

05,11

Магнитооптическая спектроскопия мартенситного перехода в сплавах Гейслера $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$

© Е.А. Ганьшина¹, А.И. Новиков¹, Г.С. Зыков¹, Д.Е. Меттус¹, А.П. Казаков¹, Р. Кайнума², В.В. Ховайло³, В.Н. Прудников¹, А.Б. Грановский¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai, Japan

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

E-mail: eagan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 марта 2013 г.)

При температуре 50–320 К в геометрии экваториального эффекта Керра исследованы магнитооптические спектры поликристаллических образцов сплава Гейслера $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$, испытывающего мартенситное превращение из высокотемпературной парамагнитной аустенитной фазы в ферромагнитную мартенситную фазу. На основе сравнения магнитооптических спектров и данных магнитных измерений показано, что мартенситный переход на поверхности образца и в его объеме происходит в одном и том же температурном интервале. Выявлено возникновение магнитной анизотропии в мартенситной фазе при образовании многодоменных крупных включений мартенсита в аустенит. Спектральная форма магнитооптического сигнала $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ существенно отличается от магнитооптического спектра, измеренного для Ni–Mn–Ga.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 12-02-00095а, 12-02-31297мол_а), Министерства науки и образования России (проект № 11.519.11.1004) и Общества содействия науке Японии.

Сплавы Гейслера обладают комплексом необычных и практически важных свойств, таких как сочетание фазовых переходов первого и второго рода, метамагнетизм, эффект памяти формы и гигантские деформации, магнитокалорический эффект, полуметаллическое поведение, наличие обменной анизотропии и др., что делает их чрезвычайно важными модельными объектами физики конденсированного состояния и перспективными для практического использования многофункциональными материалами [1]. Среди испытываемых мартенситное превращение сплавов Гейслера наиболее подробно изучены сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{15}$ и близкие им по составу [2,3], в то время как исследование сплавов, содержащих Fe вместо Ni, находится в начальной стадии. Недавно было показано, что сплавы Fe–Mn–Ga близкого к стехиометрическому составу, например $\text{Fe}_{43}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{29}$, характеризуются при понижении температуры мартенситным переходом из высокотемпературной парамагнитной фазы кубической симметрии $L2_1$ (аустенит) в ферромагнитную фазу тетрагональной симметрии $L1_0$ (мартенсит), причем с весьма широким (до 70 К) температурным гистерезисом при прямом и обратном мартенситном превращении и значительным изменением объема $\Delta V \approx 0.7–1.35\%$ [4,5]. Исследования магнитных и магнитотранспортных свойств поликристаллических образцов сплава состава $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ привели к аналогичным результатам относительно мартенситного превращения и выявили необычное поведение нормального и аномального эффекта Холла в области мартенситного превращения и значительное увеличение коэффициента

аномального эффекта Холла в аустенитной фазе [6]. В настоящей работе предпринята попытка исследования магнитных свойств сплава $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ в мартенситной и аустенитной фазах магнитооптическими (МО) методами. Это исследование не только подтвердило, что основные закономерности и параметры мартенситного превращения на поверхности и в объеме сплава аналогичны, но и свидетельствует о значительном изменении магнитной анизотропии при увеличении доли мартенситной фазы.

Детали приготовления образцов $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$, их структурной аттестации, методики измерения намагниченности в слабых и сильных полях приведены в [6]. Измерение петель гистерезиса и температурных зависимостей намагниченности при нагреве и охлаждении в температурном интервале 77–400 К выполнено на вибрационном магнитометре LakeShore в полях до 10 кОе. МО-спектры измерялись динамическим методом в геометрии экваториального эффекта Керра (ЭЭК) в спектральном диапазоне 0.5–4.5 eV в магнитных полях до 3.0 кОе при 50–320 К и угле падения света 68° . Механическая полировка поверхности образцов для МО-измерений осуществлялась на шлифовально-полировальном станке Buehler Vector + Beta.

