

PACS numbers: 68.35.Rh, 72.15.Jf, 73.50.Jt, 73.50.Lw, 73.61.At, 81.30.Kf, 81.40.Rs

Влияние отжига на электрические и магнитные свойства плёнок Ni_2MnGa

Н. Н. Крупа, Ю. Б. Скирта

*Институт магнетизма НАН и МОН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36^а,
03142 Киев, Украина*

Приведены результаты влияния отжига плёнок Ni_2MnGa на их структуру, проводимость и магнитные свойства. Описана методика эксперимента измерения сопротивления, магнитной проницаемости и термо-эдс плёнок. Показано, что при отжиге плёнки из аморфных становятся ферромагнитными и поликристаллическими.

Наведено результати впливу відпалу плівок Ni_2MnGa на їх структуру, провідність та магнітні властивості. Описано методику експерименту з міряння опору, магнітної проникності та термо-ерс плівок. Показано, що при відпалі плівки з аморфних стають феромагнітними і полікристалічними.

The results of influence of annealing of the Ni_2MnGa films on their structure, conductivity, and magnetic properties are presented. A technique for experimental measurement of electrical resistance, magnetic permeability and thermopower of films is described. As shown, after the annealing, amorphous films are ferromagnetic and polycrystalline.

Ключевые слова: сплав Гейслера, проводимость, магнитная проницаемость, термо-эдс, мартенситный переход.

(Получено 20 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнитный сплав Гейслера Ni_2MnGa является одним из наиболее исследуемых материалов. Это обусловлено тем, что в нем наблюдается термоупругий мартенситный переход и эффект памяти формы, параметры которого можно изменять с помощью внешнего магнитного поля. В этом сплаве впервые была зарегистрирована

на высокая деформация в магнитном поле, достигающая 10% [1, 2]. Влияние магнитного поля на мартенситный переход в ферромагнитных сплавах Гейслера обусловлено магнитоупругим взаимодействием, при котором между собой взаимодействуют структурные и ферромагнитные домены [3]. При переходе Ni_2MnGa из аустенитного состояния в мартенситное кристаллическая решётка изменяется из ОЦК в ГЦК. При этом изменяются многие физические характеристики, в том числе электропроводность и магнитная проницаемость. Температура мартенситного перехода [3] в чистом монокристаллическом Ni_2MnGa около 200 К, при нестехиометрических составах она может меняться от 4,2 К до 626 К. Превращение из аустенита в мартенсит характеризуется температурой M_s начала, когда образуются первые зародыши мартенсита, и M_f конца, когда переход полностью завершился. Для обратного превращения определяются температуры A_s и A_f соответственно. Для большинства составов температура Кюри выше A_f , поэтому ферромагнитными являются оба состояния — мартенситное и аустенитное. Когда температура Кюри близка к температуре мартенситного перехода, переход называется магнитоупругим, влияние поля в этом случае будет максимальным [2]. Основные особенности мартенситного перехода в Ni_2MnGa исследованы в монокристаллических и поликристаллических массивных образцах. Целью данной работы было изучить влияние отжига на их электрические и магнитные свойства тонких плёнок Ni_2MnGa .

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе исследовались плёнки, полученные методом магнетронного распыления сплавных мишеней $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ и $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ в атмосфере аргона. Плёнки толщиной 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 1 и 5 мкм напылялись на стеклянные и поликристаллические подложки из Al_2O_3 . Толщина плёнок контролировалась в процессе напыления. Полученные после напыления плёнки были немагнитными, и мартенситный переход в них не наблюдался. По данным рентгенографического анализа [4] неотожжённые плёнки представляют собой твёрдый раствор замещения на основе ГЦК-решётки Ni с периодом $h = 0,3620$ нм. Средний размер частиц на подложке из Al_2O_3 составляет около 10 нм, плёнки на стеклянных подложках были ещё более субдисперсными. Для получения в плёнках мартенситного перехода они отжигались в вакууме на протяжении двух часов при температуре 873 К (стеклянная подложка) и 1273 К (подложка из Al_2O_3). После отжига размер кристаллических частиц увеличивался на стеклянных подложках до 30 нм и до нескольких микрон на

подложках из Al₂O₃. На подложках из Al₂O₃ величина отдельных кристаллитов в отожжённых плёнках растёт с ростом толщины плёнки. После отжига все плёнки становятся ферромагнетиками. При толщине 0,1 мкм отожжённые плёнки на подложке Al₂O₃ непроводящие, все более толстые плёнки — проводящие.

