

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

**Блинов Михаил Ильич**  
**Магнитотранспортные свойства сплавов на основе**  
**Ni-Mn в области магнитоструктурных переходов**

Специальность 01.03.12 (01.04.11) —  
«Физика магнитных явлений»

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
профессор Прудников  
Валерий Николаевич

Москва — 2021

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ . . . . .</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Литературный обзор . . . . .</b>	<b>12</b>
1.1 Магнитотранспортные явления . . . . .	12
1.1.1 Электрическое сопротивление . . . . .	12
1.1.2 Магнитосопротивление . . . . .	14
1.1.3 Эффект Холла . . . . .	16
1.2 Фазовые переходы и магнитокалорический эффект . . . . .	20
<b>Глава 2. Методика и образцы . . . . .</b>	<b>22</b>
2.1 Образцы . . . . .	22
2.2 Исследование магнитных свойств . . . . .	26
2.3 Исследование магнитокалорических свойств . . . . .	31
2.4 Исследование магнитотранспортных свойств . . . . .	33
2.4.1 Определение коэффициентов Холла . . . . .	36
<b>Глава 3. Магнитные и магнитотранспортные свойства сплавов <i>Ni-Mn-In-B</i></b>	<b>39</b>
3.1 Магнитные свойства $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ и определение фазовых переходов . . . . .	40
3.2 Магнитотранспортные свойства <i>Ni-Mn-In-B</i> . . . . .	49
3.2.1 Магнитотранспортные свойства $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ . . . . .	49
3.2.2 Магнитотранспортные свойства $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$ . . . . .	54
3.2.3 Анализ результатов магнитотранспортных свойств сплавов на основе <i>Ni-Mn-In-B</i> . . . . .	60
3.3 Основные результаты и выводы третьей главы . . . . .	64
<b>Глава 4. Магнитные и магнитотранспортные свойства <i>Ni-Mn-Ga</i></b>	<b>65</b>
4.1 Магнитные свойства $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$ . . . . .	65

4.2	Магнитотранспортные свойства $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$ . . . . .	68
4.3	Основные результаты и выводы четвёртой главы . . . . .	79
<b>Глава 5.</b>	<b>Магнитные и магнитотранспортные свойства <math>Ni-Fe-Ga-Co</math> . . . . .</b>	<b>80</b>
5.1	Магнитные свойства $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$ . . . . .	80
5.2	Магнитотранспортные свойства $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$ . . . . .	82
5.3	Основные результаты и выводы пятой главы . . . . .	87
<b>Глава 6.</b>	<b>Магнитные и магнитотранспортные свойства <math>Ni-Bi-Mn-In</math> . . . . .</b>	<b>88</b>
6.1	Магнитные свойства $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$ . . . . .	88
6.2	Магнитотранспортные свойства $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$ . . . . .	91
6.3	Основные результаты и выводы шестой главы . . . . .	98
	<b>Список публикаций по теме работы . . . . .</b>	<b>100</b>
	<b>Список использованных источников . . . . .</b>	<b>104</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Транспортные явления, также известные как кинетические или явления переноса, представляют широкий класс свойств материалов, исследование которого является одной из центральных задач физики конденсированного состояния. Каждый этап развития теории металлов, от исследования идеализированных металлов до многокомпонентных кристаллических и некристаллических сплавов, связан в первую очередь с объяснением электронных явлений переноса.

В отличие от исследований явлений переноса в кристаллах, не содержащих атомов переходных элементов, в кристаллах переходных и редкоземельных элементов, их сплавах и соединений имеет место быть наличие добавочных факторов, связанных с существованием незаполненных электронных оболочек в атомах. Существование магнитного порядка в этих кристаллах приводит к аномальным эффектам при движении носителей электрического тока во внешних электрических и магнитных полях. Тепловые флуктуации в системе  $d$ -электронов способствуют появлению нового механизма рассеяния носителей тока, связанного с их обменным взаимодействием. Существование намагниченности приводит к снятию спинового вырождения носителей тока и к появлению зависимости характеристик их спектра от величины спонтанной намагниченности. В ряде случаев, например, при образовании магнитных подрешёток из-за пространственной симметрии кристалла, последний эффект может привести к снятию пространственного вырождения, появлению новых границ Бриллюэна, к существенному изменению спектра и плотности состояний носителей тока.

Исследование явлений переноса в ферромагнитных сплавах переходных металлов, которые характеризуются незаполненной  $d$ -подзоной, показало, что электроны этих зон являются основными носителями для не-

чётных по намагниченности кинетических эффектов. Так ранее считавшиеся пренебрежимо малыми вклады от малоподвижных электронов, ответственных за ферромагнитное упорядочение, играют ключевую роль в аномальных кинетических явлениях, а также могут оказывать значительное влияние на такие хорошо изученные явления как электрическая проводимость или термоэдс [1].

В связи с этим, наибольший интерес представляют исследования кинетических эффектов в таких переходных металлах и сплавах, в которых реализуется многообразие магнитных структур и магнитных состояний. Исследования гальваномагнитных эффектов, в том числе, эффекта Холла и эффекта изменения электрического сопротивления в магнитном поле, дают информацию как о природе самого магнетизма, так и о механизме проводимости в этих материалах. Особое значение таких исследований в последние годы связано с бурным развитием спинтроники, основанной на использовании магнитотранспортных свойств ферромагнитных структур, а также с возможностью практического применения результатов исследований для создания датчиков магнитных полей и магниторезистивных элементов памяти и других развивающихся направлений современной электроники.

По мере развития теорий явлений переноса и появления новых технологий изготовления сложных многокомпонентных, композитных или сложноструктурированных материалов открываются также и ранее неизвестные перспективы использования их нетривиальных свойств. Так развитие исследования многослойных структур позволило наблюдать гигантское магнитосопротивление [2, 3], благодаря открытию которого произошёл скачок в технологии магнитной записи. Современные методики напыления и эпитаксиального роста позволяют получать структуры с размерностями ранее недоступными. Применения для новых наногранулированных систем варьируются от излучателей света до биодатчиков. В подобных материалах проявляется большой интересный для исследований спектр особенностей: электронные корреляции, квантовые явления, коллективные эффекты, связанные с неупорядоченностью системы [4, 5].

Открытие новых эффектов в материалах, например, эффекта переноса

спина [6, 7] представляет и новые возможности. В настоящее время особое внимание уделяется материалам, обладающими перспективами в области спинтроники, магнитной оперативной памяти и датчикам [8–12]. Среди наиболее интересных для исследовательской деятельности оказались высокорезистивные материалы с полу-металлическим характером, такие как сплавы на основе  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  и  $NiMnIn$ , которые также хорошо известны как сплавы с памятью формы [13, 14]. Высокая величина сопротивления усиливает наблюдаемые эффекты, а полу-металлическое поведение позволяет получать преимущественно поляризованные по спину носители тока [15].

В последние годы всё возрастающее внимание уделяется разработке функциональных сплавов, обладающих сочетанием различных свойств, перспективных для практических применений. Именно к таким материалам относятся сплавы с памятью формы на основе  $Ni-Mn$ . Эти сплавы обладают гигантскими деформацией, магнитокалорическим эффектом, магнитосопротивлением, аномальным эффектом Холла, магнитооптическими эффектами и другими полезными и уникальными свойствами. Несмотря на значительные усилия экспериментальных и теоретических групп, механизмы многих этих свойств остаются дискуссионными. В частности это относится и к магнитотранспортным свойствам таким, как магнитосопротивление, нормальный и аномальный эффект Холла.

Аномальный эффект Холла — центральное явление в группе магнитотранспортных свойств, определяется спин-орбитальным взаимодействием и является родоначальником всего семейства эффектов Холла (прямой и инверсный спиновый, топологический и антиферромагнитный аномальный, квантовый аномальный эффекты Холла, оптические и акустические аналоги), широко используемых в спинтронике. Природа аномального эффекта Холла в сплавах на основе  $Ni-Mn$  с памятью формы, особенно при мартенситных переходах, остаётся дискуссионной. Гигантские величины спинового эффекта Холла, являющегося релятивистским эффектом, не нашли объяснения. Поэтому изучение механизмов аномального эффекта Холла имеет самостоятельное научное значение. С другой стороны, аномальный эффект Холла является наиболее чувствительным явлением струк-

турных превращений и особенностей электронной структуры. Так как аномальный эффект Холла в сплавах переходных металлов связан с d-подобными состояниями, то его изучение в сочетании с другими транспортными свойствами может дать уникальную информацию о перестройке как спин-поляризованных d-состояний, так и с s-подобных состояний, в том числе и при фазовых переходах.

Современные исследования однако нередко ограничиваются лишь поверхностным рассмотрением гальваномагнитных свойств, изучая лишь электрическое и магнитосопротивление. Спиновый эффект Холла и связанный с ним аномальный эффект Холла, изучение которых является ключевым в понимании важных аспектов для использования спинтроники [16, 17], часто сводятся лишь к ограниченному рассмотрению полевых зависимостей сопротивления Холла [18]. Тем не менее в настоящее время появляются новые теории для объяснения механизмов рассеяния при исследовании ЭДС Холла в нетривиальных структурах. Ранние теории для эффекта Холла дополнились антиферромагнитным [19] и топологическим вкладами [20], квантованием при низких температурах [21] и другими новыми аспектами.

Таким образом комплексное и тщательное исследование магнитотранспортных свойств необходимо для полноценного понимания свойств материалов, которые предлагаются на роль компонентов электроники будущего.

### **Цели и задачи исследования**

Общей целью данной работы является установка фундаментальной связи между магнитной структурой и поведением носителей заряда в материалах, в которых реализуется несколько магнитных состояний, в частности изучение особенностей магнитотранспортных свойств (электрическое сопротивление, магнитосопротивление и эффект Холла) четверных сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. %,  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  и плёнок с составом  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  и  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$  вблизи магнитных фазовых переходов. Для достижения описанной цели были поставлены следующие задачи.

1. Изучение эволюции магнитоструктурного фазового перехода для

сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. % и последующим определением магнитотранспортных характеристик стабильных фаз и особенностей перехода.

2. Исследование магнитотранспортных свойств плёнок  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$ ,  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$  и объёмного образца  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$ .
3. Создание новых методик для определения коэффициентов Холла для случаев слабомагнитного состояния и присутствия нескольких магнитных вкладов.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Коэффициент аномального эффекта Холла в сплавах  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. %,  $Ni_{47}Mn_{30}Ga_{23}$ ,  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$ ,  $Ni_{50}Fe_{17}Ga_{28}Co_4$ , испытывающих мартенситный переход, совмещённый с магнитным фазовым переходом, описывается связью с электрическим сопротивлением, отличной от характерной для однородных ферромагнетиков вследствие изменения электронной структуры, антиферромагнитных корреляций, и может зависеть от величины магнитного поля.
2. Вблизи мартенситного перехода в сплавах  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. %,  $Ni_{47}Mn_{30}Ga_{23}$ ,  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  коэффициент нормального эффекта Холла изменяет знак, что свидетельствует о смене основных носителей тока, связанной с перестройкой энергетического спектра.
3. В отличие от намагниченности и электрического сопротивления магнитосопротивление является эффектом, восприимчивым к предмартенситным и межмартенситным переходам, в исследованном сплаве  $Ni_{50}Fe_{17}Ga_{28}Co_4$ .
4. Выше температуры перехода в парамагнитное состояние в плёнке  $Ni_{47}Mn_{30}Ga_{23}$  и объёмном образце  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  наблюдается фазовый структурный переход между двумя слабомагнитными состояниями, более высокотемпературное из которых обладает признаками структурной фазы, наблюдаемой при криогенных температурах.

5. В ферромагнитной мартенситной фазе сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. % электрическое сопротивление не подчиняется корреляции Муиджи: зависимость электрического сопротивления от температуры является возрастающей, если величина электрического сопротивления при низких температурах превышает 150–180 мкОм·см, и убывающей, если величина электрического сопротивления ниже критического значения 150 мкОм·см.

### **Актуальность**

Актуальность исследования электро- и магнитосопротивления, эффекта Холла в сплавах с магнитоструктурным переходом связана с необходимостью понимания структурных особенностей сложных многокомпонентных материалов для построения фундаментальной теории явлений переноса и получения возможностей для реализации их потенциального использования для спинтроники, магнитной оперативной памяти, высокополевых датчиков и других развивающихся направлений современной электроники.

Аномальный эффект Холла имеет прямую связь со спиновым эффектом Холла, являющимся одним из основных кандидатов на роль источника и способа управления спином в активно развивающейся спинтронике, так как оба эффекта обладают одинаковой природой, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием. Исследование аномального эффекта Холла позволит значительно расширить знания о механизмах обоих эффектов.

### **Научная новизна**

Проведённые исследования расширяют существующие представления о магнитных, магнитотранспортных свойствах исследованных материалов. Научная новизна работы определяется выбранными объектами исследования, новыми физическими результатами измерения эффекта Холла, сопоставлением магнитных и магнитотранспортных свойств сплавов  $NiMnInB$ ,  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$ ,  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  и  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$ , а также применением новых методик. Успешная апробация новой методики для расчёта коэффициентов Холла с учётом зависимости их величины от магнитного поля, позволяет рекомендовать её для дальнейшего исполь-

зования при исследованиях магнитотранспортных свойств аналогичных материалов.

### **Научная и практическая значимость работы**

Результаты исследования магнитотранспортных свойств четверных сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. % продемонстрировало значительную разницу между коэффициентами Холла низкотемпературной и высокотемпературной структурными фаз с ростом коэффициента аномального Холла при приближении к магнитоструктурному переходу, связанным с изменением в плотности состояний вблизи уровня Ферми. Полученные результаты коррелируют с данными для других сплавов на основе  $NiMnIn$ , а ряд сделанных для сплава  $NiMnInB$  выводов может быть обобщён для других сплавов для объяснения наблюдаемых в них особенностей.

Исследование магнитосопротивления и эффекта Холла для образцов на основе  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  и  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$  совместно с разработанными узкоспециализированными методиками обработки результатов продемонстрировали значимость применения этих исследований при изучении магнитных фазовых переходов. Оба эффекта позволили выделить особенности, скрытые для других методик изучения, например, магнитометрии, в частности при переходе между двумя слабомагнитными состояниями. Разработанные и представленные в работе методики могут быть использованы при выполнении будущих исследований.

### **Достоверность и обоснованность результатов**

Результаты, представленные в диссертации, получены в экспериментах, проведённых на современном оборудовании с применением статистических методов обработки. Достоверность полученных результатов обеспечивалась современными экспериментальными методиками, взаимодополняющими друг друга и воспроизводимостью полученных результатов. Результаты диссертационной работы опубликованы в высокорейтинговых международных и отечественных рецензируемых журналах и прошли апробацию на специализированных международных конференциях.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены в виде 7 устных и стендовых докладов на международных конференциях, тезисы которых опубли-

ликованы в сборниках. По результатам работы были опубликованы 7 научных статей в ведущих российских и международных журналах. Разработанные методики легли в основу 1 научного пособия. Все указанные публикации соответствуют теме научно-квалификационной работы, а их список приведён в конце работы. Научно-квалификационная работа соответствует специальности 01.03.12(01.04.11) — физика магнитных явлений.

#### **Личный вклад автора**

Все результаты, представленные в работе, кроме структурных исследований и определения плотности состояний энергетических уровней электронов получены лично автором текущей работы. Сбор и анализ литературных данных проведены автором самостоятельно. Автор участвовал в подготовке научных публикаций и апробации результатов.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и библиографического списка, включающего 87 наименований. Диссертация содержит 113 страниц печатного текста, включая 41 рисунок и 3 таблицы.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1. Магнитотранспортные явления

Магнитотранспортные, также именуемые гальваномагнитными, явления описывают ряд эффектов, возникающих при приложении внешнего магнитного поля к проводнику с электрическим током. Традиционно данные эффекты играли ключевую роль в устройстве различных датчиков и устройств хранения информации. И если ранее внимание привлекали в первую очередь материалы с простыми, линейными температурными и полевыми зависимостями магнитотранспортных свойств, то в настоящее время ввиду появления промышленных возможностей для создания сложных многокомпонентных материалов исследуются новые возможности для развития электроники.

Современные, ранее неисследованные материалы также представляют множество новых свойств. Среди наиболее востребованных рассматриваются магнитосопротивление и эффект Холла с вариацией спинового эффекта Холла. В настоящее время интерес к данным явлениям развитием направления спинтроники и потенциального применения в качестве основы для магниторезистивной энергонезависимой памяти.

#### 1.1.1. Электрическое сопротивление

Электрическое сопротивление является базовым явлением переноса заряда в веществе. В классических проводниках — чистых металлах — имеется не полностью заполненная электронами энергетические зоны, в пределах которых носители заряда могут свободно перемещаться. Температурная зависимость сопротивления таких веществ является возрастающей. Для более высокорезистивных полупроводников такой тип проводимости недоступен и перенос носителей заряда осуществляется с помощью тун-

нелирования электронов или вакансий (дырок), а температурная зависимость электрического сопротивления полупроводников является убывающей [22].

В более сложных материалах наблюдаются проявления различные промежуточные типы проводимости или принципиально отличные. Обширная работа по выявлению характерных особенностей для сплавов была проведена Дж. Х. Муиджи [23]. Анализируя результаты измерений температурных зависимостей электрического сопротивления ему удалось условно разделить сплавы на низкорезистивные и высокорезистивные с границей пролегающей вблизи значения удельного электрического сопротивления 150 мкОм·см для нулевой температуры (рис. 1.1).