На рис. 1 приведены полевые зависимости намагниченности, измеренные после нескольких циклов нагрева до 400 К и охлаждения до 80 К, на вставке показаны температурные зависимости намагниченности в поле 5.0 кОе. Мартенситное превращение осуществляется в интервале 80–320 К. При охлаждении мартенситный переход начинается в окрестности 320 К, но резкое

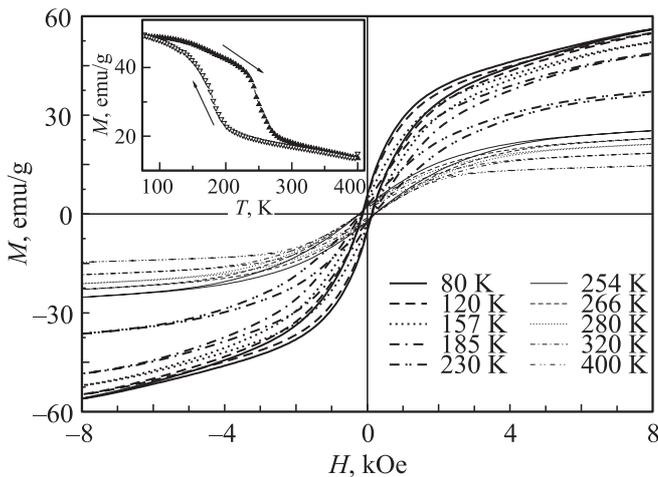


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности (петли гистерезиса) $M(H)$ поликристалла $Fe_{48}Mn_{24}Ga_{28}$ при температурах 80–400 К. На вставке — температурные зависимости намагниченности $M(T)$ в поле 5.0 кОе.

изменение намагниченности происходит в окрестности $T_M \approx 200$ К. При нагреве резкое уменьшение намагниченности начинается при $T_A \approx 240$ К. В области температурного гистерезиса сосуществуют аустенитная и мартенситная фазы. Согласно [4–6], аустенитная фаза ферромагнитна при низких температурах и характеризуется температурой Кюри $T_M \approx 150$ –160 К, но при магнитных измерениях в сильных полях изменение намагниченности при 150–160 К не наблюдается, так как при этих температурах доля аустенитной фазы мала и намагниченность мартенсита много больше, чем намагниченность аустенита.

Результаты МО-измерений представлены на рис. 2–4. Прежде всего следует отметить, что МО-отклик уверенно наблюдается при всех исследованных температурах, что указывает на ферромагнитный характер поверхностного слоя как при 50 К, так и при 300 К. Кроме того, мы не выявили анизотропию МО-сигнала при изменении ориентации поля в плоскости поверхности. Это свидетельствует о том, что включения мартенсита в аустените (или, наоборот, аустенита в мартенсите) не имеют преимущественной ориентации, а распределены достаточно хаотично. На рис. 2, *a* показаны полевые зависимости параметра ЭЭК $\delta(H)$ при фиксированной длине волны света ($E = 2.81$ эВ), отражающие полевую зависимость намагниченности поверхностного слоя при температурах 130 и 300 К. Сравнение с начальными кривыми петель гистерезиса при тех же температурах и полях, показанными на вставке к рис. 1, приводит к следующим выводам. Полевые зависимости параметра ЭЭК и намагниченности не идентичны, что может быть связано с различной микромагнитной структурой поверхности и объема. При 300 К в сильных полях МО-сигнал и намагниченность практически насыщаются в поле 3.0 кОе. МО-отклик при 300 К связан с малыми

ферромагнитными включениями мартенсита с размером, близким к однодоменному. Для таких частиц поле насыщения H_s порядка поля размагничивания сферических частиц, т. е. $H_s \approx \frac{4\pi}{3} M_s$. Поскольку намагниченность насыщения мартенсита M_s порядка 50 Г (рис. 1), очевидно, что резкое увеличение МО-сигнала в полях до 0.25 кОе (рис. 2, *a*) связано с намагничиванием по полю однодоменных частиц мартенсита, а затем в больших полях намагничиваются и более крупные включения мартенсита, так что в поле 3.0 кОе практически намагничиваются все мартенситные включения. Однако при 130 К ни намагниченность, ни сигнал ЭЭК не насыщаются в поле 3.0 кОе (рис. 1 и 2, *a*). Таким образом, ни объем образца, ни его поверхностный слой не намагничиваются в поле 3.0 кОе при значительном содержании мартенсита, так как МО-сигнал почти линейно возрастает (вплоть до 3.0 кОе). Следовательно, полученные магнитные и МО-данные указывают на возникновение достаточно сильной магнитной анизотропии при образовании круп-

