

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

© В.Н. Прудников<sup>1</sup>, А.П. Казаков<sup>1</sup>, И.С. Титов<sup>1</sup>, Я.Н. Коварский<sup>1</sup>, Н.С. Перов<sup>1</sup>, А.Б. Грановский<sup>1</sup>,  
I. Dubenko<sup>2</sup>, A. Pathak<sup>2</sup>, N. Ali<sup>2</sup>, J. Gonzales<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Department of Physics, Southern Illinois University Carbondale,  
Carbondale, USA

<sup>3</sup> Faculty of Chemistry, Basque Country University,  
San Sebastian, Spain

E-mail: granov@magn.ru

(Поступила в Редакцию 24 июня 2010 г.)

В сплавах Гейслера  $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  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).

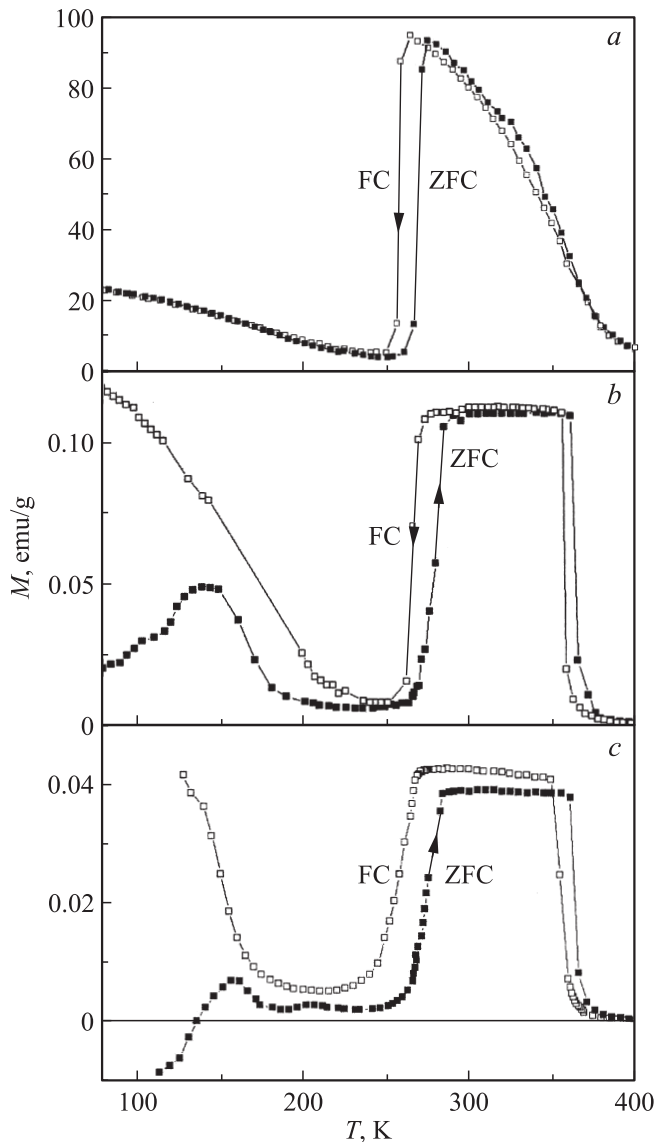
Сплавы Гейслера обладают комплексом необычных и практически важных свойств, таких как сочетание фазовых переходов первого и второго рода, метамагнетизм, эффект памяти формы и гигантские деформации, магнитокалорический эффект, полуметаллическое поведение, наличие обменной анизотропии и др., что делает их чрезвычайно важными модельными объектами физики конденсированного состояния [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  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  [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  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  в слабых полях [6]. В работе [6] квазидиамагнетизм в  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  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  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  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),  $50 \text{ Oe}$  (b) и  $20 \text{ Oe}$  (c). Стрелками на кривых указаны направления изменения температуры.

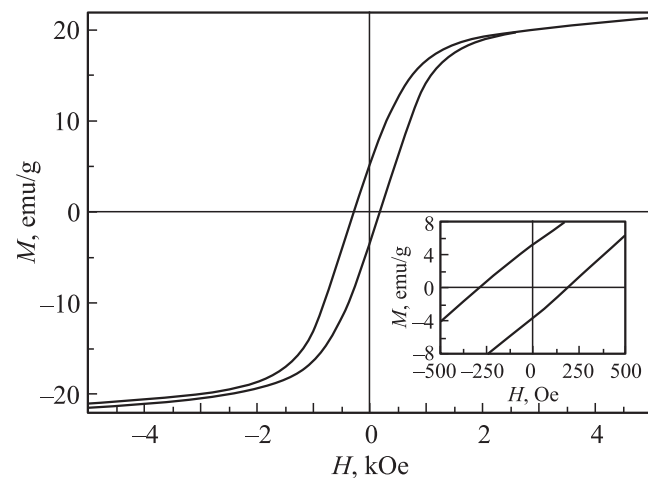
порошковой рентгеновской дифракции, соответствующие данные приведены в работе [7]. Выбор Co в качестве легирующего элемента связан с проблемой повышения магнитного момента аустенитной фазы для увеличения магнитокалорического эффекта. Измерения намагниченности проведены с помощью вибрационного магнитометра с чувствительностью  $10^{-6} \text{ emu}$  в полях от  $5 \text{ Oe}$  до  $15 \text{ kOe}$  и с помощью СКВИД-магнитометра (Quantum Design) в полях до  $50 \text{ kOe}$ . 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  $400 \text{ K}$  и при ZFC-измерениях охлаждались без приложения поля до  $80 \text{ K}$ . 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  $400 \text{ K}$ .

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



**Рис. 2.** Кривая намагничивания  $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ , полученная при температуре  $80 \text{ K}$ , 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. 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).