Измерения зависимости сопротивления плёнок от температуры выполнялись четырёхзондовым методом. Относительная магнитная проницаемость измерялась при помощи LC-генератора, в катушку индуктивности которого помещён исследуемый образец. При исследовании сопротивления образец охлаждался парами азота и нагревался при помощи электрического нагревателя. Для определения относительной магнитной проницаемости катушка индуктивности помещалась в ёмкость с глицерином, который нагревался от комнатной температуры до 400 К. Большая теплоёмкость глицерина и высокая температура кипения позволяют медленно менять температуру образца. Для измерения термо-эдс была собрана установка, состоящая из держателя плёночного образца и двух прижимных свинцовых контактов. Температура холодного контакта поддерживалась около 273 К при помощи элемента Пельтье и радиатора, помещённого в воду с тающим льдом. Второй контакт медленно нагревался до температуры 400 К электрическим нагревателем, запитанным от стабилизированного источника питания Б5-47. Скорость нагрева регулировалась программно, с использованием интерфейса автоматического управления блока питания. Температура обоих контактов измерялась при помощи терморезисторов, строилась зависимость термо-эдс от разности температур горячего и холодного контактов. В качестве АЦП использовался модуль I-7018 фирмы ICP-DAS, для измерения частоты — частотомер DDS-3005 USB фирмы Nantek; оба — управляемые разработанной нами программой.

На рисунке 1 представлены характерные зависимости сопротивления от температуры для отожжённых и неотожжённых плёнок.

Зависимость сопротивления от температуры отожжённых плёнок имеет положительный температурный коэффициент, за исключением узкой области, где на температурных зависимостях появляется характерный излом, и зависимость сопротивления от температуры имеет *N*-образную форму. Такая форма кривой свидетельствует о происходящем в плёнках мартенситном переходе.

Для плёнок, отожжённых при 1273 К, глубина спадающей части характеристики зависимости сопротивления от температуры намного больше, чем для образцов с температурой отжига 873 К. Величина изменения сопротивления возрастает с толщиной. Максимальное изменение сопротивления наблюдается у плёнок толщиной 5 мкм, прошедших отжиг при температуре 1273 К. При температурах выше мартенситного перехода наблюдается изменение наклона