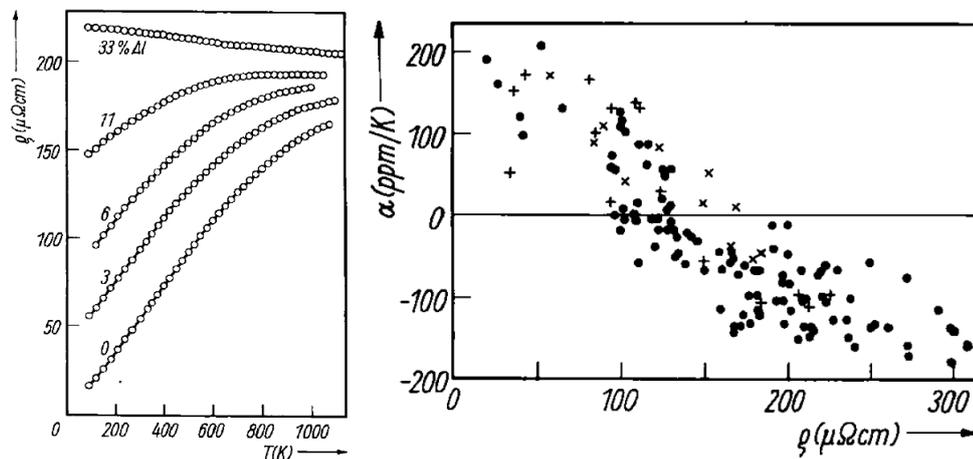


Рисунок 1.1. Слева — температурная зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho$  от температуры  $T$  для сплавов  $TiAl$  с различным сопротивлением при нулевой температуре. Справа — зависимость коэффициента температурного роста электрического сопротивления  $\alpha = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial T}$  различных сплавов от начального сопротивления  $\rho$  [23]. Плюсы — объёмные сплавы, точки — плёнки, кресты — аморфные.

Сплавы, обладающие низким электрическим сопротивлением вблизи нулевых температур, проявляют возрастающую температурную зависимость электрического сопротивления, в то время как высокорезистивные — убывающую. Следует отметить, что разделение таким образом по величине начального удельного электрического сопротивления на высокорезистивные и низкорезистивные материалы является условным, так как в зависимости от состава и структуры материала могут наблюдаться различные типы проводимости.

зистивные и низкорезистивные сплавы является условным и для конкретных составов граница может быть размыта и смещаться в область более высоких и низких значений сопротивления.

В случае приближения к перколяции или границе металл-диэлектрик наблюдаются более сложные, неоднородные структуры, например, гранулированные композиты, которые характеризуются более необычными зависимостями электрического сопротивления. Для определённых составов была продемонстрирована логарифмическая зависимость сопротивления [24]. Перенос заряда в таких материалах происходит между крупными ферромагнитными гранулами через матрицу, в которой распределены малые суперпарамагнитные частицы. Так как электроны туннелируют между ферромагнитными кластерами, то внешнее магнитное поле оказывает значительное влияние на электрическое сопротивление подобных материалов.

### 1.1.2. Магнитосопротивление

При приложении внешнего магнитного поля к проводнику его сопротивление изменяется, что может быть выражено математически:

$$MR = \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho(H \neq 0) - \rho(H = 0)}{\rho(H = 0)}, \quad (1.1)$$

где  $\rho(H)$  — электрическое сопротивление при приложенном внешнем магнитном поле, напряжённости  $H$ . В некоторых случаях применяется нормировка на величину сопротивления в магнитном поле вместо величины при нулевом магнитном поле.

В простейшем случае электрон движущийся в магнитном поле отклоняется от прямолинейной траектории под действием силы Лоренца, что обуславливает увеличение сопротивления вне зависимости от взаимной ориентации магнитного поля и направления тока.

В ферромагнетиках также наблюдается анизотропное магнитосопротивление [25], которое обусловлено спин-орбитальным взаимодействием и зависит от взаимной ориентации вектора спонтанной намагниченности и электрического тока. При этом в случае продольной ориентации поля

относительно потока электронов магнитосопротивление отрицательно и убывает до поля насыщения, выше которого ферромагнетик ведёт себя как слабомагнитный (диамагнитный, парамагнитный) металл, а магнитосопротивление линейно растёт. При перпендикулярном взаимном расположении намагниченности и электрического тока магнитосопротивление нелинейно возрастает, а по достижении технического насыщения материала продолжает увеличиваться линейно идентично другим вариантам ориентации поля и тока (рис. 1.2).

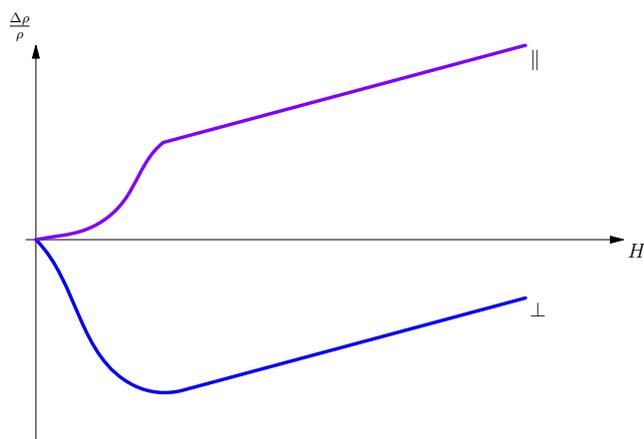


Рисунок 1.2. Зависимость величины магнитосопротивления  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$  от внешнего магнитного поля  $H$  при продольной и поперечной ориентации.

В сильномагнитных веществах возможно рассеяние электронов проводимости на магнитных неоднородностях (например, на доменных границах), величина которого зависит от приложенного магнитного поля. Намагничивание материала, как правило, ведёт к уменьшению подобного рассеяния, а магнитосопротивление от этого вклада отрицательно.

В сложной неоднородной структуре возможно получение значительной величины магнитосопротивления за счёт спин-зависящего рассеяния. Например, в многослойных структурах были зафиксированы значения гигантского магнитосопротивления свыше 50% при рассеянии на границе между слоями [2, 26], а в композитных материалах возможно получение значительной величины туннельного магнитосопротивления: вероятность туннелирования между ферромагнитными гранулами внутри диэлектрической слабомагнитной матрицы зависит от взаимной ориентации ло-

кального магнитного момента гранул и электронов-носителей тока [27].

Большие значения магнитосопротивления также можно наблюдать в случае структурных переходов, индуцируемых магнитным полем [28–30]. В данном случае также можно наблюдать корреляцию между магнитосопротивлением и магнитокалорическим эффектом ввиду наличия зависимости обоих явлений от структуры материала.

Актуальность исследования магнитосопротивления в настоящее время обуславливается применением материалов для различного рода датчиков и в качестве основы для магниторезистивной оперативной памяти (MRAM — Magnetic Random Access Memory), обладающей рядом преимуществ перед широко используемой динамической оперативной памятью (DRAM — Dynamic Random Access Memory), например, энергонезависимость и высокая скорость записи и считывания, однако уступает в плотности записи [32]. Однако для успешного создания устройств требуется понимание внутренних механизмов рассеяния носителей заряда в материале, что может быть охарактеризована с помощью эффекта Холла.

### 1.1.3. Эффект Холла

Эффект Холла — явление возникновения поперечной разности потенциалов при помещении проводника во внешнее магнитное поле. В классическом приближении эффект Холла — результат действия силы Лоренца на движущийся в магнитном поле носитель тока:

$$\vec{F} = q[\vec{v} \times \vec{B}], \quad (1.2)$$

$q$  — заряд эффективного носителя тока (электрон/вакансия/смесь с учётом знака),  $\vec{v}$  — скорость движения носителя,  $\vec{B}$  — индукция магнитного поля. Под действием силы Лоренца траектории носителей заряда искривляются, в направлении, перпендикулярном направлению тока, изменяется распределение электрического заряда, приводя к возникновению разности потенциалов — ЭДС Холла  $\vec{E}_{Hall}$ . В равновесном состоянии возникающая разность потенциалов компенсирует силу Лоренца:

$$q[\vec{v} \times \vec{B}] = q\vec{E}_{Hall}. \quad (1.3)$$

Если толщина образца —  $d$ ,  $b$  — расстояние между гранями, на которых снимается ЭДС Холла, а  $j$  — плотность тока,  $n$  — концентрация носителей заряда, тогда сила тока может быть выражена  $I = jbd = qnvbd$ , откуда выражая скорость и подставляя в (1.3), получается основное выражение для ЭДС Холла:

$$E_{Hall} = \frac{I}{qnd} \cdot B. \quad (1.4)$$

ЭДС Холла часто представляется в виде сопротивления  $R_{Hall}(E_{Hall}/I)$  или удельного сопротивления  $\rho_{Hall}(R_{Hall} \cdot d)$ , также именуемым приведённой ЭДС Холла  $E_{Hall}^*$ .

Данная классическая теория предсказывает линейную зависимость сопротивления Холла от величины магнитного поля и успешно применяется для описания однородных слабомагнитных материалов. Однако она, например, не учитывает неравномерность распределения скоростей носителей тока из-за рассеяния на неоднородностях (примесях). Для учёта вклада от рассеяния вводится "поправка" (в ферромагнитных материалах она может быть на несколько порядков выше классической) и выражение для сопротивления Холла приобретает вид:

$$\rho_{Hall} = R_0 B + R_S M, \quad (1.5)$$

где  $R_0$  — коэффициент нормального эффекта Холла (классическая зависимость, определяющая плотность эффективного носителя заряда  $R_0 = \frac{1}{nq}$ ),  $M$  — намагничённость образца,  $R_S$  — коэффициент аномального эффекта Холла (квантовая поправка). Аномальный эффект Холла привнесён в теорию в качестве поправки на рассеяние на примесях и неоднородностях — природа заключается в спин-орбитальном взаимодействии. В намагничённом ферромагнитном материале формируется разница между электронным заполнением энергетических подзон с разной направленностью спина. В результате спин-орбитального взаимодействия электроны с различной направленностью спина рассеиваются в разные стороны, что ведёт к накоплению заряда на границах образца поперечном направлении и появлению аномальной зависимости ЭДС Холла от намагничённости.

Коэффициент аномального эффекта Холла определяется через элементы тензора проводимости  $\sigma_{ij}$ :

$$R_S = \frac{\sigma_{xy}(M_z)}{(\sigma_{xx}^2(B_z) + \sigma_{xy}^2(M_z))4\pi M_z}. \quad (1.6)$$

Компонента тензора  $\sigma_{xx}$  соответствует традиционной электрической проводимости, в то время как  $\sigma_{xy}$  — поперечной при том же направлении электрического поля.

Основные механизмы рассеяния, описывающие природу аномального эффекта Холла [33].

1. Собственный (intrinsic; также механизм Каплюса-Латтинджера) — взаимодействие собственного спина электрона проводимости с собственным орбитальным моментом; рассеяние заряда в электрическом поле. Для других механизмов — своя орбита взаимодействует со спином центра рассеяния. Собственный механизм рассеяния должен существовать в идеальном кристалле. Групповая скорость электронов получает аномальную добавку, перпендикулярную электрическому полю, под действием периодического спин-орбитального взаимодействия. Для данного механизма наблюдается квадратичная зависимость между коэффициентом аномального эффекта Холла и электрическим сопротивлением:  $R_S \approx \lambda_{SO}\rho^2$ ,  $\lambda_{SO}$  — константа спин-орбитального взаимодействия [34].
2. Боковое смещение (side-jump) — механизм рассеяния носителей заряда на примесях, в результате которого происходит боковое смещение относительно первоначальной траектории (ключевая роль — смещение на параллельную траекторию). Описывается:  $R_S \approx \lambda_{SO}\rho^2$  (подобно собственному механизму рассеяния) [35].
3. Асимметричное рассеяние (skew-scattering) — механизм рассеяния носителей заряда на примесном центре, возникающий в результате асимметричности вероятности рассеяния электрона на примеси (ключевая роль — изменение угла траектории). При низких температурах ( $T \rightarrow 0$ ) коэффициент аномального эффекта Холла следует закону  $R_S = a\rho + b\rho^2$ ,  $|a| > |b|$  — константы [36, 37].

Аномальный эффект Холла часто рассматривается в контексте фазы Берри [38, 39]. Если предположить, что электрон с заданным спином перемещается по замкнутому контуру на поверхности Ферми, как показано на рис. 1.3, то при параллельном переносе из верхней точки на сфере вниз, затем вдоль экватора и возвращении в начальную позицию направление спина электрона поменяется на угол  $\Omega$ . Этот полученный в результате перемещения электрона угол называется фазой Берри.

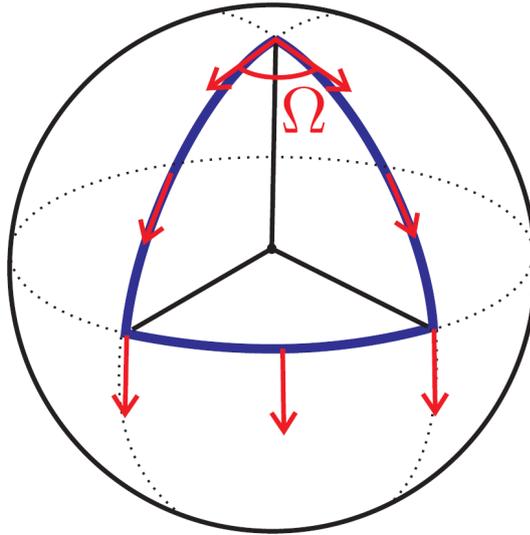


Рисунок 1.3. Параллельный перенос вектора по сферической поверхности. По возвращении в начальную позицию вектор повернётся на угол  $\Omega$  [40].

В случае наличия локально неоднородной в пространстве намагниченности траектория электрона будет изменяться в зависимости от направления намагниченности. При перемещении электрон будет накапливать фазу Берри, которая определяет взаимодействие электрона с магнитными неоднородностями. При формировании особых топологических структур посредством фазы Берри проявляется влияние и на эффект Холла.

Эффект Холла, обусловленный наличием пространственно неоднородных поляризованных структур, называется топологическим. Вклад от топологического эффекта Холла ( $R_{THE}$ ) рассматривается как отдельная добавка в общее сопротивление Холла [41]:

$$\rho_{Hall} = R_0 B + R_S M + R_{THE}. \quad (1.7)$$

В качестве источника топологического эффекта Холла часто выступают скирмионы. Магнитные скирмионы — квази-частицы, представляющие области топологически стабильной вихреподобной конфигурации магнитного поля [42]. Теоретически предсказанные скирмионы [43] также экспериментально наблюдались в объёмных образцах [44] и тонких плёнках [45].

Скирмионы могут быть потенциально использоваться в качестве энергетически стабильных ячеек памяти [46]. Управления скирмионами может осуществляться, например, с помощью спинового тока. Спиновый ток может быть создан с помощью спинового эффекта Холла — явления накопления спиновой поляризации на границах образца во внешнем перпендикулярном магнитном поле при наличии переноса носителей заряда в образце. Спиновый эффект Холла обладает одинаковой природой с аномальным эффектом Холла и часто сопровождает его. Наиболее явное проявление данного эффекта достигается при наличии ограничений на спиновую поляризацию в материале, например, в полу-металлах, что объясняет повышенный интерес к исследованиям в данной области.

Спиновый эффект Холла также был обнаружен в антиферромагнитных структурах [19,47]. Наблюдаемый эффект Холла, обусловленный антиферромагнитным взаимодействием, линеен по намагниченности, обладает величиной порядка аномального эффекта Холла для классических ферромагнетиков и претерпевает скачок вблизи нуля магнитного поля. Развитие теории в области аномального эффекта Холла в антиферромагнетиках ещё только в начинающейся стадии, но уже показывает интересные результаты [48–50].

## 1.2. Фазовые переходы и магнитокалорический эффект

Как было отмечено ранее такие эффекты как магнитосопротивление могут значительно усиливаться в области магнитоструктурных фазовых переходов. Другие гальваномагнитные явления, как эффект Холла, также могут обладать особенностями вблизи переходов [51], однако в случае переходных процессов такие задачи как определение коэффициентов Хол-

ла значительно усложняется термодинамической нестабильностью системы, поэтому требуется осторожность в проведении эксперимента, а любая дополнительная информация о переходе оказывается полезной. При изучении переходных процессов могут помочь такие методики как дифференциальная калориметрия или магнитокалорический эффект.

Магнитокалорический эффект (МКЭ) — явление изменения температуры образца при его адиабатическом перемагничивании. Данное явление активно используется для получения сверхнизких температур [52]. Также предлагается применять данный эффект для охлаждения вблизи комнатных температур [53] и в ряде медицинских применений [54, 55]. Однако в контексте исследования магнитотранспортных свойств измерение температурной зависимости (МКЭ) может использоваться в качестве методики для изучения магнитных фазовых переходов [56].

Природа МКЭ связана с противодействием вкладов в общую энтропию магнитного упорядочения и тепловых колебаний кристаллической решётки совместно со свободными электронами, что количественно может быть выражено в виде изменения температуры при приложении внешнего магнитного поля [57]:

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH, \quad (1.8)$$

где  $T$  — температура,  $C_{H,p}$  — теплоёмкость материала,  $M$  — его намагниченность, а  $H$  — величина внешнего магнитного поля.

Следует отметить, что величина эффекта зависит от скорости изменения намагниченности при нагреве (охлаждении),  $\frac{\partial M}{\partial T}$ , что означает, что изменение температуры претерпевает экстремумы в областях магнитных переходов. То есть МКЭ может быть использован в качестве индикатора магнитного перехода, индуцированного как внешним магнитным полем, так и температурой. В случае магнитоструктурного фазового перехода также наблюдаются корреляции МКЭ с МС ввиду связи обоих явлений с магнитной и кристаллической структурой материала [58, 59].

Так как МКЭ связан с изменением магнитного упорядочения материала при намагничивании, то можно проследить связь между МКЭ и магнитосопротивлением вблизи магнитоструктурных фазовых переходов.

## Глава 2. Методика и образцы

### 2.1. Образцы

В рамках текущей работы в качестве объектов исследования были выбраны объёмные образцы четверных сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. % и  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  и плёнки с составом  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  и  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$ . Выбранные образцы представляют вариации составов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  и  $Ni_2MnGa$ , которые являются хорошо известными сильномагнитными (ферромагнитными с возможностью присутствия других форм магнитного упорядочения) сплавами, в которых наблюдается магнитоструктурный переход, обеспечивающий проявление эффектов памяти формы, гигантского магнитосопротивления, магнитокалорического эффекта и многих других явлений [60–65]. Особенности, связанные с магнитотранспортными свойствами, в частности с эффектом Холла, остаются менее изученными.