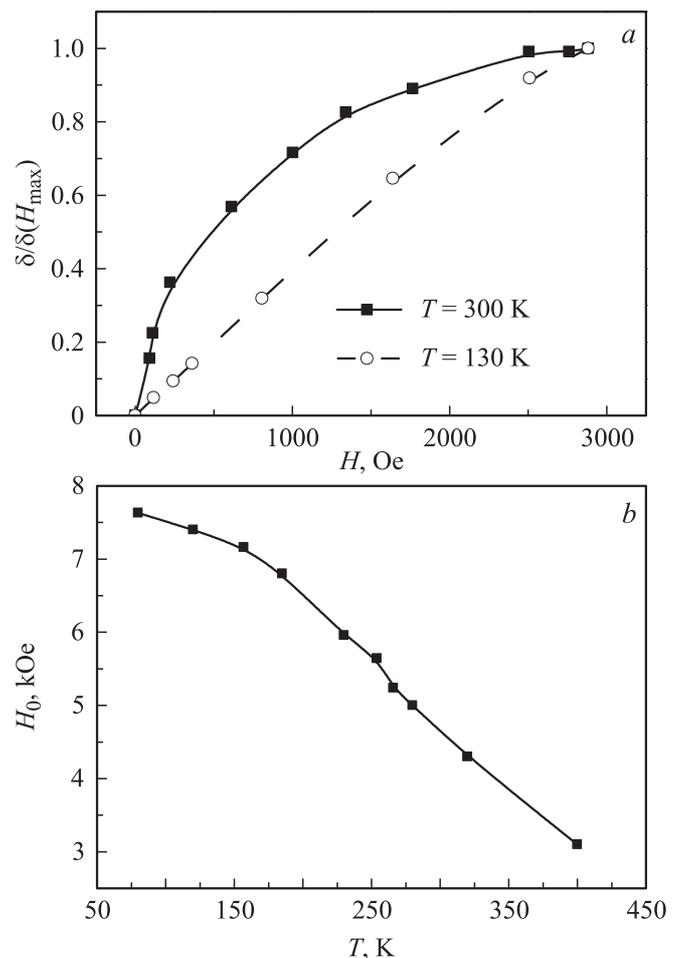


Рис. 2. *a*) Полевые зависимости величины ЭЭК $\delta(H)$ поликристалла $Fe_{48}Mn_{24}Ga_{28}$ при температурах 130 и 300 К ($E = 2.81$ эВ). *b*) Температурная зависимость поля смыкания петель гистерезиса $H_0(T)$, полученная на основе анализа зависимостей $M(H)$ (рис. 1).

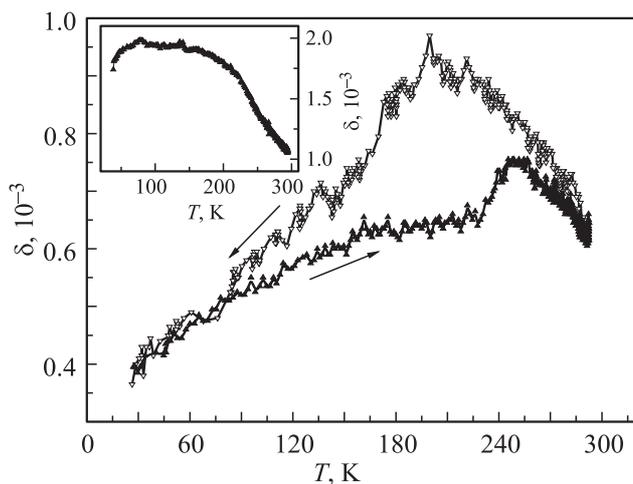


Рис. 3. Температурные зависимости величины ЭЭК $\delta(T)$ поликристалла $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ при охлаждении и нагревании образца в поле 600 Ое ($E = 2.81 \text{ eV}$). На вставке — температурная зависимость величины ЭЭК $\delta(T)$ в поле 2.8 кОе ($E = 2.81 \text{ eV}$); гистерезис отсутствует.