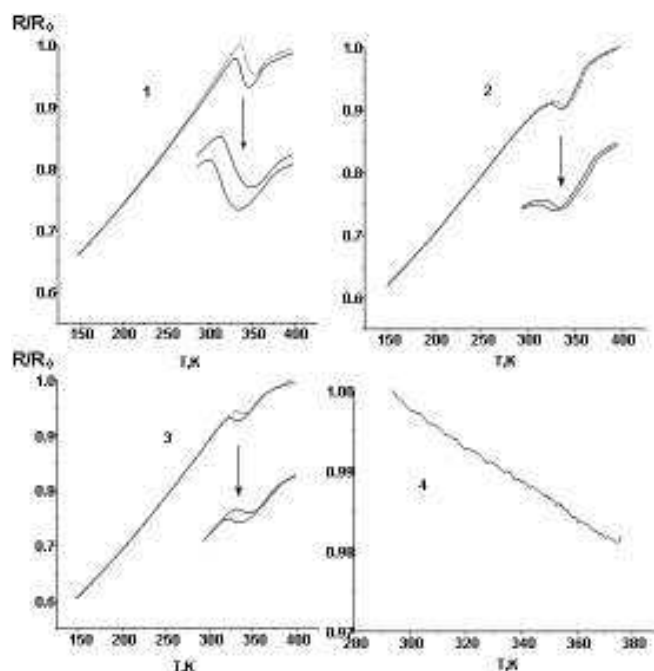


Рис. 1. Зависимость сопротивления плёнок от температуры: сплошная линия — нагрев, штриховая — охлаждение. 1 — плёнка 5 мкм $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$, подложка Al_2O_3 , отжиг при $T = 1273$ К, 2 — $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$, 5 мкм, подложка Al_2O_3 , $T = 1273$ К, 3 — $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$, 5 мкм, стеклянная подложка, $T = 873$ К, 4 — $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$, 0,4 мкм, стеклянная подложка, без отжига.

кривой $R(T)$, это соответствует точке Кюри, что подтверждается данными измерения намагниченности.

Как видно из таблицы 1, у плёнок состава $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ температуры прямого и обратного мартенситных переходов выше приблизительно на 10 К по сравнению с плёнками $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ при одинаковой толщине и подложке. Для состава $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ температура Кюри близка к температуре мартенситного перехода, его можно считать магнитоструктурным. При равных условиях температуры мартенситных переходов у плёнок на стекле меньше, чем на Al_2O_3 . Ширина прямого и обратного мартенситного переходов уменьшается при уменьшении толщины плёнки, что можно объяснить большей однородностью тонких плёнок.

Из таблицы 2 видно, что все неотожжённые плёнки имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления, который практически не зависит от состава плёнки. Абсолютная величина температурного коэффициента растёт с увеличением толщины плёнки. Это качественно совпадает с температурной зависимостью удельного сопротивления немагнитных аморфных сплавов при вы-

ТАБЛИЦА 1. Точки прямого и обратного мартенситного переходов и температура Кюри.

Состав	h , мкм	$T_{\text{отжига}}$, К	M_s , К	M_f , К	A_s , К	A_f , К	T_c , К
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5} на Al ₂ O ₃	5,0	1273	345,2	332,0	337,0	351,6	369,3
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄ на Al ₂ O ₃	5,0	1273	336,9	319,8	327,5	342,8	365,4
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄ на стекле	5,0	873	338,4	319,6	322,5	342,6	365,5
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5} на стекле	0,6	873	342,1	309,3	311,8	343,7	367,5
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄ на стекле	0,1	873	327,9	323,8	329,5	328,2	346,1
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄ на стекле	0,2	873	337,0	318,9	323,5	341,2	354,4
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5} на стекле	1,0	873	343,7	313,4	323,6	345,2	366,8
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5} на Al ₂ O ₃	0,4	1273	338,1	324,6	327,1	339,7	360,0
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5} на стекле	0,1	873	348,5	329,0	332,9	349,8	368,8
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5} на стекле	0,4	873	335,3	317,7	326,3	339,0	357,8
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄ на Al ₂ O ₃	0,2	1273	329,6	316,7	321,9	333,4	357,1

ТАБЛИЦА 2. Зависимость удельного сопротивления неотожжённых плёнок от температуры (K_t — относительный температурный коэффициент сопротивления, R_0 взято при $T = 293$ К), все плёнки на стеклянной подложке.

Состав	h , мкм	K_t , 10 ⁻⁴ /К
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5}	0,1	-2,050
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5}	0,2	-2,277
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5}	0,6	-2,284
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5}	5,0	-2,692
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄	0,4	-2,383
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄	0,6	-2,234
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄	1,0	-2,554
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄	5,0	-2,709

соких температурах [5].

По данным изменения частоты LC-генератора при нагреве и охлаждении катушки с образцом были построены зависимости относительной магнитной проницаемости от температуры (рис. 2). Частота зависит от магнитной проницаемости сердечника и от изменения линейных размеров катушки и сердечника вследствие теплового расширения. Данная методика не позволяет определить абсолютные значения магнитной проницаемости, но даёт возможность получить температуру фазовых переходов по точкам перегиба на графике. Графики зависимости имеют N -образный участок в окрестностях точки Кюри, где проницаемость меняется особенно сильно, и изменение наклона в точках мартенситного перехода, где

изменение проницаемости незначительно.