Предположительно добавление бора, как элемента с малым атомарным радиусом, в исходный тройной состав  $Ni-Mn-In$  должно было существенно повлиять на структурный переход, позволяя лучше акцентировать особенности поведения различных фаз в образце при переходе. Добавление висмута в состав  $Ni-Mn-In$  могло оказать существенное влияние на спиновую поляризацию и выразиться в особенностях поведения эффекта Холла, по аналогии с влиянием висмута на магнитооптические эффекты.

Объёмные образцы на основе  $Ni-Mn-In$  были изготовлены в США, в лаборатории Университета Южного Иллинойса. Для производства образцов использовались элементы высокой степени чистоты (99.99%). Сплавы изготавливались методом электро-дуговой плавки в атмосфере аргона, после чего отжигались в танталовой фольге при температуре  $850^\circ\text{C}$  в течении 48 часов в высоком вакууме ( $10^{-4}$  мм. рт. ст.), а затем отпускались до ком-

натной температуры. Состав, указываемый в текущей работе является номинальным составом, соответствующим атомным долям, перед плавкой металла. Аттестация образцов проводилась с помощью порошковой рентгеновской дифракции при комнатной температуре (рис. 2.1 и рис. 2.2) после получения образцов в той же лаборатории. Рентгенограммы демонстрируют смесь кубической высокотемпературной фазы и низкосимметричной низкотемпературной.

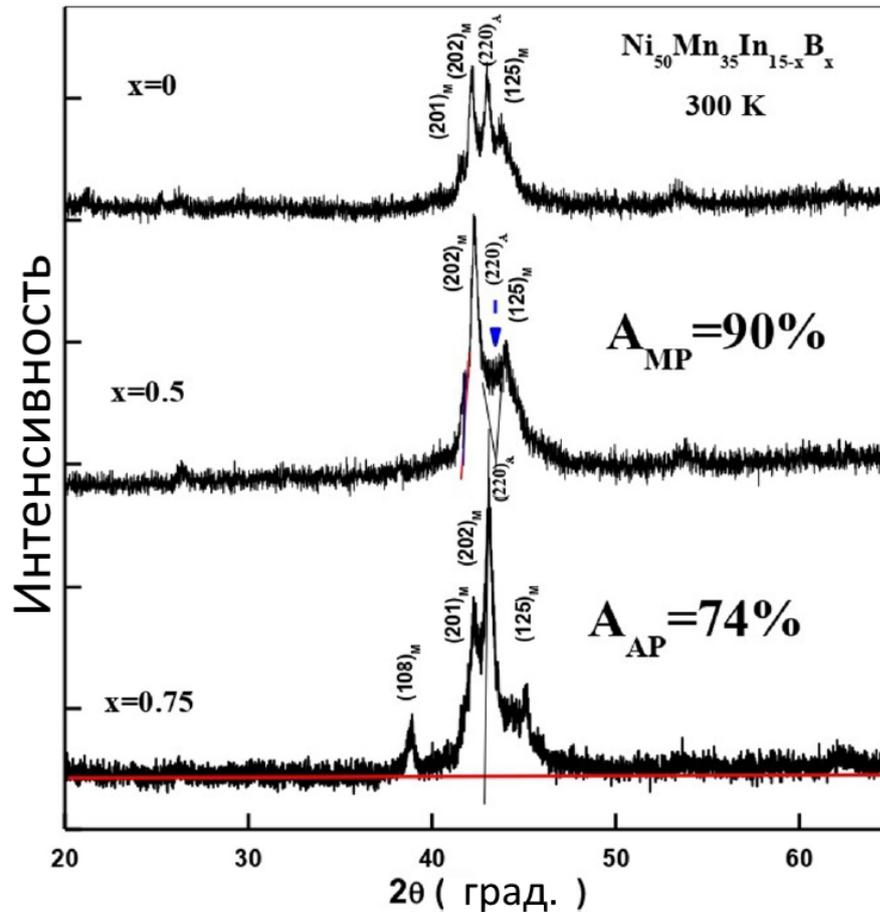


Рисунок 2.1. Рентгенограмма сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0, 0.5, 0.75$  ат. % при комнатной температуре. В скобках указаны индексы Миллера, определённые в результате программной аппроксимации. Обозначения  $A_{MP}$  и  $A_{AP}$  указывают на относительную долю низкотемпературной и высокотемпературной фаз в представленном сплаве при комнатной температуре.

Для последующих измерений из полученных после образцов изготавливались небольшие пластины размером  $\sim 5 \times 2 \times 0.5$  мм<sup>3</sup> с помощью

электроэрозионной резки, которая позволяет избежать лишних деформаций кристаллической структуры. После резки образцы зачищались с помощью абразивных материалов. Для измерения транспортных свойств к пластинкам прикреплялись контакты из тонкого медного провода методом точечной искровой сварки. Использование данной методики позволяет исключить перегрев образцов.

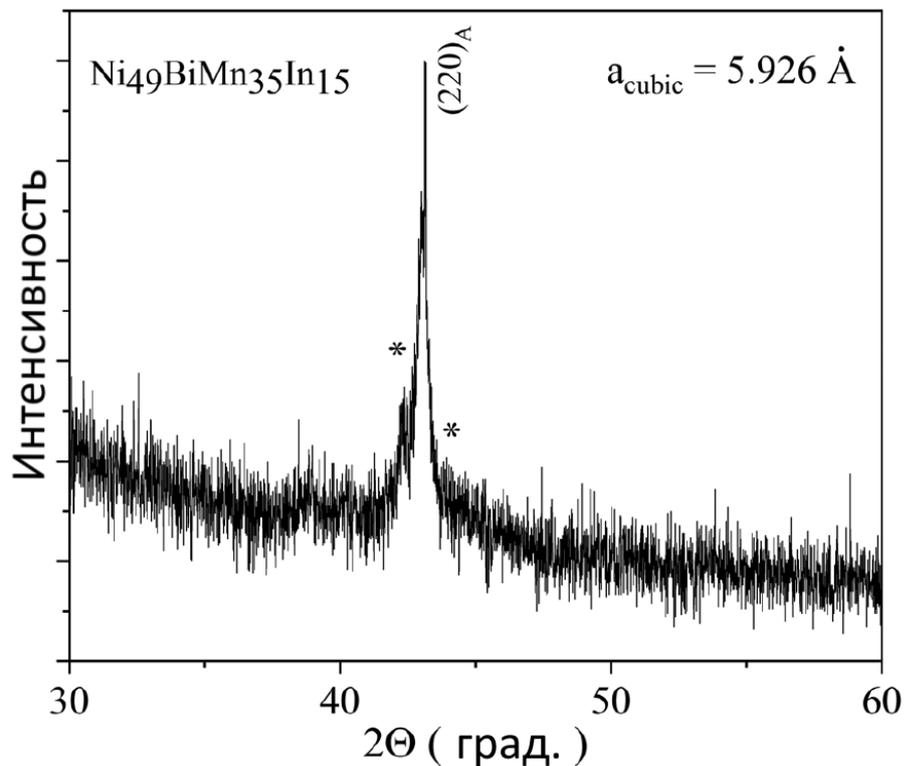


Рисунок 2.2. Рентгенограмма сплава  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  при комнатной температуре. Вклады низкотемпературной структурной фазы помечены \*.

Образцы  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  и  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$  представляют тонкие плёнки микронной толщины. Они были изготовлены в Испании, в лаборатории Университета страны Басков, с помощью магнетронного распыления исходной мишени на подложку  $MgO(001)$ , нагретую до температуры 773 К в вакууме ( $4.1 \cdot 10^{-7}$  мбар). Подготовленная мишень была вырезана из слитка полученного плазменным методом плавки из высокочистых материалов. Указываемые в текущей работе составы являлись номинальными составами мишени. Толщина полученных плёнок была оценена по времени напыления как 1 мкм. После получения образцов был проведён

рентгеноструктурный анализ, результаты которого приведены на рис. 2.3 и рис. 2.4.

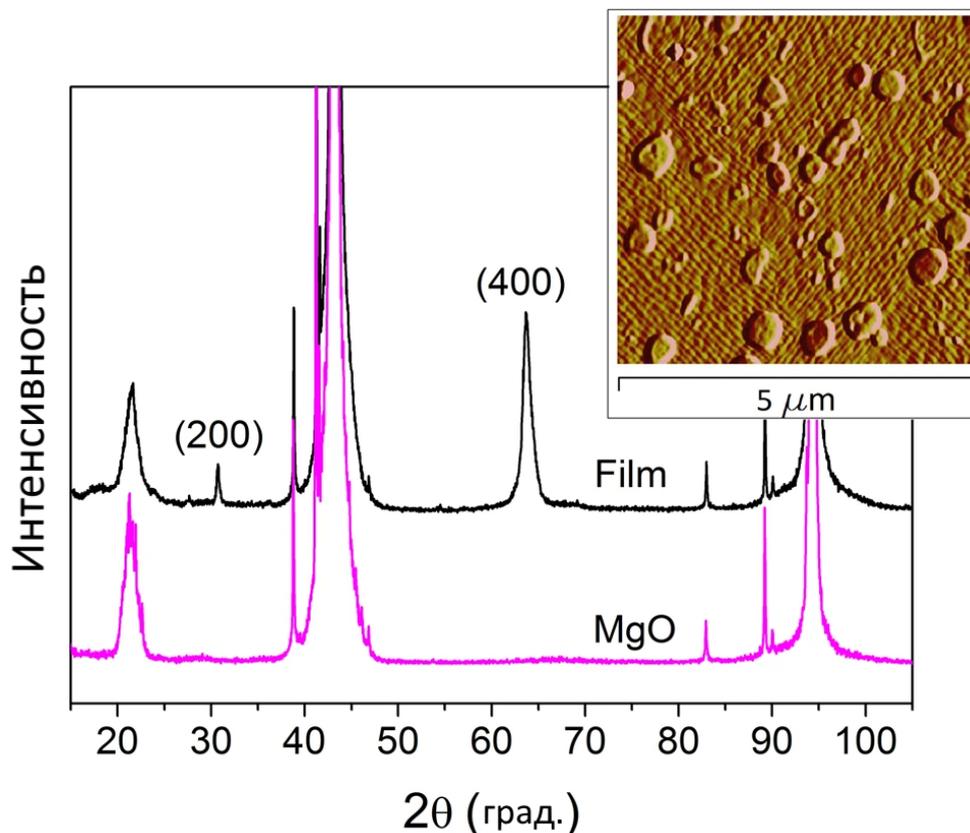


Рисунок 2.3. Рентгенограмма сплава  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  (верхняя чёрная зависимость) и подложки  $MgO$  (нижняя розовая зависимость) при комнатной температуре. На вставке показано изображение поверхности плёнки, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии.

Результаты рентгенографического анализа для образца  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  продемонстрировали наличие перпендикулярной кристаллографической ориентации. При комнатной температуре оба образца также обладают смесью ферромагнитных структур: тетрагональной, кубической  $L21$ -упорядоченной и кубической неупорядоченной.

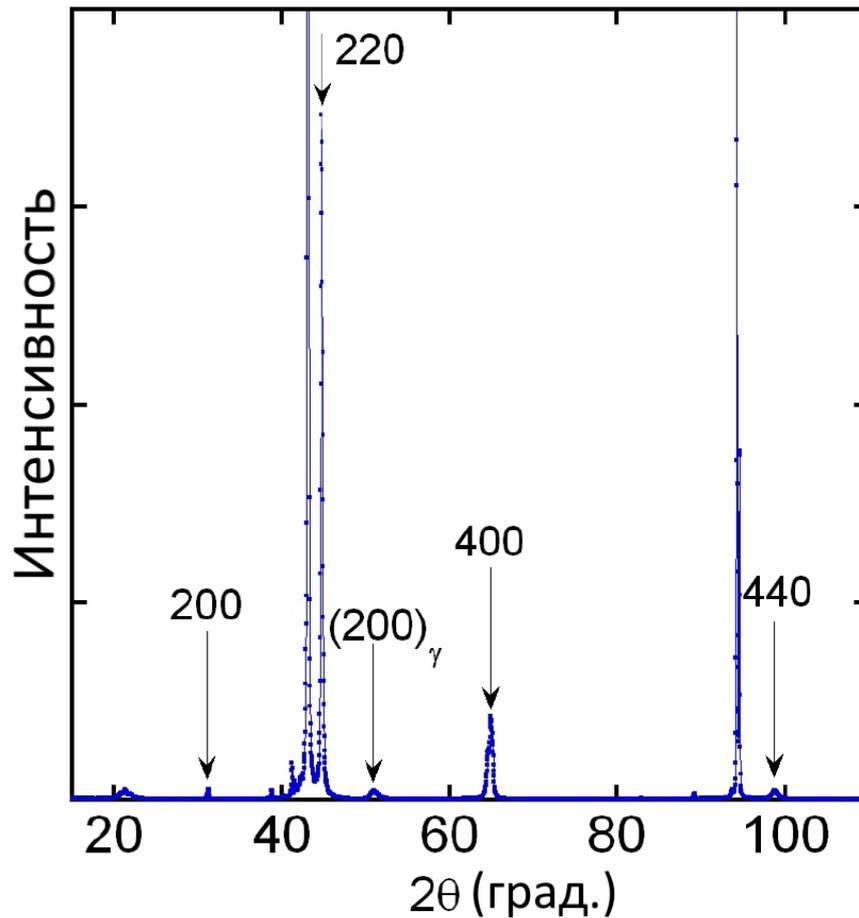


Рисунок 2.4. Рентгенограмма сплава  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$  при комнатной температуре.

При подготовке к измерениям магнитотранспортных свойств на образце с латеральными размерами  $\sim 5 \times 1.5 \text{ мм}^2$  крепились контакты из тонкого медного провода с помощью холодной пайки индием. Использование холодной пайки предотвращает перегрев образца.

## 2.2. Исследование магнитных свойств

Измерение магнитных свойств образцов проводилось с помощью вибрационного магнитометра фирмы LakeShore модели VSM 7407, общий вид которого представлен на рис. 2.5.



Рисунок 2.5. Общий вид вибрационного магнитометра LakeShore 7407.  
 1 — Электромагнит, 2 — блок вибрирующего держателя, 3 — вибрирующий пьезоэлемент с креплением для штока, 4 — шток с образцом, 5 — винт управления поворотом образца вдоль оси штока, 6 — винты позиционирования образца вдоль осей X, Y, Z, 7 — стойка измерительной аппаратуры, 8 — тумблер включения стойки аппаратуры, 9 — компьютер (системный блок расположен горизонтально, под монитором), 10 — источник тока.

Использование данного прибора обусловлено оптимальной точностью и быстродействием в автоматизированном режиме для выбранных образцов в широком диапазоне магнитных полей и температур.

### **Техническая спецификация**

- максимальное поле, достижимое на установке: 16.7–25.1 кЭ;
- дискретность изменения поля: 0.001–0.1 Э;
- точность измерения поля: до 0.1 Э;
- стабилизация температуры: 0.1 К;

- точность измерения величины магнитного момента:  $10^{-7}$  Эрг/Гс (emu);
- диапазон рабочих температур: от 5.5 К до 450 К в криостате, от 303 К до 1273 К в термостате.

В основе работы данного магнитометра лежит явление электромагнитной индукции: образец, помещённый между полюсов магнита, создаёт магнитное поле вокруг себя; вибрируя образец меняет магнитный поток в окружающем пространстве, что может быть зафиксировано считывающими катушками в виде, возбуждаемого в них тока.

Переменный опорный сигнал подаётся на пьезоэлемент, приводящий в движение шток с закреплённым на нём образце. Магнитный поток от намагниченного колеблющегося образца индуцирует ток в измерительных катушках в соответствии с законом электромагнитной индукции Фарадея. Напряжение создаваемого тока фиксируется и сравнивается с опорным сигналом с поправкой на фазу колебаний. По отношению амплитуд колебаний опорного и измеряемого сигнала можно определить магнитный момент образца.

Для количественного сравнения магнитных свойств различных образцов требуется постоянство расположения образцов в пространстве относительно измерительных катушек. Ввиду различий формы, материалов и однородности образцов требуется калибровка относительно эталона. Вместо одного датчика используются две пары измерительных катушек, расположенные с двух сторон закреплённого на подвижном держателе образца. Центр массы образца должен быть помещён в центр пространства между катушками.

Для определения величины магнитного поля используется датчик Холла, закреплённый на одном из полюсов магнита.

Проведение низкотемпературных измерений выполняется с использованием продувного криостата с использованием жидкого азота в качестве хладагента. Для контроля температуры внутри криостата используется нагревательный элемент, мощность которого регулируется температурным контроллером с помощью стандартного PID-алгоритма по показаниям термопары. Конструкция криостата не позволяет осуществлять рез-

кое изменение температуры образца, поэтому во время температурных измерений проводится стабилизация температуры в течении не менее двух минут для каждой экспериментальной точки.

Установка образца для измерений производится на слабомагнитное крепление (из парамагнитного фибергласса или диамагнитного кварца) с помощью диамагнитного клея и защитной парамагнитной тефлоновой ленты. Для объёмных образцов относительный вклад от держателя и средств крепления в общий измеряемый магнитный момент составлял  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  в магнитном поле 16 кЭ, поэтому учёт их вклада проводился только для плёночных образцов.

Стандартная процедура первичной аттестации магнитных свойств для выбранных образцов включала измерение температурной зависимости магнитного момента по протоколу.

