

Квазидиамагнетизм и обменная анизотропия в сплавах Гейслера Ni–Mn–In–Co

© В.Н. Прудников¹, А.П. Казаков¹, И.С. Титов¹, Я.Н. Коварский¹, Н.С. Перов¹, А.Б. Грановский¹,
I. Dubenko², A. Pathak², N. Ali², J. Gonzales³

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

² Department of Physics, Southern Illinois University Carbondale,
Carbondale, USA

³ Faculty of Chemistry, Basque Country University,
San Sebastian, Spain

E-mail: granov@magn.ru

(Поступила в Редакцию 24 июня 2010 г.)

В сплавах Гейслера Ni₄₈Co₂Mn₃₅In₁₅ обнаружен эффект квазидиамагнетизма, заключающийся в наличии отрицательной магнитной восприимчивости, наблюдаемой в слабых магнитных полях при охлаждении образцов ниже некоторой критической температуры. Эффект связывается с сильной неравновесностью системы, обусловленной наличием магнитного, структурного беспорядков и обменной анизотропии.

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).

Сплавы Гейслера обладают комплексом необычных и практически важных свойств, таких как сочетание фазовых переходов первого и второго рода, метамгнетизм, 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 [1].

Беспорядок за счет нестехиометрии состава в сплавах Гейслера, испытывающих мартенситное превращение, может значительно изменить все их свойства или сдвинуть температурные диапазоны, где они проявляются. Это связано с тем, что, во-первых, разница в свободных энергиях различных магнитных и немагнитных фаз незначительна, во-вторых, переход от высокосимметричной аустенитной фазы к низкосимметричной мартенситной сопровождается изменением электронной структуры, зависящей от беспорядка в системе, в-третьих, беспорядок расположения ионов в узлах решетки приводит к появлению антиферромагнитного обмена и фрустрированных связей. Все эти особенности недавно были продемонстрированы при изучении сплавов Ni₅₀Mn_{50-x}In_x [2,3]. Очевидно, что дополнительный беспорядок, усиливающий все перечисленные выше эффекты, может быть достигнут легированием нестехиометрического состава магнитными или немагнитными элементами.

В настоящей работе приводятся результаты исследований магнитных свойств сплавов Ni–Mn–In–Co, в которых нами обнаружено необычное поведение при низких температурах, связанное с магнитным беспорядком в системе. Наряду с обменной анизотропией, которая

проявляется при охлаждении в магнитном поле (FC), после охлаждения без магнитного поля (ZFC) до температуры ниже критической T_K образцы становятся „диамагнитными“ в слабых полях, т.е. их магнитная восприимчивость отрицательна, а магнитный момент направлен против прикладываемого поля. Наличие отрицательной магнитной проницаемости в области слабых полей и при статических измерениях, когда заведомо нет ферромагнитного резонанса, представляет значительный интерес для физики метаматериалов. Мы связываем этот эффект квазидиамагнетизма с особым типом структурного и магнитного беспорядка в системе. Ранее в литературе сообщалось об аномальном поведении ZFC-намагниченности в неоднородных системах [4,5] и об отрицательной намагниченности в стехиометрическом составе Co₂CrAl в слабых полях [6]. В работе [6] квазидиамагнетизм в Co₂CrAl связывается с особенностями диамагнетизма Ландау в сплавах со 100% спиновой поляризацией. Наши эксперименты опровергают эту точку зрения, так как сплавы Гейслера Ni–Mn–In–Co не являются полуметаллами [1]. Отметим также, что измерения намагниченности в слабых полях с помощью СКВИД-магнитометра не являются достаточно надежными из-за возможности влияния индуцированных полей даже при принятии специальных мер.

