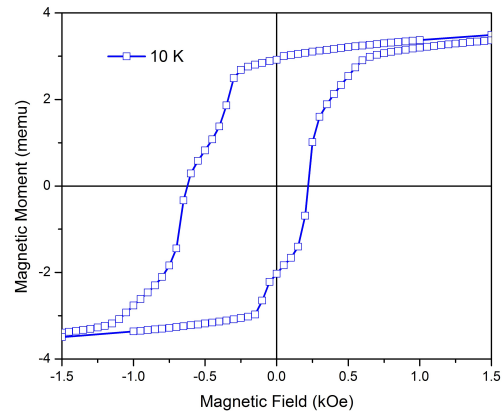


Рис. 2. Залежність магнітного моменту зразка від магнітного поля при температурі 10 К. Зразок охолоджувався в магнітному полі 50 кЕ.

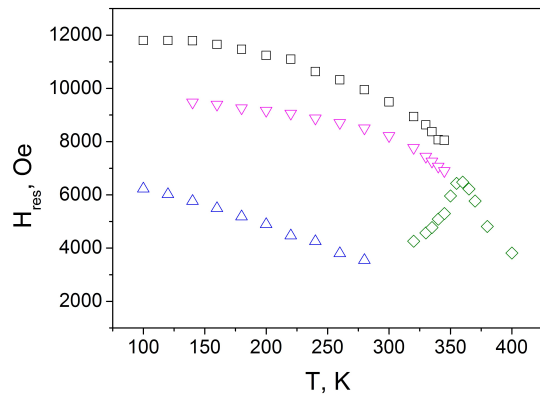


Рис. 3. Температурна залежність резонансного поля плівки $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Co}_2\text{Sn}_{12}$. Зовнішнє магнітне поле перпендикулярне до площини плівки. Частота – 9.46 ГГц.

В той же час, інтенсивності ліній, що спостерігались в мартенситному стані, монотонно зменшувались, і при температурах, вищих за 370 К, спектр феромагнітного резонансу складався лише з однієї симетричної лінії, яка є характерною для сплавів Гейслера в аустенітному стані. Подальше підвищення температури призводило до зменшення як інтенсивності резонансного сигналу, так і резонансного поля, які досягають значень, характерних для парамагнітного стану при температурах, вищих за 380 К.

Залишаючи поза увагою факт спостереження трьох ліній при низьких температурах, така температурна поведінка спектрів феромагнітного резонансу є досить типовою для сплавів Гейслера з мартенситним перетворенням в магнітному стані [5].

Особливістю даної сполуки є наявність трьох резонансних ліній в області мартенситного перетворення та мартенситній фазі. На перший погляд вони відповідають трьом магнітним фазам, дві з яких мають більш високу намагніченість і температуру Кюрі, яка близька до температури Кюрі аустеніту, а третя - відносно низьку намагніченість та температуру Кюрі біля 270 К. Однак, структурні дослідження не показали наявності фазового розшарування. Не

виявлено ніяких особливостей і на температурних залежностях намагніченості в різних магнітних полях (рис. 1) при температурах біля 270 К, що слід чекати при утворенні магнітовпорядкованої фази.

Появу трьох ліній неможливо пояснити і за рахунок спінових хвиль, оскільки для спостереження об'ємних спінових хвиль плівка занадто товста. Крім того три лінії спостерігаються за будь-якої орієнтації зовнішнього магнітного поля до площини плівки.

Наявність антиферомагнітної фази в системі дозволяє припустити появу трьох піків за рахунок антиферомагнітного обміну. Відомо, що в класичному антиферомагнетизму коливання підґраток можна розглядати як зв'язані коливання, що призводить у загальному випадку до появи двох мод (акустичної та оптичної) [6]. Однак, для класичних антиферомагнетиків відстань між оптичною та акустичною модою зазвичай складає сотні або навіть тисячі гігагерц [6], що унеможливує спостереження оптичної моди в наших експериментах. З іншого боку, зараз активно досліджуються так звані синтетичні антиферомагнетики – багатошарові структури феромагнітних плівок, які зв'язані між собою антиферомагнітним обміном (зазвичай через немагнітні прошарки). За рахунок зменшення густини енергії антиферомагнітної взаємодії в таких структурах, відстань між оптичною та акустичною модами в таких системах падає до кількох гігагерц (кількох кілоерстед. У нашому випадку поява структури типу «синтетичний антиферомагнетик» можлива за рахунок утворення мартенситної двійникової структури в епітаксiальній плівці. Монокристалічна підкладина MgO забезпечує формування монокристалічної плівки $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Co}_2\text{Sn}_{12}$ на її поверхні в аустенітному стані. Перехід в мартенситний стан за рахунок умови збереження поверхні є можливим лише при двійникуванні. Оскільки величина обміну в таких сполуках суттєво залежить від відстані між магнітними атомами, то можлива ситуація, коли в середині двійника ми маємо феромагнітний обмін, а на границі – антиферомагнітний. Суттєвим є також те, що двійникова границя є практично ідеальною площиною, і обмін вздовж границі буде однорідним.