1. Размагничивание образца.
2. Охлаждение в нулевом магнитном поле.
3. Измерение при нагреве в слабом (значительно ниже поля насыщения, обычно при измерениях используется величина 50–100 Э) магнитном поле.
4. Измерение при охлаждении в слабом магнитном поле.
5. Повторное измерение при нагреве в слабом магнитном поле.
6. Размагничивание образца.
7. Охлаждение в нулевом магнитном поле.
8. Измерение при нагреве в сильном (больше поля насыщения, обычно не менее 5 кЭ) магнитном поле.
9. Измерение при охлаждении в сильном магнитном поле.

Полученные данные обрабатывались и использовались для оценки температур магнитных переходов, исходя из которых выбирались температуры для измерений полевых зависимостей магнитного момента образцов. Для более полного понимания наблюдаемых магнитных фаз вдали

от переходов измерялись магнитные гистерезисы. Кривые намагниченности измерялись с переменным шагом по температуре, реже в стабильных состояниях и чаще при приближении к температурам магнитных переходов.

Для количественного сравнения результатов магнитных свойств образцов измеренный магнитный момент приводился к намагниченности после измерения объёма для образцов простой формы или к удельной намагниченности после определения массы образцов сложной формы. Объём образцов вычислялся по измерениям линейных размеров, определённых с помощью штангенциркуля и микрометра, а масса измерялась с помощью весов с точностью 0.5 мг.

Для учёта влияния формы образца на результаты измерений для образцов простой формы проводился расчёт размагничивающего фактора  $N$  по приближённой формуле для прямоугольного параллелепипеда [66]:

$$\begin{aligned} \pi N_z = & \frac{b^2 - c^2}{2bc} \ln \left( \frac{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} - a}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} + a} \right) + \frac{a^2 - c^2}{2ac} \ln \left( \frac{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} - b}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} + b} \right) + \\ & + \frac{b}{2c} \ln \left( \frac{\sqrt{a^2 + b^2} + a}{\sqrt{a^2 + b^2} - a} \right) + \frac{a}{2c} \ln \left( \frac{\sqrt{a^2 + b^2} + b}{\sqrt{a^2 + b^2} - b} \right) + \frac{c}{2a} \ln \left( \frac{\sqrt{b^2 + c^2} + b}{\sqrt{b^2 + c^2} - b} \right) + \\ & + \frac{c}{2b} \ln \left( \frac{\sqrt{a^2 + c^2} + a}{\sqrt{a^2 + c^2} - a} \right) + 2 \arctan \left( \frac{ab}{c\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \right) + \frac{a^3 + b^3 - 2c^3}{3abc} + \\ & + \frac{a^2 + b^2 - 2c^2}{3abc} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} + \frac{c}{ab} \left( \sqrt{a^2 + c^2} + \sqrt{b^2 + c^2} \right) - \\ & - \frac{(a^2 + b^2)^{3/2} + (b^2 + c^2)^{3/2} + (a^2 + c^2)^{3/2}}{3abc}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

где  $a, b, c$  — длины сторон параллелепипеда, соответствующих рёбрам, ориентированным вдоль осей  $X, Y, Z$  соответственно; магнитное поле направлено вдоль оси  $Z$ .

Учёт размагничивающего фактора позволяет сопоставлять результаты измерений, проводимых на разных установках при различных экспериментальных условиях. При анализе результатов, полученных из различных исследований, величина измеренного магнитного поля приводилась к эффективному магнитному полю по формуле:

$$H_{eff} = H_{ext} - 4\pi NM, \quad (2.2)$$

где  $H_{ext}$  — внешнее магнитное поле,  $M$  — намагниченность (приведённая на объём).

### 2.3. Исследование магнитокалорических свойств

Для объёмных образцов проводились исследования МКЭ прямым и косвенным способом. Для определения МКЭ косвенным способом использовались данные полевых зависимостей намагниченности, полученные на вибрационном магнитометре. Прямое измерение МКЭ осуществлялось в рамках выполнения работы на установке MagEq MMS 801. Общий вид установки представлен на рис. 2.6.

#### **Техническая спецификация**

- Диапазон магнитных полей: от -1.79 до +1.79 Тл.
- Минимальное остаточное магнитное поле: 0.028 Тл.
- Частота изменения поля: 0.1–1.8 Гц.
- Диапазон стабилизируемых температур: 200–370 К.
- Чувствительность измерительной термопары: 0.025–10 К.

Магнитное поле создаётся с помощью системы постоянных магнитов, позволяющей адиабатично достичь величины внешнего магнитного поля до 18 кЭ. Величина магнитного поля контролируется с помощью цилиндров Хальбаха, приводимых в движение с помощью шагового механизма. Использование постоянных магнитов позволяет достигать значительных скоростей изменения магнитного поля, недоступных для электромагнитов ввиду высокой индуктивности.



Рисунок 2.6. Общий вид установки MagEq MMS 801 для измерения магнитокалорического эффекта. 1 — измерительная вставка, 2 — заливной криостат, 3 — магниты, 4 — Насос, 5 — Компьютер, 6 — Вольтметр для измерения данных термопары для измерения эффекта, 7 — термоконтроллер, 8 — гауссметр, 9 — блок управления шаговыми двигателями магнитов, 10 — дисплей датчика давления.

Контроль и стабилизация температуры осуществляется с помощью на-

гревательного элемента и PID-регулятора внутри заливного криостата. Температура внутри криостата и изменение температуры образца при приложении магнитного поля измеряются термосопротивлением и дифференциальной термопарой, зажимаемой между двумя пластинками образца исследуемого состава.

В рамках выполнения текущей работы исследовались объёмные образцы состава *Ni-Mn-In-B* в магнитном поле до 18 кЭ, в диапазоне температур 210–370 К с постоянным шагом по температуре равном 1 К. Измерения проводились после стабилизации температуры в течении не менее двух минут без предварительного размагничивания образца. Скорость изменения магнитного поля при измерении составляла 1 Тл/с.

Для исследованных образцов также был определён МКЭ косвенным методом в виде изменения энтропии образца, связанной с изменением магнитного упорядочения. Разница между изотермической работой по намагничиванию образца при двух различных температурах, делённая на разницу этих температур, определяет изменение магнитной части энтропии  $S$  при намагничивании образца при смене температуры:

$$\Delta S_T = \frac{1}{T_2 - T_1} \left( \int H dM_{T_2} - \int H dM_{T_1} \right). \quad (2.3)$$

То есть для получения величины магнитокалорического эффекта косвенным способом необходима серия изотермических полевых зависимостей намагниченности при нескольких температурах.

Для определения МКЭ косвенным методом в текущей работе использовались данные, полученные на вибрационном магнитометре.

#### 2.4. Исследование магнитотранспортных свойств

Явления переноса электрического заряда в исследуемых образцах изучались с помощью измерительного комплекса «Кинетика» (рис. 2.7). Установка позволяет измерять электрическое сопротивление и ЭДС Холла тонких и объёмных образцов в широком интервале температур и магнитных полей.

## Техническая спецификация

- максимальное магнитное поле, достижимое на установке: 21 кЭ
- дискретность изменения магнитного поля: 50 Э;
- точность измерения магнитного поля: до 0.5 Э;
- стабилизация температуры: 0.1 К;
- диапазон рабочих температур: от 80 К до 415 К.
- диапазон измеряемых сопротивлений: от  $10^{-8}$  до  $10^9$  Ом.

Измерение электрического сопротивления осуществляется четырёх-контактным методом на образцах формы прямоугольного параллелепипеда. Измерение ЭДС Холла проводится с помощью двух независимых контактов. Таким образом подготовленный для измерений образец должен иметь шесть контактов: два токовых контакта с торцов, два контакта для измерения электрического сопротивления (напряжения), расположенных вдоль длинной стороны, и два противопоставленных контакта для измерения ЭДС Холла на длинных гранях образца.

Температурная зависимость электрического сопротивления исследовалась в режиме «на проходе», то есть без дополнительной промежуточной стабилизации температуры для каждой конкретной точки.

Полевые зависимости ЭДС Холла и электрического сопротивления проводятся поточечно со стабилизацией не менее пяти секунд при заданном значении силы тока через электромагнит, создающий внешнее магнитное поле. При измерении каждого значения напряжения Холла также происходит измерение величины магнитного поля с помощью датчика Холла.

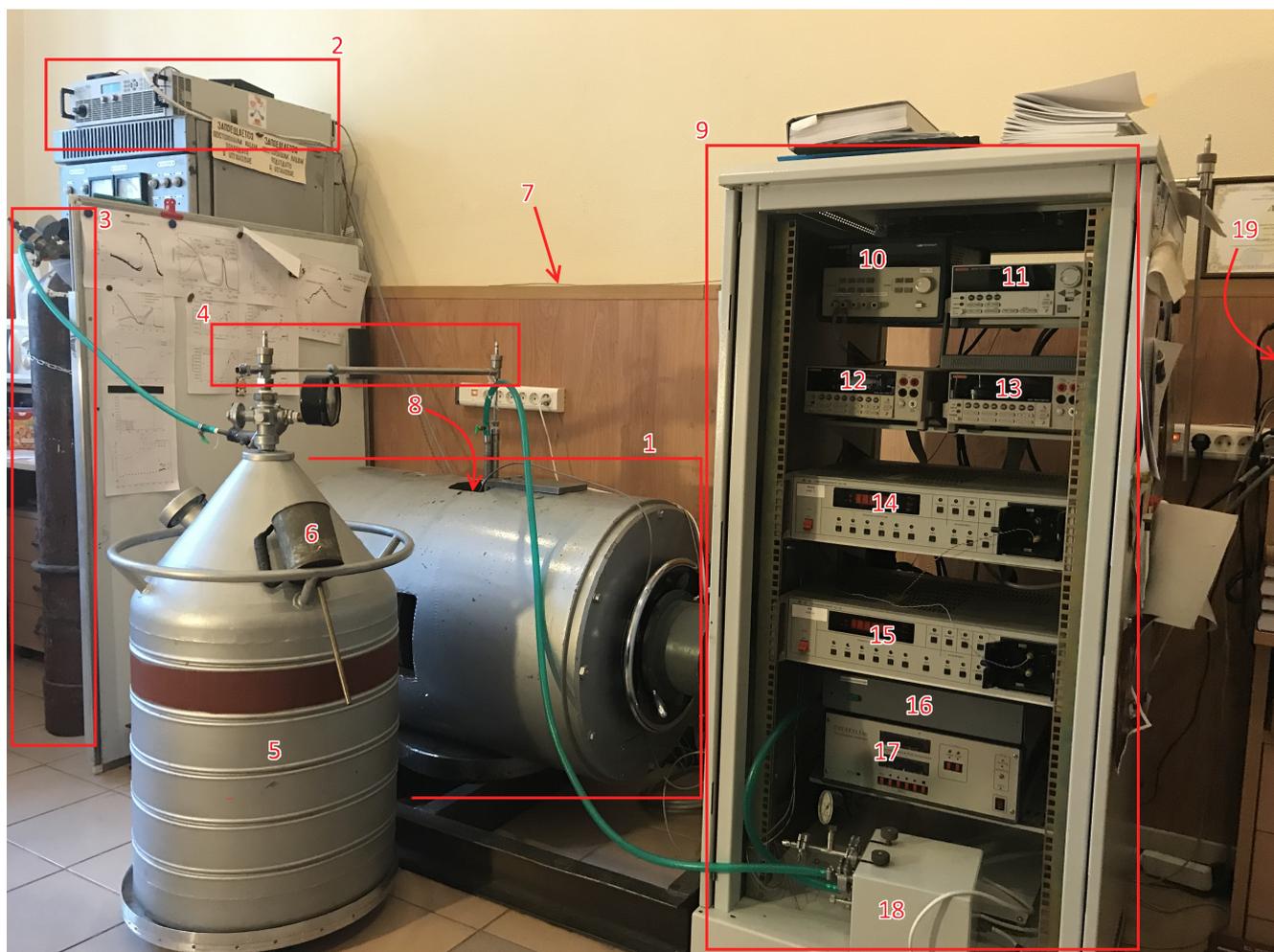


Рисунок 2.7. Общий вид установки для измерения транспортных свойств «Кинетика». 1 — электромагнит, 2 — источник питания электромагнита, 3 — баллон с гелием, 4 — капилляр для подачи хладагента, 5 — дьюар с хладагентом на подвижной платформе, 6 — воронка для заливки дьюара, 7 — трубка для проверки уровня хладагента в дьюаре, 8 — криостат с образцом (внутри электромагнита), 9 — стойка измерительной аппаратуры, 10 — источник тока датчика Холла, 11 — источник тока образца, 12 — мультиметр Keithley для измерения магнитосопротивления, 13 — мультиметр Keithley для измерения ЭДС Холла, 14 — нановольтметр В2-38 для измерения ЭДС Холла, 15 — нановольтметр В2-38 для измерения магнитосопротивления, 16 — блок сопряжения, 17 — термоконтроллер, 18 — маностат, 19 — управляющий компьютер (за кадром, справа).

Для исключения влияния паразитных чётных по величине магнитного

поля или электрического тока эффектов из ЭДС Холла измерения проводятся четыре раза в различных направлениях магнитного поля и электрического тока, после чего математически выделяется нечётная составляющая. Так как результаты измерений записываются как зависимости от силы тока, протекающего через электромагнит, то данные каждой из четырёх зависимостей интерполируются по показаниям датчика Холла для корректного сопоставления значений при одинаковом магнитном поле.

#### 2.4.1. Определение коэффициентов Холла

Как обсуждалось ранее удельное сопротивление Холла связано с магнитным полем и намагничённостью материала:

$$\rho_{Hall} = R_0 B + R_S M, \quad (2.4)$$

Оба коэффициента НЭХ и АЭХ представляют определённый интерес, поэтому возникает необходимость их разделения. Для этого существует несколько способов. Наиболее доступным методом является аппроксимация полевой зависимости сопротивления Холла двумя линейными зависимостями:  $\rho_{Hall} = R_S M$  в слабых полях и  $\rho_{Hall} = R_0 B$  в сильных магнитных полях. Данный метод пренебрегает влиянием НЭХ в слабых полях и АЭХ в сильных полях, что может быть успешно использовано для многих классических ферромагнетиков. Однако, как было показано в [67], в случае невозможности выделения явных линейных областей зависимости могут возникнуть трудности в разделении коэффициентов. Также этот метод не позволяет определять НЭХ и АЭХ в случае, если оба коэффициента одного порядка.

Другая методика предполагает приведение соотношения (2.6) к виду:

$$\frac{\rho_{Hall}}{B} = R_0 + R_S \frac{M}{B}. \quad (2.5)$$

Таким образом, перестроив полевую зависимость сопротивления Холла в новых координатах  $\frac{R}{B}$  ( $\frac{M}{B}$ ) и исключив особенность в нуле, можно получить линейную зависимость, из которой можно вывести соответствующие коэффициенты. Однако при наличии дополнительных вкладов, на-

пример, топологического эффекта Холла, зависимость перестаёт быть линейной, а метод не способен дать даже оценочные значения коэффициентов.

Более обобщённый метод предполагает прямую аппроксимацию формулы 2.6 полевой зависимостью намагниченности, считая В и М функциями Н, которые могут быть получены из независимых исследований намагниченности. Данный способ требует использования численных методов, но позволяет получать точные значения коэффициентов НЭХ и АЭХ.

В текущей работе использовался последний метод с аппроксимацией методом наименьших квадратов для общего случая. Для обработки была написана программа на языке программирования Python. При сопоставлении данных полевых зависимостей намагниченности и сопротивления Холла вводилась поправка на размагничивающий фактор и различия в условиях эксперимента для двух установок. Таким образом данные пере-страивались относительно одинаковых значений эффективного магнитного поля. Следует также упомянуть, что ввиду наличия связи АЭХ с сопротивлением, а НЭХ с плотностью эффективного носителя заряда, то существует также возможность определения одного из коэффициентов косвенно, позволяя успешно разделить вклады. Данная методика тем не менее требует априорного точного знания о поведении этих зависимостей, что редко представляется возможным.

Разделение коэффициентов выше температуры Кюри возможно, однако требует изменения подхода. Так как полевая зависимость намагниченности парамагнетика линейна, то и зависимость сопротивления Холла от внешнего магнитного поля для него линейная, поэтому коэффициенты Холла в формуле 2.6 математически равноправны и неразделимы:

$$\rho_{Hall} = R_0(\chi + 1) + R_S\chi = (R_0 + const_1 R_S) const_2 H. \quad (2.6)$$

Однако следует помнить, что представленное выражение определяет зависимость для одной конкретной температуры. В случае если коэффициенты Холла в некотором диапазоне температур являются постоянными, то возможно их разделение даже в парамагнитном состоянии [68]. Если коэффициенты обладают температурной зависимостью, то возможно «фик-

сирование» одного из коэффициентов с помощью экстраполяции его температурной зависимости до температуры Кюри. Таким образом, предполагая, что концентрация эффективного носителя заряда в материале слабо изменяется при переходе в парамагнитное состояние возможно определение коэффициентов Холла, считая зависимость НЭХ известной. В данной работе использована такая методика для ряда образцов с использованием методов численного исчисления.

### Глава 3. Магнитные и магнитотранспортные свойства сплавов *Ni-Mn-In-B*

Тройные сплавы  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  являются хорошо изученным объектом исследования, в котором наблюдается магнитоструктурные фазовые переходы. Ранние исследования эффекта Холла на данном сплаве и сплавах, допированных четвертым элементом, продемонстрировали слабую зависимость коэффициентов Холла от температуры с аномальным поведением вблизи температуры магнитоструктурного перехода [69]. Для более детального исследования поведения эффекта Холла требуется изучение образца с ярко выраженным переходом.

В качестве такого объекта исследования в текущей работе был предложен четверной сплав на основе  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  с добавлением бора. Бор, как элемент с малым атомарным радиусом — 98 пм [70], может оказать существенное влияние на перестроение кристаллической решётки при магнитоструктурном фазовом переходе. Независимые исследования *Ni-Mn-In-B* в магнитных полях до 5 Тл продемонстрировали значение магнитосопротивления свыше 50 % [71], что указывает на справедливость заявленной гипотезы о сильном влиянии добавления бора на структурный переход в сплавах.