Поликристаллические образцы сплавов состава Ni_{50-x}Co_xMn₃₅In₁₅ с $x = 0$ и 2.0 были изготовлены методом дуговой плавки в атмосфере аргона из высокочистых материалов (Ni — 99.9%, Mn — 99.99% и Co — 99.9%, In — 99.9995%). Затем образцы помещались в титановую фольгу и отжигались 24 h в вакууме ($\approx 10^{-4}$ mm Hg) при 850°C. Фазовый состав и кристаллическая структура образцов определялись методом

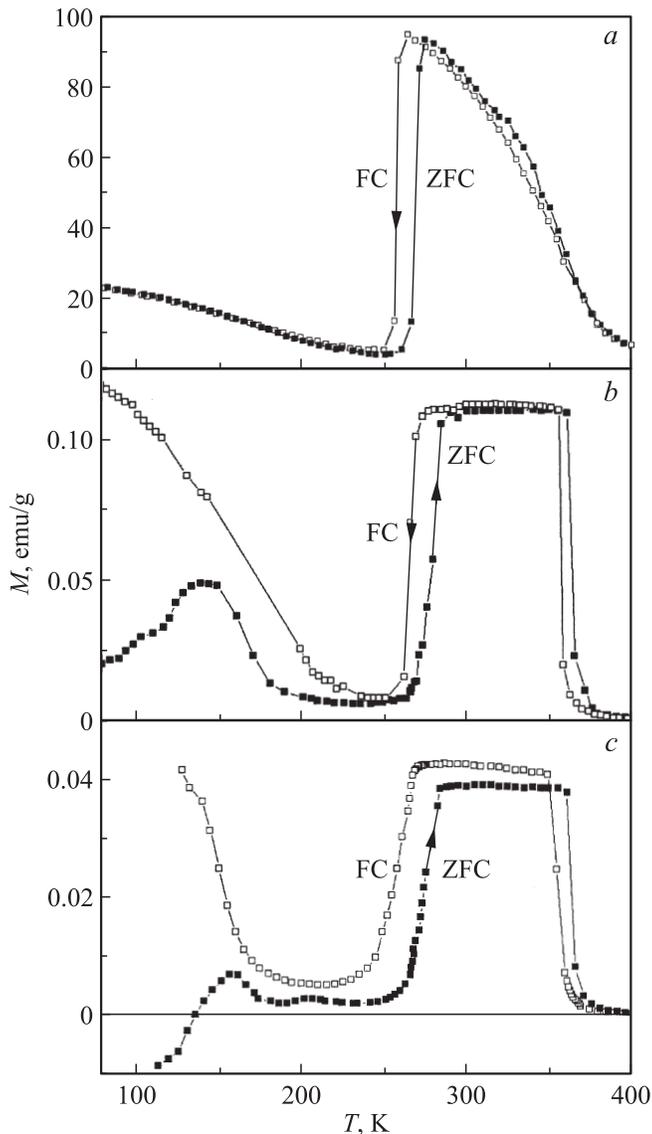


Рис. 1. Температурные зависимости FC- и ZFC-намагниченности соединения $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, полученные в магнитных полях $H = 15 \text{ kOe}$ (a), 50 Oe (b) и 20 Oe (c). Стрелками на кривых указаны направления изменения температуры.

порошковой рентгеновской дифракции, соответствующие данные приведены в работе [7]. Выбор Co в качестве легирующего элемента связан с проблемой повышения магнитного момента аустенитной фазы для увеличения магнитокалорического эффекта. Измерения намагниченности проведены с помощью вибрационного магнитометра с чувствительностью 10^{-6} emu в полях от 5 Oe до 15 kOe и с помощью СКВИД-магнитометра (Quantum Design) в полях до 50 kOe . Последовательность измерений состояла в следующем. Образцы сначала подвергались циклическому нагреву-охлаждению не менее 3 раз в диапазоне температур $400\text{--}80 \text{ K}$, затем нагревались до 400 K и при ZFC-измерениях охлаждались без приложения поля до 80 K . После охлаждения и стабилизации образца к нему прикладывали поле и проводили

измерения намагниченности при медленном повышении температуры. FC-измерения намагниченности проводились в процессе охлаждения от 400 K .