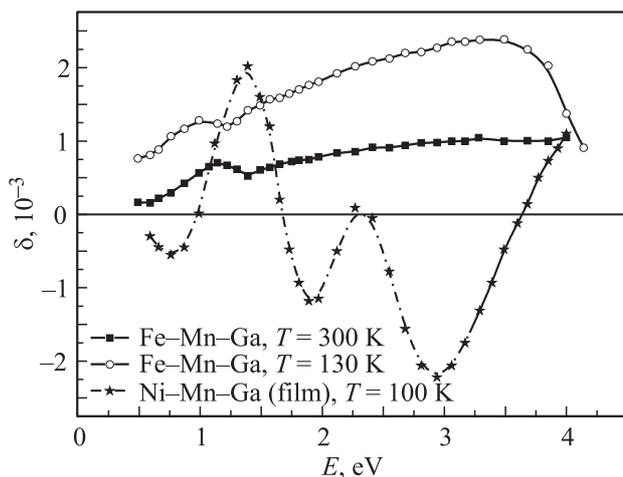


Рис. 4. Спектральные зависимости величины ЭЭК $\delta(E)$ поликристалла $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ при температурах 130 и 300 К в сравнении со спектром тонкой пленки Ni-Mn-Ga (при $T = 100 \text{ K}$).

ных включений мартенситной фазы. Эта анизотропия может быть связана либо с двойникованием, либо с возможными антиферромагнитными корреляциями за счет наличия Mn, либо, наконец, с кристаллографической анизотропией и может различаться на поверхности и в объеме образца. Для подтверждения данного сценария на рис. 2, *b* показана определенная по данным рис. 1 температурная зависимость поля смыкания петель гистерезиса H_0 , которое характеризует температурную зависимость поля магнитной анизотропии.

Рассмотрим теперь температурные зависимости ЭЭК сигнала $\delta(T)$ при нагреве и охлаждении образцов, показанные на рис. 3. Так же как на температурных кривых намагниченности, на кривых $\delta(T)$, измеренных в слабых

полях ($H \approx 600 \text{ Oe}$), наблюдается гистерезис ЭЭК в области мартенситного перехода, но ход температурных кривых ЭЭК противоположен ходу кривых намагниченности (ЭЭК больше при охлаждении), этот температурный гистерезис ЭЭК практически полностью подавляется в полях 2.8 кОе (см. вставку к рис. 3). Причина такого на первый взгляд неожиданного поведения сигнала ЭЭК связана с тем, что хотя МО-отклик и пропорционален намагниченности, но в магнитно-неоднородных средах он может иметь более сложную зависимость от температуры, чем намагниченность. В ферромагнитных композитах, состоящих из ферромагнитных включений в диэлектрической или полупроводниковой матрице, намагниченность пропорциональна объему ферромагнитной фазы, т.е. ее концентрации, тогда как ЭЭК определяется тремя факторами: величиной компоненты намагниченности в плоскости пленки в данном поле (а следовательно, и магнитной анизотропией), оптическими свойствами, микроструктурой распределения и формой ферромагнитных включений [7–10]. Именно поэтому МО-отклик в таких композитах имеет немонотонную зависимость от концентрации ферромагнитной фазы с максимумом для составов вблизи порога перколяции [10]. В исследуемом сплаве Fe–Mn–Ga, который можно рассматривать как композит, при 300 К ферромагнитные включения мартенсита изолированы друг от друга, их мало и большая их часть намагничивается в поле 600 Ое (рис. 2, *a*). С понижением температуры в диапазоне 300–200 К количество включений мартенсита практически линейно увеличивается (см. данные по намагниченности, рис. 1), но пока они не сливаются в крупные частицы и поэтому намагничиваются в слабом поле. В силу такой структуры сигнал ЭЭК и намагниченность растут практически синхронно с концентрацией мартенсита вплоть до $T_M \approx 200 \text{ K}$. В окрестности этой температуры, соответствующей порогу перколяции (по данным намагниченности и сопротивления [6]), МО-отклик достигает максимальной величины. При дальнейшем понижении температуры начинается резкий рост мартенситной фазы, сопровождающийся появлением крупных частиц с большой магнитной анизотропией, и хотя намагниченность растет, но ЭЭК падает в слабых полях за счет увеличения магнитной анизотропии и изменения микроструктуры и слабо изменяется в сильных полях. При нагреве от низких температур процесс обратный: максимум ЭЭК сигнала достигается вблизи порога перколяции ($T \approx 240 \text{ K}$), а когда система распадается на изолированные магнитные включения при $T_A \approx 260 \text{ K}$, кривые прямого и обратного хода совпадают.