Ширина двійників в епітаксiальних плівках сплавів Гейслера зазвичай становить декілька десятків нанометрів, що є співрозмірним з довжиною обмінної кореляції. Тобто всі двійники є обмінно зв'язаними між собою. Доказом того є те, що кутова залежність резонансних полів в площині плівки є характерною для плівок з сильною двовісною анізотропією. Якби не було сильного обмінного зв'язку, ми б повинні були спостерігати кутові залежності з 180° періодом, які характерні для мартенситу з одновісною анізотропією (див. [7]).

2. Теоретична модель

Нехай плівка мартенситу складається з рівної кількості однакових феромагнітних областей (двійників), зв'язаних на двійникових границях антиферомагнітним обміном. Для простоти розгляду будемо нехту-

вати магнітокристалічну анізотропію. Тоді вільні енергії зручно виразити двома компонентами як

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{1}{2} \beta M_{1z}^2 - \mathbf{M}_1 \mathbf{H} + \delta \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2, \\ F_2 &= \frac{1}{2} \beta M_{2z}^2 - \mathbf{M}_2 \mathbf{H} + \delta \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2, \end{aligned} \quad (1)$$

де другі доданки – Зеєманівські енергії компонент двійників з векторами намагніченостей $\mathbf{M}_1$ і $\mathbf{M}_2$, останні доданки виражають енергію одної компоненти двійника в обмінному полі, перші доданки – сумарна енергія розмагнічуючого поля та поля одновісної анізотропії, перпендикулярної до площини плівки. Двійникові компоненти вважаються фізично еквівалентними, і тому $|\mathbf{M}_1| = |\mathbf{M}_2| \equiv M(T)$. Температурна залежність намагніченості мартенситної плівки описується стандартним рівнянням

$$M(T) = M(0) \text{th}[T_C M(T)/TM(0)] \quad (2)$$

Антипаралельна орієнтація вектора намагніченості зменшує вільну енергію плівки, якщо $\delta > 0$. Внутрішнє двійникування знижує кристалографічну анізотропію плівки майже до нуля. Таким чином, магнітостатичне поле плівки орієнтує вектори намагніченостей в площині плівки. В цьому випадку $\beta \approx 4\pi > 0$.

Нехай магнітне поле направлено перпендикулярно до площини плівки (вздовж осі z), а вісь y у вибраному таким чином, щоб проєкції намагніченостей на площину плівки були паралельними y . Таким чином:

$$\begin{aligned} \bar{M}_{1x} &= \bar{M}_{2x} = 0, \\ \bar{M}_{1y} &= -\bar{M}_{2y} = M(T) \sin \theta(H, T), \\ \bar{M}_{1z} &= \bar{M}_{2z} = M(T) \cos \theta(H, T), \end{aligned} \quad (3)$$

де θ – кут між статичною намагніченістю та нормаллю до площини плівки.

Умовою для знаходження рівноважних кутів є $\partial F / \partial \theta = 0$. Звідки отримуємо

$$\cos \theta(H, T) = \begin{cases} H/H_{A-F}(T) & \text{if } H < H_{A-F}, \\ 1 & \text{other.} \end{cases} \quad (4)$$

де $H_{A-F}(T) = H_A(T) + 2H_E(T)$ – поле спінфлону, $H_A(T) = \beta M(T)$ – поле анізотропії, $H_E(T) = \delta M(T)$ – обмінне поле.

Як відомо, динамічна поведінка намагніченостей описується рівнянням Ландау-Ліфшиця:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d\mathbf{M}_1}{dt} &= \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{M}_1} \times \mathbf{M}_1, \\ \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d\mathbf{M}_2}{dt} &= \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{M}_2} \times \mathbf{M}_2, \end{aligned} \quad (5)$$

де $\frac{\partial F_i}{\partial \mathbf{M}_i}$ – ефективне поле, $i = 1, 2$ – номер підґратки (двійника).

Шукаючи такі розв'язки, у яких z -компонента намагніченості не залежить від часу, тобто $m_z = 0$ (така ситуація реалізується для синфазних коливань намагніченостей підґраток), отримуємо:

$$\omega_l = \gamma [H - (H_A + 2H_E) \cos \theta] \quad (6)$$

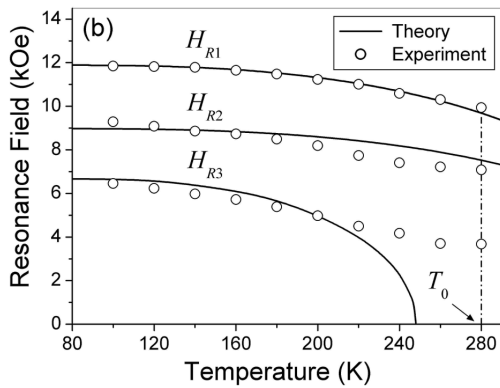


Рис. 4. Теоретичні та експериментальні залежності резонансних полів від температури. T_0 – температура початку оберненого мартенситного перетворення.