На рис. 1 представлены типичные зависимости ZFC- и FC-намагниченности, измеренные в сильных (15 kOe) и слабых (50 и 20 Oe) полях. Кривые, полученные в сильных полях, показывают, что температура Кюри высокотемпературной аустенитной фазы составляет примерно 380 K , аустенит-мартенситный переход совершается в температурном интервале около 10 K в окрестности $T_M = 250 \text{ K}$ со скачком намагниченности на 90 emu/g , а обратный переход мартенсит-аустенит — при $T_A = 260 \text{ K}$. Данные находятся в хорошем соответствии с результатами измерений в несколько меньшем поле (5 kOe) работы [7]. Как видно из рис. 1, a, при температурах меньше T_A/T_M ZFC- и FC-намагниченности совпадают, что является типичным для случая сильных полей в исследуемом температурном интервале.

Обратимся теперь к случаю слабых полей (рис. 1, b, c). Различие кривых ZFC и FC связано с наличием магнитного беспорядка и антиферромагнитного взаимодействия в системе. Об этом ясно свидетельствует обменный сдвиг петли гистерезиса FC-образцов при низких температурах (рис. 2). Как правило, наличие однонаправленной обменной анизотропии связано с существованием границ между ферро- или ферримагнитной и антиферромагнитными фазами или в спиновых стеклах при разбиении их магнитной микроструктуры на выраженные домены (суперферромагнетики). Наличие в исследуемой системе антиферромагнитного взаимодействия связано с присутствием Mn в In-позициях, но тем не менее остается неясной причина обменной анизотропии, т. е. вопрос о том, существуют ли явно выраженные антиферромагнитные области в виде кластеров и как они возникают, является открытым.

В отличие от данных рис. 1, a ZFC-намагниченность при измерениях в поле 20 Oe (рис. 1, c) становится

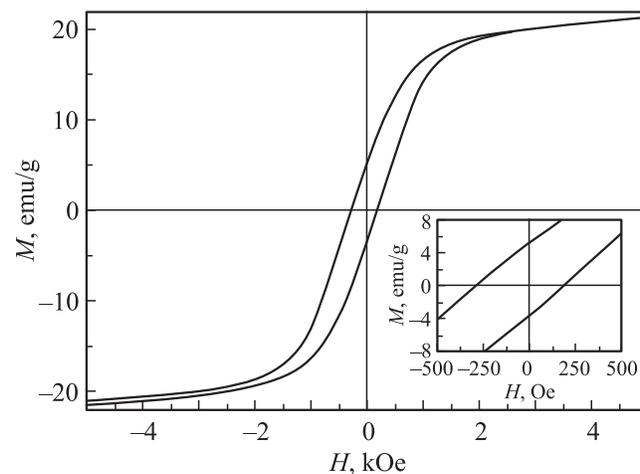


Рис. 2. Кривая намагничивания $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, полученная при температуре 80 K , после охлаждения образца в магнитном поле $H = 15 \text{ kOe}$. (FC-кривая). На вставке показана часть кривой гистерезиса в увеличенном виде.