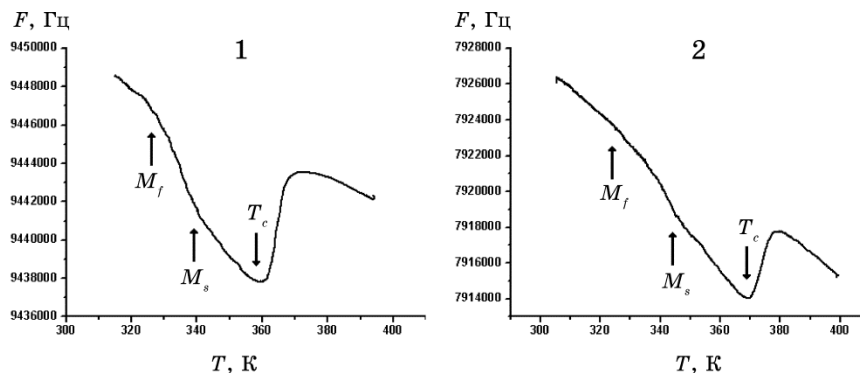


Рис. 2. Зависимость частоты генератора, в индуктивность которого помещена плёнка, от температуры при охлаждении. 1 — плёнка толщиной 5,0 мкм $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ на подложке Al_2O_3 , отжиг при $T = 1273$ К, 2 — плёнка толщиной 5,0 мкм $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ на стеклянной подложке, отжиг при $T = 873$ К. M_s — начало мартенситного перехода; M_f — конец мартенситного перехода; T_c — точка Кюри.

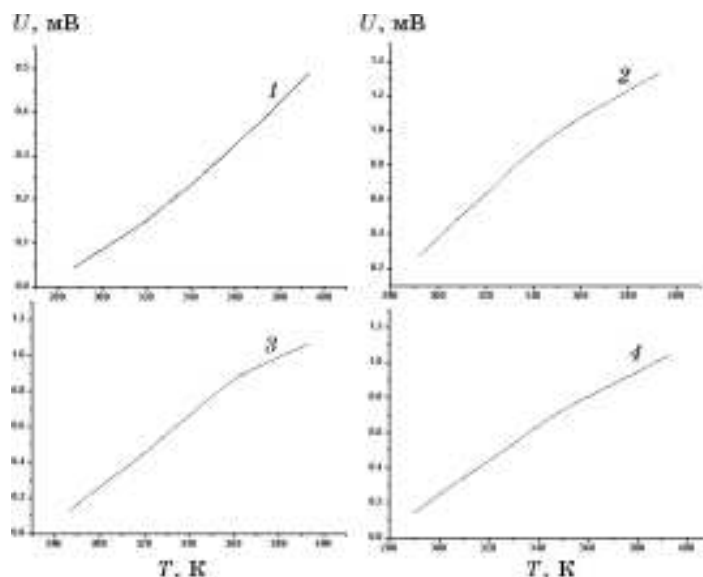


Рис. 3. Зависимость термо-эдс плёнок от температуры (холодный контакт находится при $T = 273,15$ К). 1 — плёнка 0,6 мкм $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ на стеклянной подложке без отжига; 2 — 0,4 мкм $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ на стеклянной подложке, отжиг при $T = 873$ К; 3 — 5,0 мкм $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ на подложке Al_2O_3 , отжиг при $T = 1273$ К; 4 — 5,0 мкм $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ на подложке Al_2O_3 , отжиг при $T = 1273$ К.

Сравнение данных сопротивления и магнитной проницаемости служит дополнительным подтверждением существования мартенситного перехода в отожжённых плёнках.

На следующем рисунке показаны характерные зависимости термо-эдс для отожжённых и неотожжённых плёнок.