В текущей главе будут рассмотрены результаты исследования магнитных и магнитотранспортных свойств сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. %. Измерения магнитокалорического эффекта на данных сплавах использовались в качестве сопутствующей методики для выявления особенностей фазовых переходов.

### 3.1. Магнитные свойства $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ и определение фазовых переходов

Для всех сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5, 0.75, 1, 1.1, 1.5, 2$  ат. % были проведены температурные исследования намагниченности в слабых (50 Э) и сильных (16 кЭ) магнитных полях в соответствии с методикой, описанной в разд. 2.2.

Зависимости удельной намагниченности от температуры для всех исследованных сплавов  $NiMnInB$  представлены на рис. 3.1 и рис. 3.2. Из анализа графиков можно заметить, что на всех исследованных образцах имеется температурный гистерезис при нагреве и охлаждении как в сильных, так и в слабых магнитных полях, что свидетельствует о наличии магнитоструктурного фазового перехода первого рода у всех исследованных образцов.

В низкотемпературной области ( $\lesssim 240$  K) для всех образцов наблюдается уменьшение намагниченности при увеличении температуры, что обуславливается переходом из сильномагнитного в слабомагнитное состояние. Для низкотемпературного состояния наблюдается полевой гистерезис, характерный для классических ферромагнетиков, поэтому низкотемпературное состояние можно считать ферромагнитным (или по крайней мере состоянием со значительным ферромагнитным вкладом в намагниченность), которое сменяется на парамагнитное при увеличении температуры. Рост намагниченности для температурной зависимости при нагреве в слабом магнитном поле обусловлен увеличением спонтанной намагниченности размагниченного образца под действием температурных флуктуаций индивидуальных магнитных моментов.

В области температурного гистерезиса происходит магнитоструктурный переход между слабомагнитной низкотемпературной фазой и сильномагнитной (ферромагнитной) высокотемпературной фазой. В более высоких температурах наблюдается переход в слабомагнитное (парамагнитное) состояние для высокотемпературной фазы.

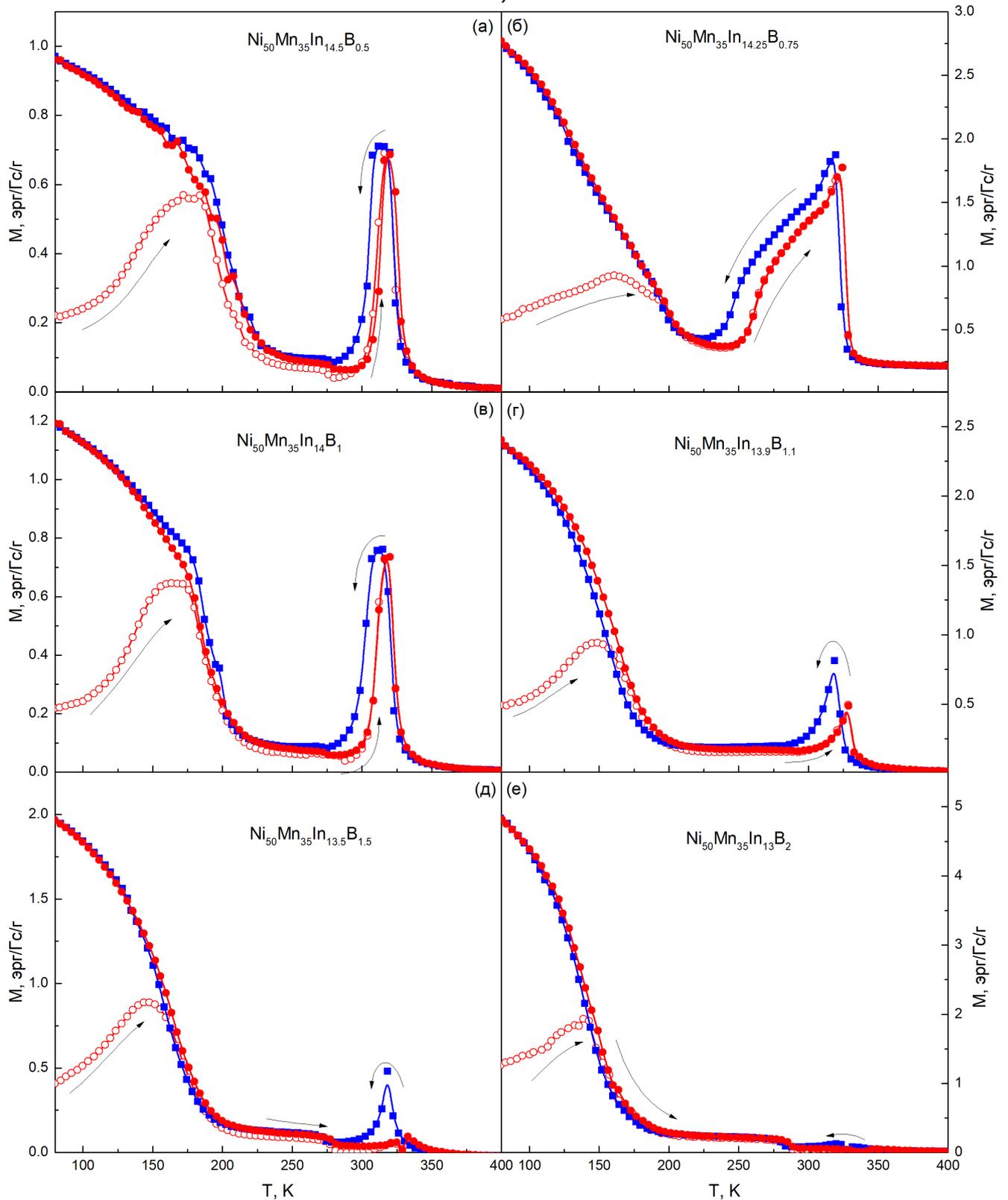
NiMnInB,  $H=50$  Э

Рисунок 3.1. Зависимость удельной намагниченности  $M$  сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. % от температуры  $T$  в магнитном поле 50 Э. а)  $x = 0.5$ , б)  $x = 0.75$ , в)  $x = 1$ , г)  $x = 1.1$ , д)  $x = 1.5$ , е)  $x = 2$ .

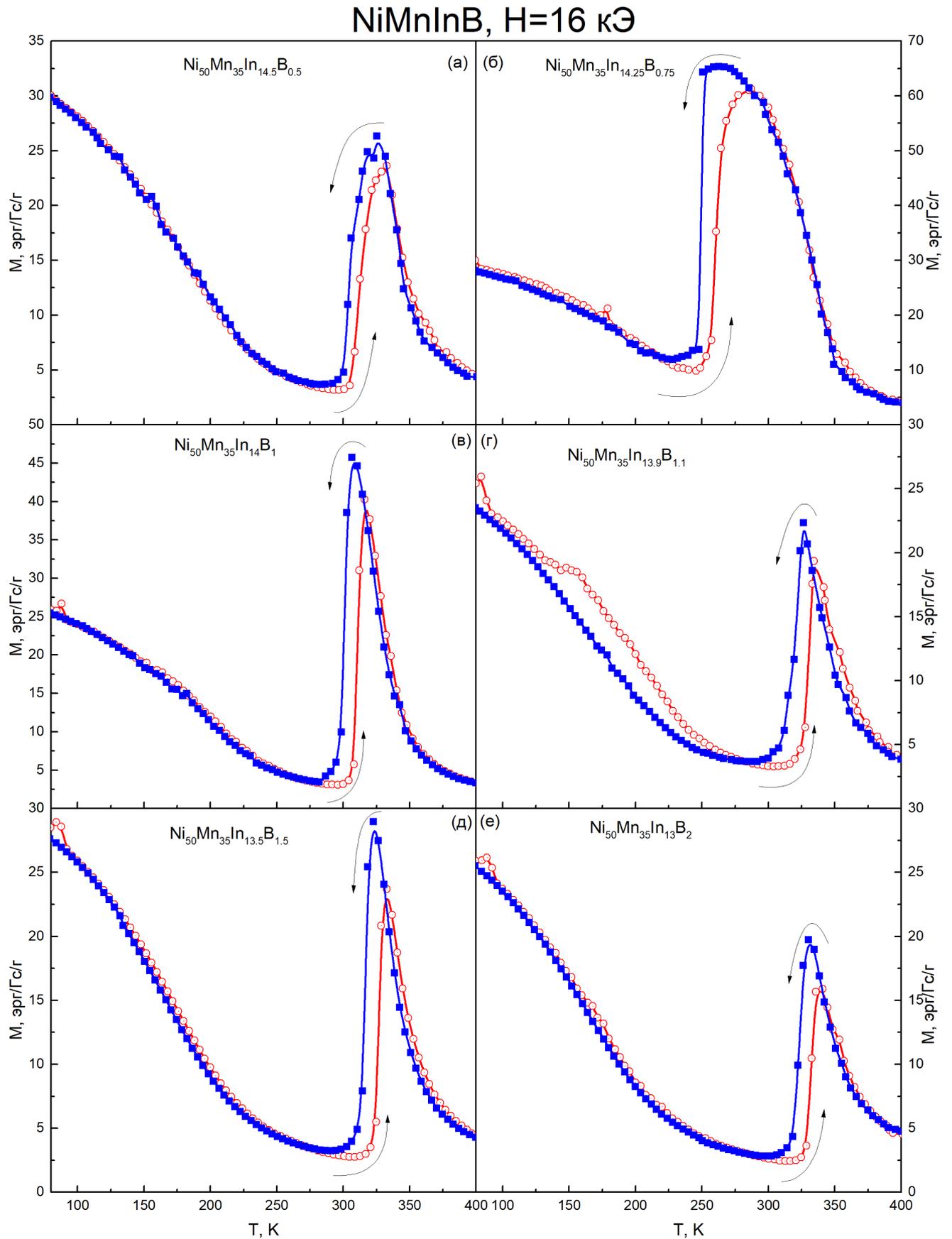


Рисунок 3.2. Зависимость удельной намагниченности  $M$  сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15-x}\text{B}_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. % от температуры  $T$  в магнитном поле 16 кЭ. а)  $x = 0.5$ , б)  $x = 0.75$ , в)  $x = 1$ , г)  $x = 1.1$ , д)  $x = 1.5$ , е)  $x = 2$ .

Как известно из исследований близких составов, в том числе  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  ([72]) высоко- и низкотемпературная фазы отличаются кристаллической структурой и, как следствие, магнитным упорядочением. Традиционно высокотемпературная фаза для подобных сплавов именуется аустенитной, низкотемпературная — мартенситной, а переход между ними — мартенситным.

Температурные зависимости намагниченности были проанализированы с целью определения температур начала и конца мартенситного перехода, а также температур Кюри для аустенитной и мартенситной фаз. Для определения температур начала и конца мартенситного перехода при нагреве ( $A_S, A_F$ ) и охлаждении ( $M_S, M_F$ ) использовались зависимости намагниченности в сильном магнитном поле. Намагниченность в слабых полях считалась линейной и пропорциональной восприимчивости — температуры Кюри для аустенитной и мартенситной фазы определялись путём экстраполяции до нуля обратной намагниченности в слабом магнитном поле. Полученные данные представлены в сводной таблице табл. 3.1.

Таблица 3.1. Фазовые переходы сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. %.

$A_S, A_F$  — температуры начала и конца мартенситного перехода при нагреве,  $M_S, M_F$  — температуры начала и конца мартенситного перехода при охлаждении,  $T_C^M$  — температура Кюри мартенситной фазы,  $T_C^A$  — температура Кюри аустенитной фазы.

Состав	$A_S-A_F$ , К	$M_S-M_F$ , К	$T_C^M$ , К	$T_C^A$ , К
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$	305–333	325–292	162	320
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$	249–279	251–228	167	319
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14}B_1$	300–316	307–282	132	318
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1}$	320–334	327–304	123	319
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}B_{1.5}$	321–333	323–307	143	316
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13}B_2$	325–341	331–310	135	322

Для наглядного сравнения на рис. 3.3 продемонстрированы экспериментальные зависимости удельной намагниченности всех исследованных

сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. % в сильном магнитном поле при охлаждении на одном графике.

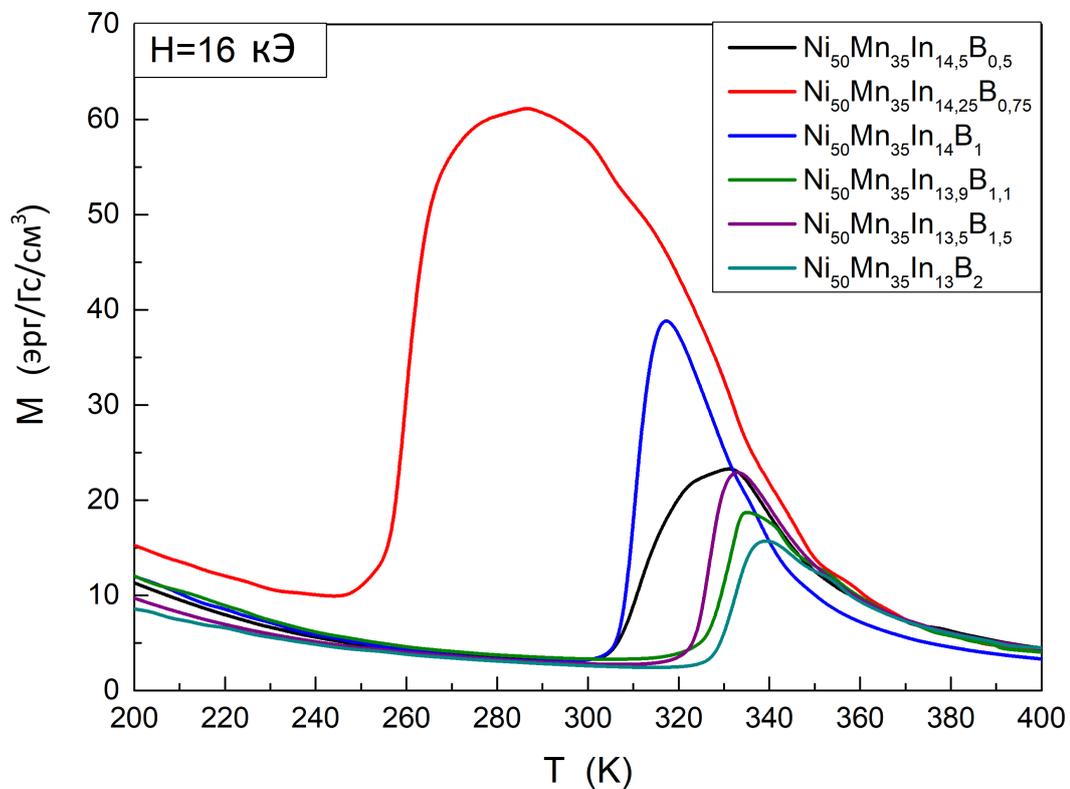


Рисунок 3.3. Зависимость удельной намагниченности  $M$  сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. % от температуры  $T$  в сильном магнитном поле при охлаждении.

Из анализа представленных данных можно заключить, что температура мартенситного перехода меняется нелинейно при увеличении концентрации бора в составе сплава, в то время как температура Кюри аустенитной фазы практически не меняется. Разница между температурами перехода между сильномагнитным и слабомагнитным состояниями в мартенситной фазе может быть обусловлена неоднородностью состояния вблизи мартенситного перехода.

Как видно из рис. 3.3, температурные зависимости намагниченности для всех составов вдали от непосредственного мартенситного перехода обладают близкими значениями при соответствующей температуре. Более того при сравнении результатов текущего исследования с данными

исходного тройного сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  [72] можно увидеть количественное совпадение величины намагниченности при соответствующей температуре вдали от магнитоструктурного фазового перехода. Данные факты указывают на то, что малые добавки бора в сплав  $NiMnIn$  слабо влияют на магнитные свойства аустенитной и мартенситной фазы исходного сплава, однако существенно изменяют характер мартенситного перехода, а именно температуры и скорость мартенситного превращения.

В сильном магнитном поле свойства сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$  слабо подвержены влиянию температуры в диапазоне  $\approx 260\text{--}300$  К, что указывает на наличие стабильного аустенитного ферромагнитного состояния между температурой мартенситного перехода и температурой Кюри аустенитной фазы, в то время как для других сплавов мартенситное превращение частично перекрывается переходом в парамагнитное состояние. Данная особенность сплава с содержанием бора 0.75% выделяет состав из всей серии и делает его особенно перспективным для дальнейшего исследования с целью получения наиболее полных сведений о свойствах обеих фаз сплавов.

Для выявления особенностей перехода и определения наиболее значительных изменений магнитной структуры сплавов были применены магнитокалорические исследования: природа магнитокалорического эффекта (МКЭ) связана с энтропией магнитной и кристаллической структуры, поэтому его исследование является эффективным методом изучения магнитных переходов и их особенностей.

Для всех составов серии образцов были исследованы температурные зависимости МКЭ при нагреве и охлаждении в магнитном поле до 18 кЭ. На рис. 3.4 и рис. 3.5 отображены результаты измерения МКЭ для сплавов с содержанием бора 0.5 и 0.75%. Общее поведение МКЭ представленных составов типично для всех исследованных образцов.