ся отрицательной при определенной температуре и продолжает увеличиваться по модулю при понижении температуры. Это поведение исчезает в полях больше критического H_K , которое приблизительно совпадает с полем обменной анизотропии. Нам представляется, что такой необычный сценарий связан со следующим. При охлаждении ниже температуры мартенситного превращения T_M в сплаве образуется неоднородная мартенситная парамагнитная фаза в форме суперпарамагнитных частиц мартенсита и малых включений антиферромагнитных областей, формирующихся вокруг ионов марганца в Mn в In-позициях аустенитной фазы. Таким образом, можно считать, что кластеры аустенита образуют антиферромагнитные области (или являются их зародышами). В силу такой магнитной микроструктуры сплав ведет себя как парамагнетик в некоторой области температур ниже T_M . Если температура T_K , определяемая по локальному максимуму ZFC-намагниченности в окрестности 158 К (рис. 1, *c*), соответствует температуре блокировки для суперпарамагнитных частиц мартенсита, то очевидна причина уменьшения намагниченности при $T < T_K$ образцов, охлажденных без поля, что является характерным для ансамбля суперпарамагнитных частиц или спиновых стекол. Когда образец охлаждается в поле, ниже T_K в силу наличия границ раздела намагниченной ферромагнитной и антиферромагнитной фаз проявляется однонаправленная анизотропия. После охлаждения в нулевом поле и приложения слабого поля появляется выделенное направление и мартенситные области намагничиваются. Эти области создают вокруг себя поля размагничивания порядка $4\pi M_s/3$ (где M_s — намагниченность насыщения мартенситной фазы), направленные против приложенного поля. Эти довольно значительные поля в сочетании с антиферромагнитным обменом намагничивают близлежащие области аустенитной фазы (кластеры, встроенные в антиферромагнитные области), и так как магнитный момент аустенитной фазы много больше, чем мартенситной (рис. 1), результирующий магнитный момент направлен против приложенного поля. Если же эту же структуру намагничивать в достаточно сильном поле, то магнитные моменты как мартенситной, так и частично аустенитной фазы будут ориентированы в направлении магнитного поля, и квазидиамагнетизм наблюдаться не будет. Наличие антиферромагнитного обмена в таком сценарии является необходимым, так как в противном случае ZFC-намагниченность была бы положительной во всем температурном интервале. Неслучайно поэтому характерное критическое поле, ниже которого имеет место квазидиамагнетизм, по порядку величины совпадает с полем обменной анизотропии (рис. 1, *b*).

В данном сценарии мы не конкретизировали ни температуру Нееля антиферромагнитных областей, ни температуру Кюри мартенситной фазы, считая их достаточно высокими, по крайней мере выше или равными T_K . По виду кривых намагничивания нельзя исключить, что T_K меньше, но близка к температуре Кюри мартенситной фазы, как это и считалось в работах [2,3,7].

Отметим, что если T_K является температурой Кюри мартенситной фазы, то в таком случае сопротивление, измеренное в нулевом поле, должно было бы возрастать при $T > T_K$ за счет достижения полного магнитного беспорядка. Это не наблюдается; наоборот, сопротивление достигает максимального значения при температурах выше $T_K \approx 158$ К, а затем начинает медленно убывать с повышением температуры вплоть до температуры T_A , где происходит фазовый переход мартенсит–аустенит. Также мы не видим проявлений фазового перехода второго рода при T_K в поведении эффекта Холла. Данные по сопротивлению, магнитосопротивлению и эффекту Холла будут опубликованы отдельно, и они подтверждают, что T_K является температурой блокировки.

Обнаруженное явление квазидиамагнетизма является следствием неравновесного состояния системы. Поэтому можно было бы ожидать постепенного исчезновения этого явления с течением времени. Повторные измерения в течение двух месяцев не выявили принципиальных различий в поведении ZFC-намагниченности. Это означает, что, как и в спиновых стеклах, диапазон времен релаксации достаточно широк и метастабильная система находится при локальном минимуме энергии.

Список литературы

- [1] V.A. Chernenko, J.M. Barandiaran. Ferromagnetic shape memory alloys. 2nd ed. Trans. Tech. Publ. Ltd., Switzerland (2009). 210 p.
- [2] I. Dubenko, M. Khan, A.K. Pathak, B.R. Gautam, S. Stadler, N. Ali. J. Magn. Magn. Mater. **321**, 754 (2009).
- [3] I. Dubenko, A. Pathak, S. Stadler, N. Ali, Ya. Kovarskii, V.N. Prudnikov, N.S. Perov, A.B. Granovsky. Phys. Rev. B **80**, 092408 (2009).
- [4] H. Glaus, B.W. Veal. Phys. Rev. B **56**, 872 (1997).
- [5] J. Yang, Y.P. Lee, B.W. Lee. Appl. Phys. Lett. **91**, 052502 (2007).
- [6] K.W. Kim, J.Y. Rhee, Y.V. Kudryavtsev, Y.H. Hyun, T.W. Eom, Y.P. Lee. ArXiv: 0906.0824v1 (cond-mat.str-el).
- [7] A.K. Pathak, I. Dubenko, C. Pueblo, S. Stadler, N. Ali. Appl. Phys. Lett. **96**, 172503 (2010).