Как видно из рисунка 3, коэффициент термо-эдс для отожжённых плёнок почти в два раза больше, чем для неотожжённых. Термо-эдс для отожжённых плёнок имеет перегиб в точке Кюри, участки выше и ниже этой точки практически линейны, наклон верхнего участка меньше, чем нижнего, для каждого участка зависимость хорошо аппроксимируется формулой:

$$\Delta U = A\Delta T. \quad (1)$$

Зависимость термо-эдс для неотожжённых плёнок близка к квадратичной:

$$\Delta U = B_1\Delta T + B_2(\Delta T)^2. \quad (2)$$

Результаты измерений приведены в таблицах 3 и 4.

Для отожжённых плёнок было качественно проверено влияние постоянного магнитного поля на термо-эдс; для этого плёнка во время нагрева была помещена в поле постоянного магнита. При

ТАБЛИЦА 3. Термо-эдс отожжённых плёнок (A_1 — нижний участок; A_2 — верхний участок).

Состав	h , мкм	$T_{\text{отжига}}$, К	A_1 , мкВ/К	A_2 , мкВ/К	$T_{\text{перегиба}}$, К
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5} на стекле	0,1	873	8,813	4,559	344,4
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5} на стекле	0,2	873	11,238	7,873	357,8
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5} на стекле	0,4	873	12,639	7,703	347,7
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5} на стекле	0,6	873	7,478	5,641	362,6
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5} на Al ₂ O ₃	5,0	1273	9,425	5,778	372,8
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄ на стекле	0,2	873	8,327	4,622	354,7
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄ на Al ₂ O ₃	0,2	1273	10,243	7,841	377,6
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄ на Al ₂ O ₃	0,4	1273	7,497	5,396	391,3
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄ на Al ₂ O ₃	5,0	1273	9,742	7,218	349,7

ТАБЛИЦА 4. Термо-эдс неотожжённых плёнок.

Состав	h , мкм	B_1 , мкВ/К	B_2 , мкВ/К ²
Ni _{49,5} Mn ₂₈ Ga _{22,5} на стекле	0,6	1,56	0,0097
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄ на стекле	0,6	2,66	0,0117
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄ на стекле	5,0	3,72	0,0137

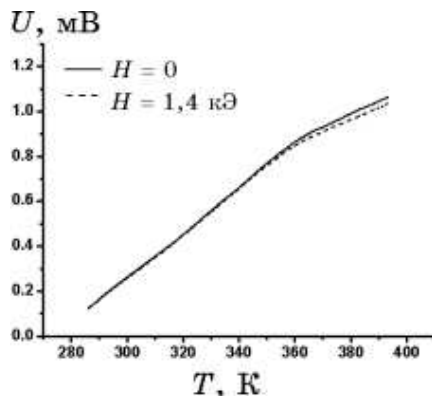


Рис. 4. Влияние магнитного поля на термо-эдс плёнки, толщина 5,0 мкм $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ на подложке Al_2O_3 , отжиг при $T = 1273 \text{ K}$, 1 — без поля; 2 — поле $H = 1,4 \text{ кЭ}$.

этом заметно уменьшение абсолютных значений термо-эдс в поле, особенно выше точки перегиба (рис. 4).

3. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Отжиг плёнок Ni_2MnGa приводит к их переходу из аморфного в ферромагнитное кристаллическое состояние, в котором наблюдается мартенситный переход. Это подтверждается характерными изменениями на зависимостях сопротивления и магнитной восприимчивости от температуры в точках Кюри и мартенситного перехода. Эти изменения сильнее проявляется с ростом толщины плёнок (от 0,2 до 5,0 мкм) и увеличением температуры их отжига (от 873 K до 1273 K). Наиболее явно мартенситный магнитоструктурный переход наблюдается в плёнке $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ толщиной 5,0 мкм на подложке из Al_2O_3 , отожжённой при 1273 K, где температуры перехода и Кюри близки. Качественно полученные нами зависимости подобны, согласно работе [6], для сплавов немного отличающегося состава.