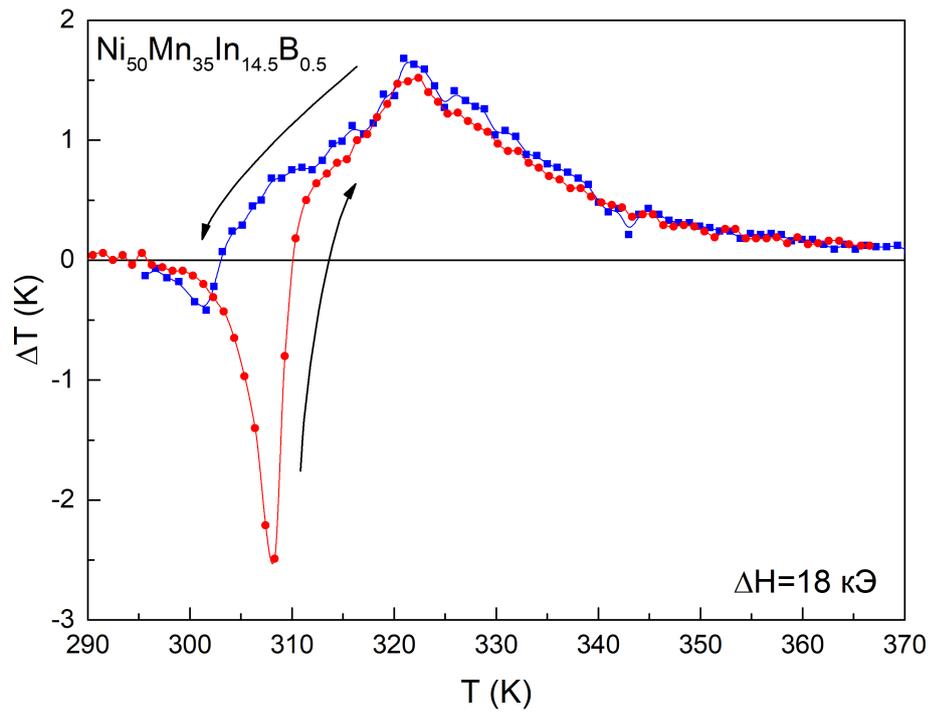


Рисунок 3.4. Зависимость МКЭ  $\Delta T$  от температуры  $T$  для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$  при приложении магнитного поля 18 кЭ.

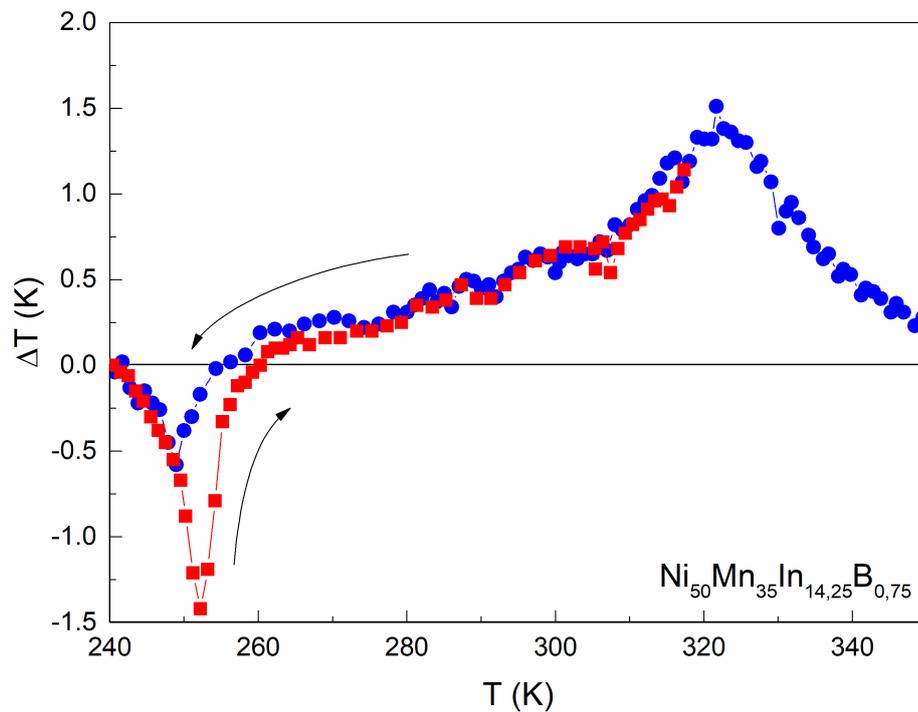


Рисунок 3.5. Зависимость МКЭ  $\Delta T$  от температуры  $T$  для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$  при приложении магнитного поля 18 кЭ.

На графиках видны экстремумы, которые соответствуют магнитным фа-

зовым переходам в магнитном поле величиной 18 кЭ. Переход между парамагнитным и ферромагнитным состоянием аустенитной фазы при нагреве и охлаждении наблюдается при одинаковой температуре  $T_C^A$ , температуре Кюри в ненулевом магнитном поле, и проявляется в явном локальном максимуме МКЭ. Локальные минимумы на температурных зависимостях МКЭ соответствуют мартенситному переходу, наблюдаются при различных температурах при измерении в режиме нагрева и охлаждения и имеют неодинаковую величину эффекта. Различие между температурами экстремумов объясняется температурным гистерезисом мартенситного перехода, перехода первого рода, а разница в величинах эффекта при переходе связана с необходимостью затраты большей энергии при переходе при охлаждении. В отдалении от температуры Кюри и мартенситного перехода более экстремумов не наблюдается, что означает наличие стабильных состояний, не подверженных магнитным фазовым переходам.

Сводные данные по результатам исследования МКЭ для всех изученных составов приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Магнитокалорические свойства сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. %.  $\Delta T_M$  и  $\Delta T_C$  — величины экстремумов МКЭ, а  $T_M$  и  $T_C$  — соответствующие температуры, при которых они наблюдаются.

Состав	Нагрев		Охлаждение	
	$T_M, K$	$\Delta T_M, K$	$T_C, K$	$\Delta T_C, K$
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$	308	-2.49	321	1.68
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$	252	-1.42	322	1.55
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14}B_1$	310	-1.89	321	1.44
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1}$	322	-0.23	329	0.54
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}B_{1.5}$	324	-1.05	326	1.37
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13}B_2$	328	-0.43	329	0.78

При сравнении результатов исследования магнитокалорических и магнитных свойств сплавов можно заключить, что температуры экстремумов МКЭ находятся вблизи определённых ранее магнитных переходов

(см. табл. 3.1): максимальные абсолютные значения МКЭ наблюдаются в состоянии со значительным изменением намагниченности при изменении температуры (1.8). Различие между температурами перехода в парамагнитное состояние для высокотемпературной фазы, установленного разными методами, согласуется с термодинамической теорией для магнетиков — приложение сильного магнитного поля приводит к увеличению температуры перехода.

Оценка температуры Кюри для образцов с номинальным содержанием бора 1.1 и 2% показывают наиболее высокие значения, что приводит к уменьшению величины наблюдаемого МКЭ вблизи перехода в парамагнитное состояние. Более того в данных сплавах происходит наложение вклада от мартенситного перехода, эффект которого имеет противоположный знак. Для других составов МКЭ слабо выделяется, из чего можно сделать вывод, что общий характер перехода между ферромагнитным и парамагнитным состоянием для высокотемпературной, аустенитной, фазы слабо зависит от концентрации бора в составе.

Величина МКЭ при мартенситном переходе значительно варьируется при изменении состава, что указывает на существенные отличия в характере перехода: скорость перехода и структурные изменения кристаллической и магнитной решёток.

Следует отметить значительную величину МКЭ для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$ , которая могла бы быть интересна и вне контекста текущей работы для исследования материалов с перспективными магнитокалорическими свойствами. Столь большая величина МКЭ указывает на значительные структурные изменения в исследуемом составе.

Таким образом в результате исследования магнитных и магнитокалорических свойств сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. % были определены магнитные фазовые переходы и выявлены два перспективных для последующего исследования состава —  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$ . Первый обладает значительным диапазоном температур, в котором наблюдается стабильные магнитные фазы, а второй значительными структурными изменениями при мартенситном переходе. Выбор этих двух образцов позволит наиболее полно раскрыть особенности

отдельных фаз и переходов между ними при последующем исследовании магнитотранспортных свойств.

### 3.2. Магнитотранспортные свойства $Ni-Mn-In-B$

В текущей работе были проведены исследования температурных и полевых зависимостей электрического сопротивления и эффекта Холла для сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$  с целью выявления особенностей стабильных магнитных фаз и переходных процессов.

#### 3.2.1. Магнитотранспортные свойства $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$

Как было отмечено ранее в 3.1 магнитные свойства сплавов на основе  $NiMnIn$ , допированных бором слабо зависят от концентрации бора ниже 2 ат. %. Однако бор оказывает значительное влияние на магнитоструктурный переход исходного тройного сплава. Сплав  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$  обладает наиболее низкой температурой магнитоструктурного перехода, что позволяет наиболее полно изучить особенности отдельных фаз в сплаве.

Результаты исследования магнитотранспортных свойств сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$  представлены на рис. 3.6. Электрическое сопротивление изменяется более чем в два раза при магнитоструктурном фазовом переходе как при охлаждении, так и при нагреве. Значительное изменение электрического сопротивления проявляется в величине магнитосопротивления, что продемонстрировано на представленной температурной зависимости магнитосопротивления при охлаждении. Минимальное значение магнитосопротивления в магнитном поле 20 кЭ достигает величины  $-10\%$  и наблюдается при температуре 248 К, что хорошо согласуется с результатами исследования магнитных переходов для данного образца.

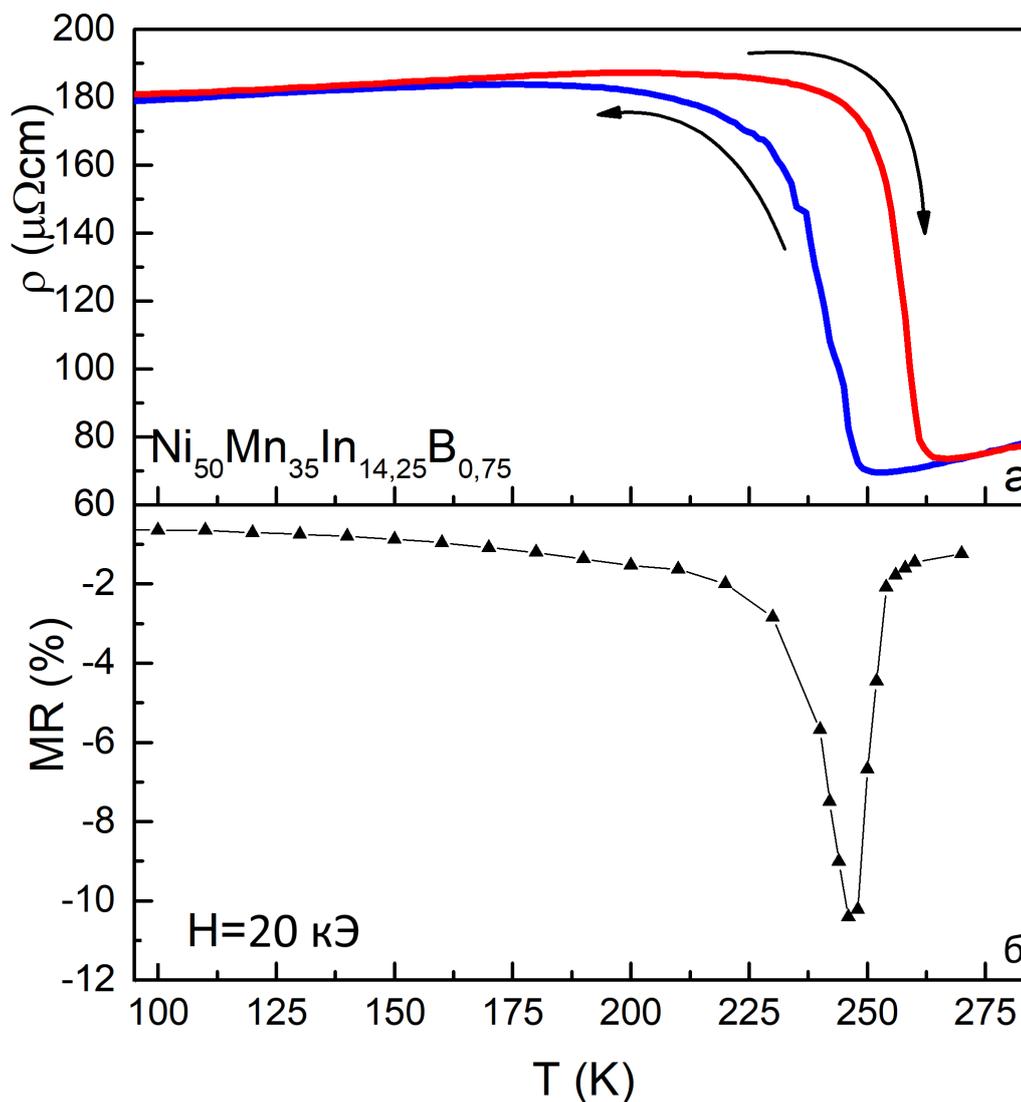


Рисунок 3.6. Температурные зависимости а) электрического сопротивления  $\rho$  и б) магнитосопротивления  $MR$  сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14.25}\text{B}_{0.75}$ .

В низкотемпературной области наблюдается монотонно возрастающая с температурой зависимость электрического сопротивления во всём температурном диапазоне существования мартенситной фазы. Остаточное сопротивление при нулевой температуре было оценено по линейной экстраполяции как 170 мкОм·см, что выше значения 150 мкОм·см, определённого как оценочное пороговое значения для изменения температурной зависимости сопротивления с возрастающей на убывающую [23].

Так как при охлаждении образец  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14.25}\text{B}_{0.75}$  обладает более широким температурным диапазоном, где можно наблюдать высокотемпе-

ратурную, аустенитную, фазу в ферромагнитном состоянии, то исследования эффекта Холла, будучи нацеленными на выявления особенностей отдельных фаз, проводились из нагретого состояния с постепенным понижением температуры при каждом последующим измерении.

Результаты измерений эффекта Холла для нескольких характерных температур отображена на рис. 3.7. На графике представлены зависимости сопротивления Холла от эффективного магнитного поля, то есть с учётом размагничивающего фактора, а также соответствующие им аппроксимации, построенные по соотношению (1.5). Выбор температур обусловлен стабильностью фазовых состояний. Представленные зависимости типичны для соответствующих им состояний: сильномагнитного мартенситного и сильномагнитного аустенитного — зависимости при других температурах описываются близкими к изображённым на графике зависимостями. Общее поведение полученных зависимостей характерно для ферромагнитных материалов [73, 74].

Тем не менее для зависимостей эффекта Холла в высокотемпературной фазе чёткое разделение на линейные зависимости до и после насыщения является проблематичным, поэтому применение традиционного метода аппроксимации прямыми для нахождения коэффициентов Холла является некорректным. Для определения коэффициентов использовался численный метод аппроксимации, описанный в разд. 2.4.1. Для мартенситной фазы было проведено сравнение результатов приближённого метода и точного численного аппроксимационного решения — полученные значения коэффициентов согласовывались с различием не более 15%. Вычисленные величины  $R_0$  и  $R_S$  для аустенитной фазы одного порядка, что означает недопустимость использования линейного приближения сильного и слабого магнитных полей для определения коэффициентов Холла.

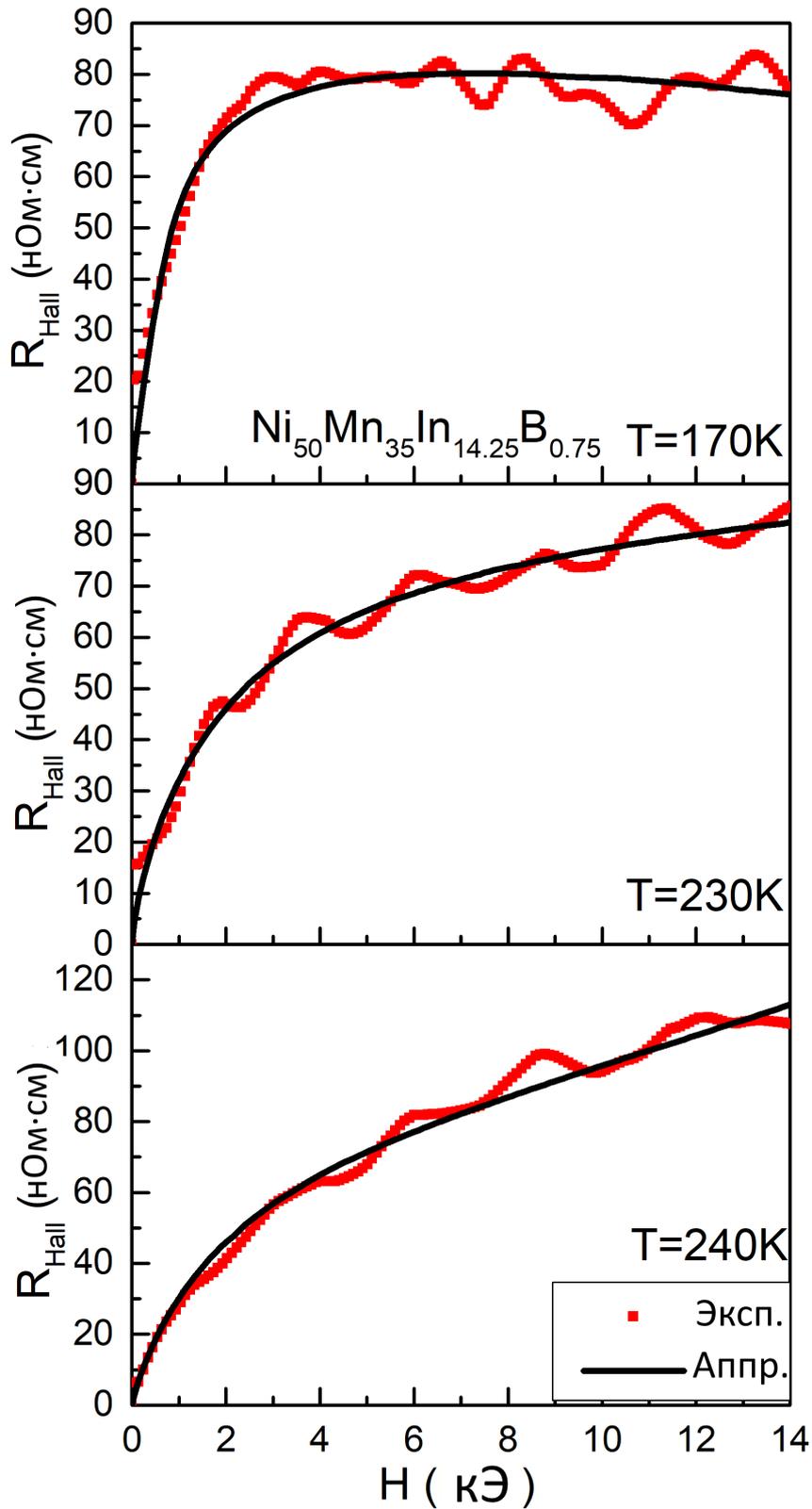


Рисунок 3.7. Экспериментальные и аппроксимированные зависимости сопротивления Холла  $R_{Hall}$  от величины магнитного поля  $H$  сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14.25}\text{B}_{0.75}$  при температурах 170, 230 и 240 К.