За умови $H < H_A + 2H_E$ частота обертається на 0. В іншому випадку:

$$\omega_l = \gamma(H - H_A - 2H_E) \quad (7)$$

Для антифазних коливань розв'язок системи набуває вигляду:

$$\left(\frac{\omega_m}{\gamma}\right)^2 = (H - H_A - 2H_E)^2 + 2H_A H_E \sin^2 \theta \quad (8)$$

За умови $H \geq H_A + 2H_E$, коли реалізується феромагнітний стан двійникового мартенситу, маємо:

$$\frac{\omega_{fm}}{\gamma} = H - H_A \quad (9)$$

що співпадає з частотою феромагнітного резонансу. В іншому випадку розв'язок приймає вигляд:

$$\frac{\omega_{fm}}{\gamma} = \frac{[2H_A H_E ((H_A + 2H_E)^2 + 2H_A H_E - H^2)]^{\frac{1}{2}}}{H_A + 2H_E} \quad (10)$$

2.1. Аналіз отриманих результатів

Константа магнітної анізотропії ($\beta = 11, 2$) була визначена з рівняння 9, шляхом апроксимації в температурному діапазоні 100 – 200 K.

Константа обміну $\delta = 2, 92$ і характерне поле обміну $H_E(T)$ були визначені з рівняння 7 за допомогою апроксимації експериментальних точок кривою $H_{R1}(T)$. З рис. 4 видно, що в межах 100- 220 K експериментальні данні досить добре корелюють з теоретичними залежностями. Розбіжності між ними в діапазоні 220-280 K можуть бути викликані слабкою залежністю ω_m від магнітного поля при його низьких значеннях: на графіку присутні майже плоскі фрагменти експериментальної залежності, коли $H < 2kOe$.

Висновки

Проведено експериментальне дослідження спектрів феромагнітного резонансу та магнітних властивостей епітаксialних плівок $NiMnCoSn$, осаджених на підкладці MgO (001) в діапазоні температур від 100 K до 400 K.

Було показано, що в цих матеріалах спостерігається мартенситне перетворення поблизу кімнатної температури. Аналіз магнітних даних показав наявність антиферомагнітної фази в мартенситному стані. Особливістю спектру феромагнітного резонансу в цих плівках є наявність трьох резонансних ліній, суттєво рознесених по полю.

Аналіз структурних, магнітних та магніторезонансних властивостей не дозволяє пояснити їх появу за рахунок утворення трьох фаз з різними магнітними властивостями.

Однак, із літератури відомо, що за рахунок сильної конкуренції антиферомагнітного та феромагнітного обміну в таких системах, сумарна магнітна взаємодія суттєво залежить від відстані між магнітними іонами та їх взаємним розташуванням. Було зроблене припущення, що у мартенситному стані, який супроводжується утворенням двійникової структури, магнітний обмін всередині двійників має феромагнітний характер, а на двійникових границях антиферомагнітний.

Теоретичний аналіз в межах запропонованої моделі дозволив кількісно описати температурну поведінку резонансних полів у мартенситній фазі. Експериментальні данні добре описуються при наступних параметрах $M_0 = 500$ емо/см³, $\delta = 2, 92$ та $\beta = 11, 2$. Слід зауважити, що розглянутий випадок є якісно подібним до того, що спостерігався раніше у так званих «синтетичних антиферомагнетиках» - багатшарових плівках, що складаються з феромагнітних шарів, зв'язаних антиферомагнітно через немагнітні пропарки.

Перелік використаних джерел

1. P. J. Webster K. R. A. Ziebeck S. L. Town M. S. Peak // Phil. Mag. B. — 1984. — no. 49. — P. 295.
2. K. Ullakko J. K. Huang C. Kantner R. C. O'Handley V. V. Kokorin // Appl. Phys. Lett. — 1996. — Vol. 69. — P. 1966.
3. B.F. Yu Q. Gao B. Zhang et al. Review on research of room temperature magnetic refrigeration // Int. Journal of Refrigeration. — 2003. — Vol. 26. — P. 622–636.
4. M. Acet E.F. Wassermann. Magnetic Interactions in Ni-Mn-Based Magnetic Shape-Memory Heusler Alloys // Advanced Engineering Materials. — 2012. — Vol. 14, no. 8. — P. 523–529.
5. I.R. Aseguinolaza V. Golub J.M. Barandiarán M. Ohtsuka P. Müllner O.Y. Salyuk V.A. Chernenko. Martensitic transformation and magnetic anisotropy in Ni-Mn-Ga/NaCl(001) thin films probed by ferromagnetic resonance // Appl. Phys. Lett. — 2013. — Vol. 102, no. 182401. — P. 3.
6. G.T. Rado H. Suhl. Foner S. Antiferromagnetic and Ferri-magnetic Resonance / S. Foner. in “Magnetism”. — New York, London : Academic Press, 1963. — Vol. 1.
7. V. A. Chernenko V. A. Lvov V. Golub I. R. Aseguinolaza J. M. Barandiarán. Magnetic anisotropy of mesoscale-twinned Ni-Mn-Ga thin films // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 84, no. 054450.