Как указано в работе [7], коэффициент термо-эдс S для ферромагнетиков состоит из трёх составляющих:

$$S = S_d + S_g + S_m ; \quad (3)$$

S_d — диффузионная термо-эдс, S_g — фоновое увлечение, S_m — магнитное увлечение.

Диффузионная составляющая для вырожденного электронного газа определяется по формуле [7]:

$$S_d = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_\eta, \quad (4)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор электрона ($k = |\mathbf{k}|$); e — заряд электрона; ε — энергия электрона; σ — проводимость металла, частная производная берётся для энергии, соответствующей уровню Ферми. Из приведённых формул видно, что диффузионная составляющая термо-эдс сильно зависит от проводимости металла, и для ферромагнетиков имеет особенность в точке Кюри, что наблюдалось на практике для большинства ферромагнитных материалов [9]. В наших измерениях наблюдался излом, соответствующий точке Кюри, наиболее заметный для плёнки Ni_{49,5}Mn₂₈Ga_{22,5} толщины 5,0 мкм, отожжённой при 1273 К. Сильное отличие коэффициентов термо-эдс в отожжённом и неотожжённом состояниях объясняется различной удельной проводимостью в этих состояниях. Влияние магнитного поля на термо-эдс, вероятно, обусловлено изменением проводимости плёнки под действием поля, что требует дополнительных исследований.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, and V. V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.*, **69**: 1966 (1996).
2. В. Д. Бучельников, А. Н. Васильев, В. В. Коледов, С. В. Таскаев, В. В. Ховайло, В. Г. Шавров, *Успехи физ. наук*, **176**, № 8: 900 (2006).
3. А. Н. Васильев, В. Д. Бучельников, Т. Такаги, В. В. Ховайло, Э. И. Эстрин, *Успехи физ. наук*, **173**, № 6: 577 (2003).
4. А. Ф. Андреева, Н. Н. Крупа, Е. И. Крысюк, *Труды Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины «Электронное строение и свойства тугоплавких соединений и сплавов, наносистемы и их роль в физическом материаловедении»* (Киев: 2004).
5. *Аморфные металлические сплавы* (Ред. В. В. Немошкаленко, А. В. Романова, А. Г. Ильинский) (Киев: Наукова думка: 1987).
6. V. A. Chernenko, M. Kohl, and V. A. Lvov, *Materials Transactions*, **47**, No. 3: 619 (2006).
7. Ф. Дж. Блатт, П. А. Шредер, К. Л. Фойлз, Д. Грег, *Термоэлектродвижущая сила металлов* (Москва: Металлургия: 1980).

REFERENCES

1. K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, and V. V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.*, **69**: 1966 (1996).
2. V. D. Buchel'nikov, A. N. Vasil'ev, V. V. Koledov, S. V. Taskaev, V. V. Khovaylo, and V. G. Shavrov, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **176**, No. 8: 900 (2006) (in Russian).
3. A. N. Vasil'ev, V. D. Buchel'nikov, T. Takagi, V. V. Khovaylo, and

- Eh. I. Ehstrin, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **173**, No. 6: 577 (2003) (in Russian).
4. A. F. Andreeva, N. N. Krupa, and E. I. Krysyuk, *Transactions of the I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences of the N.A.S. of Ukraine 'Electronic Structure and Properties of Refractory Compounds and Alloys, Nanosystems and Their Role in Physical Materials Sciences'* (Kiev: 2004) (in Russian).
 5. *Amorphous Metal Alloys* (Eds. V. V. Nemoshkalenko, A. V. Romanova, A. G. Il'inskiy) (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
 6. V. A. Chernenko, M. Kohl, and V. A. Lvov, *Materials Transactions*, **47**, No. 3: 619 (2006).
 7. F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Foiles, and D. Greig, *Thermoelectric Power of Metals* (New York: Plenum Press: 1976).