Спектральные зависимости ЭЭК при двух температурах показаны на рис. 4. Спектральные профили МО-сигналов, измеренных при 300 и 130 К, почти совпадают, а отличие в амплитуде связано с существенно разной концентрацией мартенсита. Как было показано в [10], в случае композита форма МО-спектра определяется не только спектром и объемным содержанием ферромагнитной компоненты, но и оптическими свойствами матрицы,

так что небольшое отличие в измеренных спектрах, а именно размытие максимума в окрестности $E = 3.0$ eV при 300 К, не является неожиданным. Заметим также, что в спектрах, измеренных при 130 К, не идентифицируется наличие ферромагнитной аустенитной фазы, так как ее вклад в намагниченность пренебрежимо мал. В настоящее время отсутствуют расчеты электронной структуры сплавов Fe–Mn–Ga, и поэтому невозможно приписать экстремумы в спектре ЭЭЖ определенным МО-переходам. Однако отметим, что измеренный спектр для $Fe_{48}Mn_{24}Ga_{28}$ кардинально отличается от спектра для Ni–Mn–Ga [11], показанного для сравнения на рис. 4, что указывает на значительную роль Fe и Ni в формировании электронной структуры и на то, что МО-сигнал в сплавах Гейслера определяется переходами между $3d$ -зонами переходных металлов, гибридизированными с sp -зонами. Представляется важным, что в процессе мартенситного превращения, несмотря на то что концентрация, размер и форма мартенситных включений существенно изменяются, МО-спектр остается практически неизменным. Таким образом, можно констатировать, что электронная структура мартенситной фазы практически не изменяется в области температурного гистерезиса при мартенситном превращении.

Список литературы

- [1] A. Chernenko, J.M. Barandiaran. *Mater. Sci. Forum* **635** (2010).
- [2] А.Н. Васильев, А.Д. Бучельников, Д. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин. *УФН* **173**, 6, 577 (2003).
- [3] I. Dubenko, A. Kazakov, V.N. Prudnikov, A.K. Pathak, S. Stadler, A.B. Granovsky, N. Ali. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3530 (2012).
- [4] T. Omori, K. Watanabe, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Ishida. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 082 508 (2009).
- [5] T. Omori, K. Watanabe, X. Xu, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Ishida. *Scripta Mater.* **64**, 669 (2011).
- [6] V.V. Khovaylo, T. Omori, X. Xu, R. Kainuma, A.P. Kazakov, V.N. Prudnikov, E.A. Gan'shina, A.I. Novikov, D.E. Mettus, A.B. Granovsky. *Phys. Rev. B*, in press.
- [7] E. Gan'shina, A. Granovsky, V. Gushin, M. Kuzmichev, P. Podrugin, A. Kravetz, E. Shipil. *Physica A* **241**, 45 (1997).
- [8] H. Akinaga, M. Mizuguchi, T. Manado, E. Gan'shina, A. Granovsky, I. Rodin, A. Vinogradov, A. Yurasov. *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245**, 470 (2002).
- [9] E. Gan'shina, R. Kumaritova, A. Bogorodisky, M. Kuzmichov, S. Ohnuma. *J. Magn. Soc. Jpn.* **23**, 379 (1999).
- [10] Е.А. Ганьшина, М.В. Вашук, А.Н. Виноградов, А.Б. Грановский, В.С. Гуштин, П.Н. Щербак, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, Ч.О. Ким, Ч.Г. Ким. *ЖЭТФ* **125**, 5, 1172 (2004).
- [11] A. Novikov, E. Gan'shina, A. Granovsky, A. Zhukov, V. Chernenko. *Solid State Phenomena* **190**, 335 (2012).