Используя данные аппроксимации сопротивления Холла были получе-

ны температурные зависимости коэффициентов нормального ( $R_0$ ) и аномального ( $R_S$ ) Холла, которые представлены на рис. 3.8.

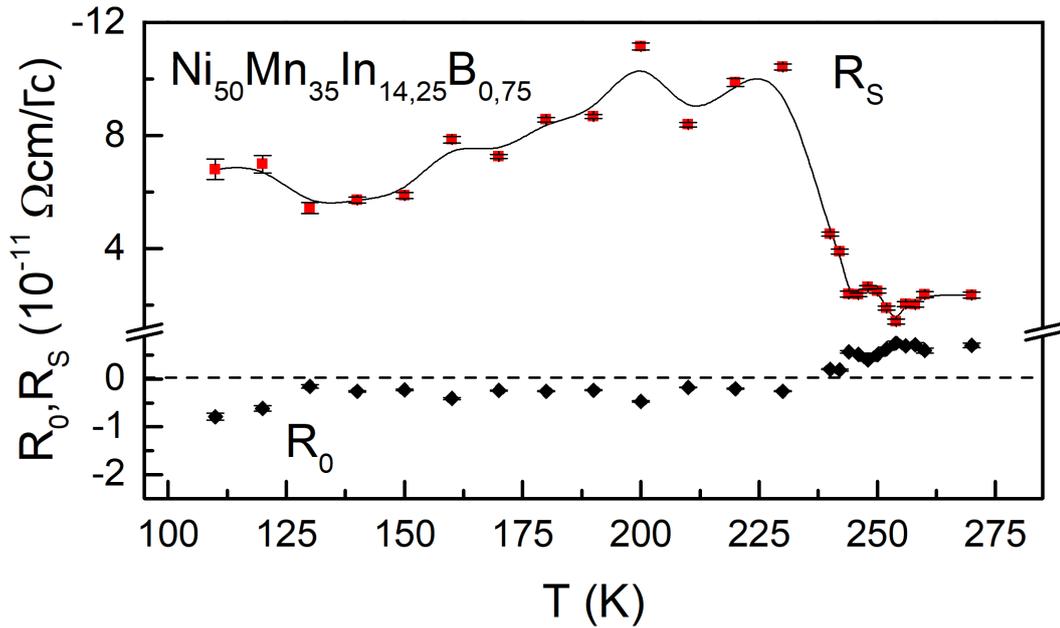


Рисунок 3.8. Температурные зависимости коэффициентов нормального ( $R_0$ ) и аномального ( $R_S$ ) эффекта Холла сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ .

Температурная зависимость коэффициента нормального эффекта Холла является возрастающей с локальным минимумом вблизи температуры Кюри мартенситной фазы. В окрестности мартенситного перехода происходит смена знака, что указывает на смену знака эффективного носителя заряда. Данное наблюдение согласуется с результатами раннего исследования исходного тройного сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  и других четверных составов на его основе с близким соотношением компонент [75].

Поведение коэффициента аномального эффекта Холла напротив демонстрирует значительные отличия вблизи мартенситного перехода. Во время перехода происходит резкий скачок коэффициента  $R_S$ . Таким образом можно заключить, что механизмы рассеяния носителей заряда на примесях и неоднородностях кристалла для мартенситной и аустенитной фазы различны.

При построении зависимости  $R_{Hall} \approx \rho^\alpha$  в логарифмическом масштабе можно определить показатель  $\alpha$ , величина которого указывает на механизм рассеяния заряда в материале. В области перехода показатель ока-

зался равным  $\alpha = 1.4 \pm 0.1$ , в аустенитном состоянии —  $\alpha = 4.6 \pm 3.8$ , а в мартенситном — отрицательным, что указывает на невозможность приписывать ни одну из известных теорий механизмов рассеяния данному сплаву.

В слабомагнитном состоянии между оценённой ранее температурой Кюри мартенситной фазы  $T_C^M = 167$  К и мартенситным переходом наблюдается рост коэффициента аномального эффекта Холла, что, вероятно, обусловлено процессами, связанными с мартенситным превращением. Для лучшего понимания переходных процессов был исследован образец  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$ .

### 3.2.2. Магнитотранспортные свойства $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$

При начальных исследованиях фазовых переходов в четверных сплавах  $NiMnInB$  образец с содержанием бора 0.5 ат. % продемонстрировал одни из наиболее значительных изменений магнитных свойств вблизи магнитных переходов с явными особенностями на магнитокалорических зависимостях.

Гальваномагнитные свойства сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$  были исследованы с акцентом на изучение особенностей магнитных переходов. Как видно из исследований магнитокалорических свойств образца мартенситный переход более явно проявляется при переходе из низкотемпературной фазы в высокотемпературную (рис. 3.4), то есть при нагреве, поэтому исследования эффекта Холла и магнитосопротивления проводились в таком же режиме. Результаты измерений электрического сопротивления (при охлаждении и нагреве) и магнитосопротивления в магнитном поле до 21 кЭ в зависимости от температуры представлены на рис. 3.9.

Электрическое сопротивление сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$  в низкотемпературной области слабо изменяется с температурой, имеет локальный максимум вблизи оценочной температуры Кюри мартенситной фазы  $T_C^M = 162$  К и обладает величиной порядка 100 мкОм·см. Сплавы с величиной удельного электрического сопротивления в соответствии с критерием Муиджи обладают возрастающей температурной зависимостью электросо-

противления, однако для данного сплава наблюдается область убывания выше температуры  $T_C^M = 162$  К, что указывает на нарушение критерия для низкотемпературной структурной фазы для данного сплава.

Следует отметить узкий (менее 5 К) температурный гистерезис в окрестности мартенситного перехода со значительным изменением электрического сопротивления, что ведёт к появлению высокого значения магнитосопротивления для данного сплава, как видно на температурной зависимости на рис. 3.9(б).

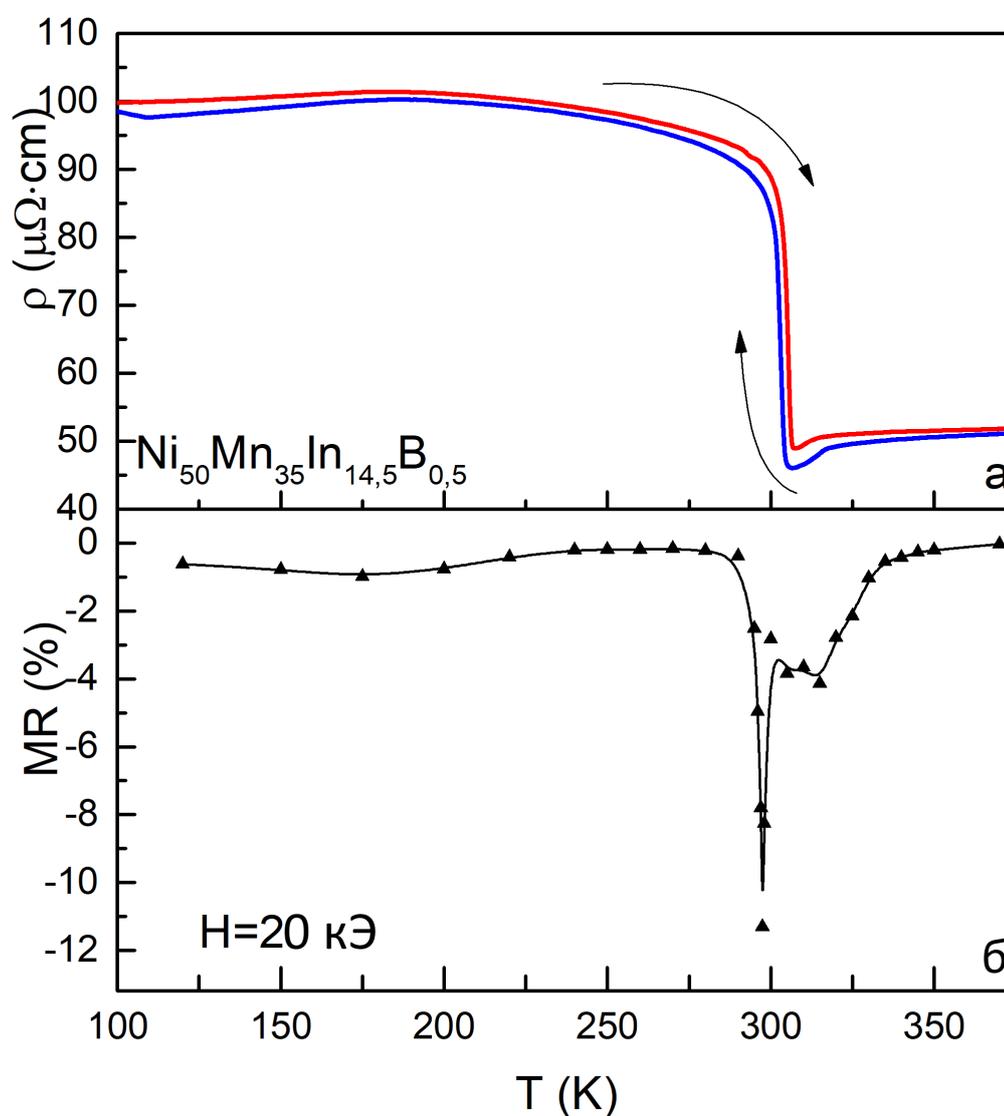


Рисунок 3.9. Температурные зависимости а) электрического сопротивления  $\rho$  и б) магнитосопротивления  $MR$  сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14.5}\text{B}_{0.5}$ .

Температурная зависимость магнитосопротивления также обладает локальными экстремумами вблизи температур Кюри для низкотемпературной ( $T_C^M = 160$  К) и высокотемпературной фаз ( $T_C^A = 325$  К). Таким образом особенности поведения магнитосопротивления, обусловленные магнитными фазовыми переходами, более выражены, чем для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ , что и ожидалось при выборе сплава с содержанием бора 0.5 ат. % для исследований переходных процессов.

Полевые зависимости сопротивления Холла для различных характерных температур с соответствующими им аппроксимациям по 1.5 представлены на рис. 3.10. Выбранные температуры демонстрируют характерные состояния для сплава при температуре ниже мартенситного превращения, в аустенитной фазе в сильномагнитном состоянии и выше температуры Кюри для высокотемпературной фазы.

Общий вид кривых сопротивления Холла от магнитного поля типичен для ферромагнитных материалов, однако в высокотемпературной фазе следует отметить значительный рост сопротивления Холла выше поля технического насыщения материала, в том числе и при температурах выше температуры Кюри, где ожидается ослабление влияния вклада намагниченности в эффект Холла. По полученным экспериментальным зависимостям с помощью численной аппроксимации были определены коэффициенты нормального  $R_0$  и аномального  $R_S$  эффекта Холла, температурная зависимость которых изображена на рис. 3.11.

Во время обработки данных возникли две трудности: нестабильность результатов в непосредственной вблизи мартенситного перехода и определение коэффициентов выше температуры Кюри.

В области мартенситного перехода ( $\pm 5$  К) используемые методы численной аппроксимации давали оценку абсолютных значений коэффициентов эффекта Холла, в два–три раза превышающие значения близких температур с относительным отклонением выше 50%, что, вероятно, связано с различием состояний образца при двух одновременных измерениях эффекта Холла и намагниченности, используемых для определения коэффициентов, а также с проблемами использования термодинамической модели в заведомо нестабильном, переходном состоянии. Ввиду

высокого стандартного отклонения полученные значения исключены из представления на графике.

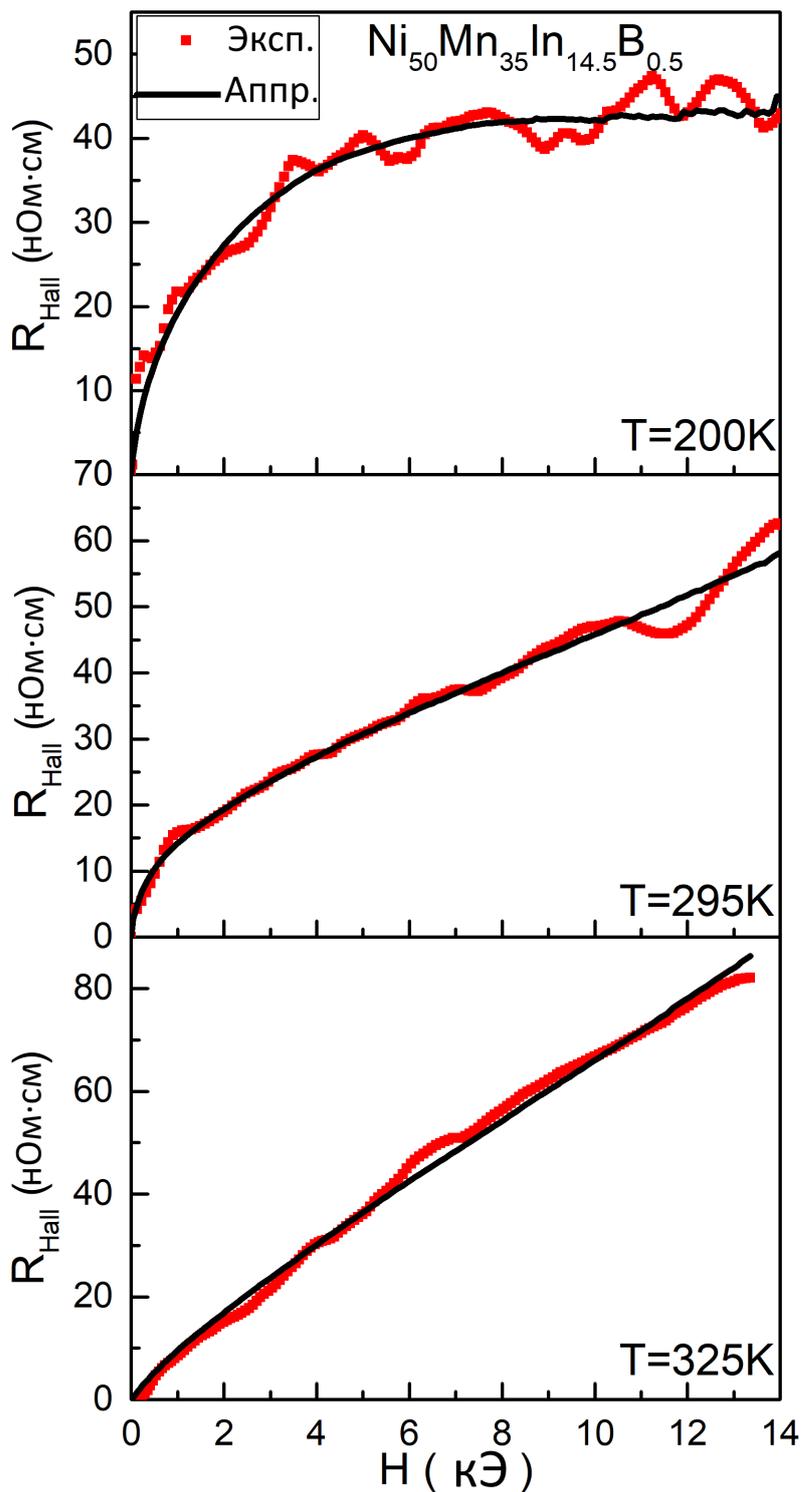


Рисунок 3.10. Экспериментальные и аппроксимированные зависимости сопротивления Холла  $R_{Hall}$  сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$  от величины магнитного поля ( $H$ ) при температурах 200, 295 и 325 К.

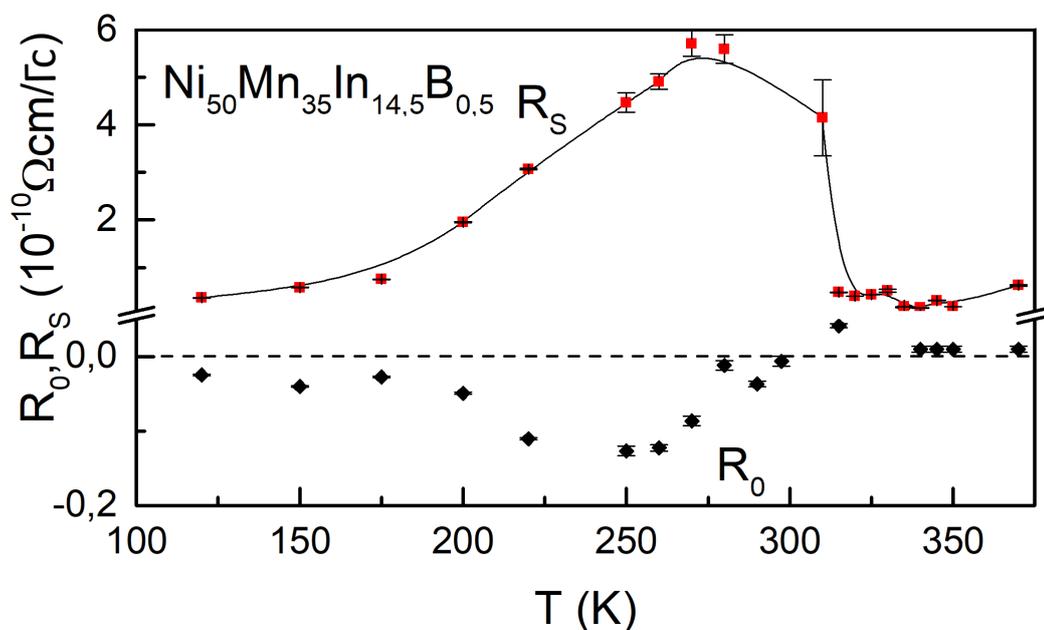


Рисунок 3.11. Температурные зависимости коэффициентов нормального ( $R_0$ ) и аномального ( $R_S$ ) эффекта Холла сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$ .

При температурах выше 325 К были получены зависимости сопротивления Холла, близкие к линейным. Так как численная аппроксимация с помощью метода наименьших квадратов требует наличия системы уравнений с количеством неизвестных меньшим, чем количество независимых уравнений, то для случая линейной зависимости, при которой получаемые уравнения являются линейными комбинациями друг друга, применение данного метода для отдельных температур затруднено. Для разрешения данной проблемы был предложен метод, использующий результаты для нескольких температур, являющийся модификацией метода изложенного в [68]. Вместо постулирования коэффициентов нормального и аномального эффекта Холла константами выше температуры Кюри фиксировался только коэффициент нормального эффекта Холла, который определялся по данным при более низких температурах (ниже температуры Кюри), так как в отсутствии структурного перехода даже при изменении магнитного упорядочения значительные изменения в знаке и плотности носителей заряда в сплаве маловероятны. Таким образом полученная зависимость коэффициента аномального эффекта Холла выше температуры Кюри аустенитной фазы была построена при аппроксимации 1.5 с задан-

ными значениями коэффициентов  $R_0$  нормального эффекта Холла.

В мартенситной фазе коэффициент нормального эффекта Холла отрицательный, обладает локальным минимумом в диапазоне температур между переходом в слабомагнитное состояние и мартенситным превращением. В аустенитном состоянии коэффициент нормального эффекта Холла был определён как положительный. Таким образом, как и в сплаве  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$  наблюдается различие в знаке эффективного носителя заряда высокотемпературной и низкотемпературной фаз.

Аномальный коэффициент эффекта Холла обладает возрастающей зависимостью от температуры в обеих низкотемпературной и высокотемпературной фазах, в том числе и выше температуры Кюри для аустенитной фазы. При мартенситном переходе происходит резкое уменьшение величины  $R_S$ , что указывает на изменение механизмов рассеяния заряда при смене структуры образца во время фазового перехода.

Незначительный рост коэффициента аномального эффекта Холла в области выше температуры Кюри, где полевые зависимости как намагниченности, так и эффекта Холла для данного образца представляют прямые, указывает на наличие некоторых магнитных неоднородностей.

Для данного класса материалов наблюдались антиферромагнитные корреляции, главным образом для низкотемпературной фазы [62, 76], поэтому, если допустить возможность существования остаточных антиферромагнитных взаимодействий выше температуры Кюри высокотемпературной фазы, то вклад от намагниченности такого взаимодействия, увеличивался бы с температурой при наличии сильного магнитного поля, вносящего анизотропию в магнитную структуру, а полевые зависимости, исключая особенно сильные магнитные поля, оставались бы линейными. В тоже время материал в целом преимущественно парамагнитный обладал бы типичными для парамагнетика температурными зависимостями намагниченности. Вероятно, особенности поведения аномального эффекта Холла при высоких температурах для данного сплава связаны именно с этим механизмом.

Попытка определить механизмы рассеяния для данного сплава с помощью зависимости аномального коэффициента Холла от электрического

сопротивления при различных температурах также как и для предыдущего сплава оказалась безуспешной.

### 3.2.3. Анализ результатов магнитотранспортных свойств сплавов на основе *Ni-Mn-In-B*

Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры низкотемпературной структурной фазы изученных сплавов ( $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$ ) проявляет особенности, нехарактерные для обычных сплавов — при величине сопротивления выше 150 мкОм·см наблюдается рост сопротивления с температурой, а при сопротивлении  $\rho \approx 100$  мкОм·см — область убывания, что противоречит критерию Муиджи.

При изучении характерного поведения зависимостей электрического сопротивления от температуры в оригинальном исследовании ([23]) Дж. Х. Муиджи было продемонстрировано, что для аморфных сплавов критическая область сопротивлений смены поведения температурных зависимостей шире для аморфных сплавов, чем для кристаллических объёмных или плёночных образцов. Бор, являясь аморфизатором, мог оказать влияние на исследованные сплавы и расширить диапазон критических значений для смены поведения зависимостей электрического сопротивления от температуры.

Наличие перехода в структурную фазу с более низким значением электрического сопротивления также может оказать влияние на температурную зависимость ввиду возможности вклада в общее сопротивление от высокотемпературной фазы при низких температурах.

Вклад от d-электронов переходных элементов, из-за низкой подвижности этих носителей тока обычно считается пренебрежимо малым для чётных по намагниченности явлений переноса, таких как электросопротивление. Однако в случае для сплавов, в которых вклады от аномального и нормального эффектов Холла являются сопоставимой величины, то есть спин-орбитальное взаимодействие и влияние силы Лоренца на подвижные носители тока соизмеримы, вклад от d-электронов может быть более

существенным. Нарушение критерия Муиджи для сплавов на основе  $Ni-Mn-In-B$ , вероятно, является совмещением всех трёх указанных факторов.

Сравнивая и оценивая результаты исследования эффекта Холла для обоих изученных сплавов (табл. 3.3) в стабильных состояниях мартенситной и аустенитной фаз, можно заключить, что при мартенситном переходе происходит существенное изменение в распределении носителей тока и их рассеянии на примесях и магнитных неоднородностях. Тем не менее величины коэффициентов для обоих сплавов при соответствующих температурах довольно близки друг к другу, более того в области низких температур значения близки к ранним оценкам для тройного сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  [72].

Таблица 3.3. Величины коэффициентов нормального эффекта Холла в мартенситной ( $R_0^M$ ) и аустенитной ( $R_0^A$ ) фазе и аномального эффекта Холла для низкотемпературной ( $R_S^M$ ) и высокотемпературной ( $R_S^A$ ) фаз сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$ .

Коэффициент Холла, Ом·см/ Гс	$Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$	$Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$
$R_0^M$	$\approx -6 \cdot 10^{-12}$	$-(2-4) \cdot 10^{-12}$
$R_0^A$	$\approx 5 \cdot 10^{-12}$	$\approx 5 \cdot 10^{-12}$
$R_S^M$	$(5-7) \cdot 10^{-11}$	$(4-8) \cdot 10^{-11}$
$R_S^A$	$\approx 2 \cdot 10^{-11}$	$(2-4) \cdot 10^{-11}$

Количественное совпадение коэффициентов Холла при низких температурах, а также намагниченности в широком диапазоне температур, исключая область мартенситного перехода, наводит на мысль, что при применении точных численных методов, а не приближённых для исходного тройного сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  и некоторых его производных можно было бы наблюдать похожую картину для эффекта Холла, быть может, с менее явными особенностями при переходе, которые были акцентированы добавлением бора в исходный состав. Следует отметить, что учёт положительного нормального эффекта Холла, величина которого для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$  в аустенитной фазе составляла почти четверть обще-

го эффекта, в низкополевой области при определении аномального Холла приведёт к уменьшению соответствующего коэффициента, усиливая различие между фазами и в других близких составах.

В области температур между фазовыми переходами мартенситной фазы (200–275 К) наблюдается значительный рост коэффициента аномального эффекта Холла с температурой, для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$  существенно более быстрый, чем для образца  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ . Подобный рост коэффициента аномального эффекта Холла наблюдается для некоторых других подобных сплавов [75], однако не носит универсальный характер.

Появление кластеров высокотемпературной фазы в мартенситной фазе не может привести к росту аномального коэффициента эффекта Холла в данных сплавах, так как величина коэффициента аномального эффекта Холла для аустенитной фазы существенно меньше.

Природа данного явления может быть связана различием в электронном заполнении энергетических уровней: электронная проводимость определяется s-электронами в то время как эффект Холла определяется спин-орбитальным взаимодействием и зависит главным образом от d-электронов. Таким образом малые отклонения в плотности электронных d-состоянии при сохранении общего распределения могут приводить к значительным изменениям в холловской проводимости вблизи мартенситного перехода без значительных изменений в электронной проводимости, в особенности, если имеется изменение в распределении между энергетическими подзонами. Расчёт плотности состояний для подобных сплавов был выполнен научной группой Челябинского государственного университета (В. Бучельников, В. Соколовский, М. Загребин) — результаты расчёта представлены на рис. 3.12.

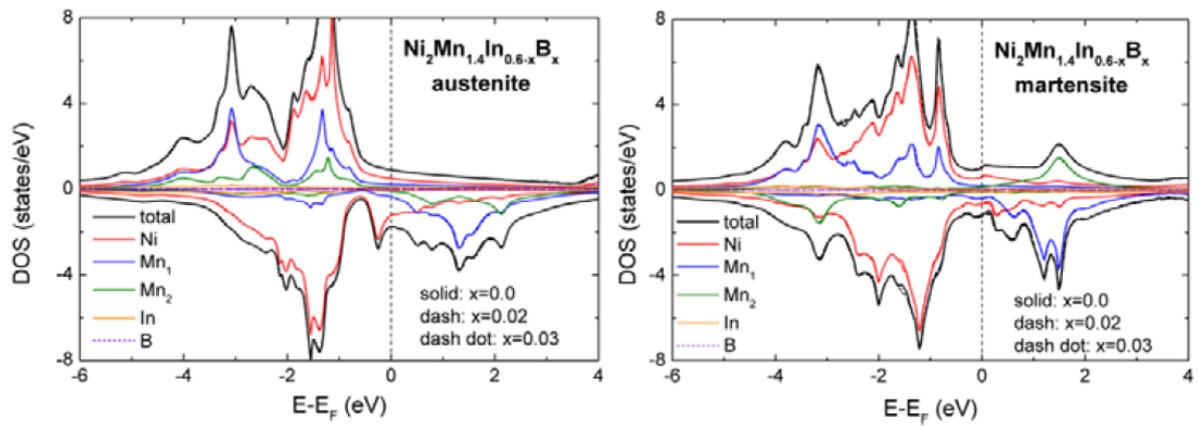


Рисунок 3.12. Расчёт плотности электронных состояний от энергии для сплавов  $NiMnInB$ . Слева представлены разрешённые для каждого атома зависимости для аустенитной структуры, а справа — для мартенситной структуры.

Результаты расчёта плотности электронных состояний указывают на возможность реализации описанного механизма в реальных сплавах  $Ni-Mn-In-B$ . Высокотемпературное и низкотемпературное состояния описываются существенно различающимися распределениями. Таким образом электронный вклад может оказывать значительное влияние на гальваномагнитные явления при магнитоструктурном переходе, при этом слабо проявляясь на магнитокалорических [77] и магнитооптических [78] свойствах или теплоёмкости [79] в сплавах  $Ni-Mn-In$ .

### 3.3. Основные результаты и выводы третьей главы

В ходе исследования магнитных и магнитотранспортных свойств сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. % в широком диапазоне температур и магнитных полей были получены следующие результаты.

1. Допирование исходного сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  бором оказывает слабое влияние на магнитные свойства высокотемпературной и низкотемпературной фаз, однако ведёт к нелинейному смещению температуры магнитоструктурного фазового перехода между ними, а также изменению структурных характеристик перехода.
2. Для сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$  обнаружено нарушение критерия Муиджи в низкотемпературной структурной фазе: для сплава с удельным электрическим сопротивлением выше 150 мкОм·см наблюдается рост температурной зависимости электросопротивления, а для сплава со значением электросопротивления ниже критического — убывание.
3. Разработанная методика определения коэффициентов Холла выше температуры Кюри продемонстрировала наличие растущей температурной зависимости аномального коэффициента Холла для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$ , связываемой с подавлением остаточных антиферромагнитных корреляций в сильном магнитном поле.
4. Исследование гальваномагнитных свойств продемонстрировало значительные различия в транспортных свойствах высокотемпературной и низкотемпературной фаз. Фазы отличаются не только знаком эффективного носителей тока, но и электронным рассеянием в сплавах. Наблюдается рост величины аномального эффекта Холла вблизи магнитоструктурного фазового перехода, что связывается с изменении в электронном заполнении энергетических уровней двух фаз.

## Глава 4. Магнитные и магнитотранспортные свойства $Ni-Mn-Ga$

Также как и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  сплав  $Ni_2MnGa$  является хорошо известным сильномагнитным материалом, проявляющим магнитоструктурный фазовый переход [13], в связи с чем он и его четырёх- (и более) компонентные производные исследуются как потенциальные «умные» материалы для медицины, электроники и высокотехнологичной промышленности.

В рамках данной работы была изучена плёнка состава  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$ . В текущей главе представлены результаты исследования магнитных и гальваномагнитных свойств данного материала.

### 4.1. Магнитные свойства $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$

На рис. 4.1 представлена температурная зависимость магнитного момента плёнки  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$ , полученная по протоколу измерения описанному в разд. 2.2.

Представленные результаты демонстрируют две области со слабоменяющимся магнитным моментом: 100–225 К и 250–350 К. Эти две области описывают два сильномагнитных структурных состояния, наблюдаемых в данном сплаве — низкотемпературное мартенситное и высокотемпературное аустенитное. Область между этими двумя фазами, в которой наблюдается температурный гистерезис, — мартенситный переход. При температуре примерно 375 К наблюдается убывание магнитного момента с температурой, что связано с переходом в слабомагнитное состояние.

Температурная зависимость намагниченности в сильном магнитном поле (см. вставку на рис. 4.1) представляет почти монотонно убывающую функцию. Как видно из рисунка однозначное разделение на две фазы с различными характерными магнитными свойствами в сильном магнитном поле не представляется возможным, то есть обе структурные фазы

данного сплава обладают близкими величинами намагниченности в сильном магнитном поле, а переход оказывается едва различим по небольшому локальному максимуму вблизи 225 К. Различие в намагниченности обеих фаз в магнитном поле ниже насыщения очевидно — две фазы обладают существенно различающимися начальными восприимчивостями.

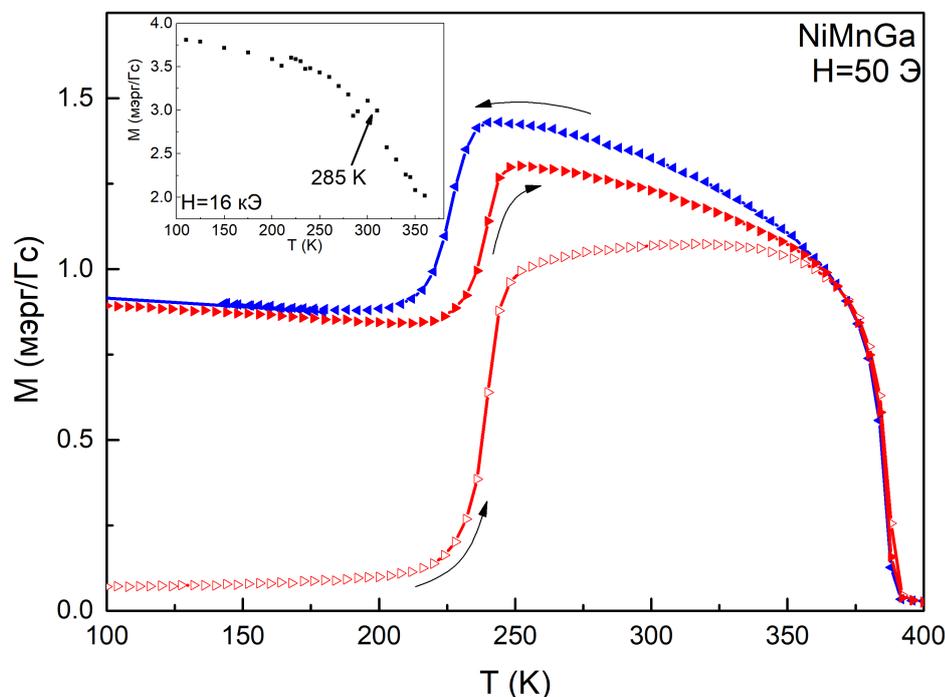


Рисунок 4.1. Температурные зависимости магнитного момента  $M$  плёнки  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  в слабом ( $H = 50$  Э) и сильном ( $H = 16$  кЭ) магнитном поле — на вставке.

На температурной зависимости магнитного момента в сильном поле можно также выделить особенность вблизи 285 К, которую можно связать с так называемым предмартенситным переходом, который наблюдался для некоторых составов  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  и связывается с особенностями уровней Ферми для данных сплавов [80].

Для более полноценного понимания особенностей низкотемпературной и высокотемпературной фаз изучаемого образца были проведены исследования зависимостей намагниченности от величины магнитного поля (рис. 4.2). Общее поведение зависимостей намагниченности от величины магнитного поля обеих структурных описывается традиционным для ферромагнетиков гистерезисом. Из представленных результатов для температур 110 и 250 К становится понятно, что при близких величинах на-

магнитности в высоких полях коэрцитивная сила для мартенситной фазы существенно больше, чем для аустенитной. Также мартенситная фаза насыщается в магнитных полях  $H_S \approx 10$  кЭ, а аустенитная —  $H_S \approx 6$  кЭ с существенно менее явной сменой процесса технического намагничивания на парапроцесс.

Выше температуры Кюри ( $T_C \approx 360$  К) зависимость намагниченности от магнитного поля становится более линейной с повышением температуры, однако при температуре 400 К у линейной зависимости наблюдается излом в магнитном поле 10 кЭ, сменяющийся почти горизонтальной прямой. Линейный участок для данной зависимости продемонстрирован штрихованной прямой на вставке рис. 4.2. При температуре ниже 390 К подобный излом не наблюдается, но имеется изгиб при магнитном поле насыщения аустенитной фазы.

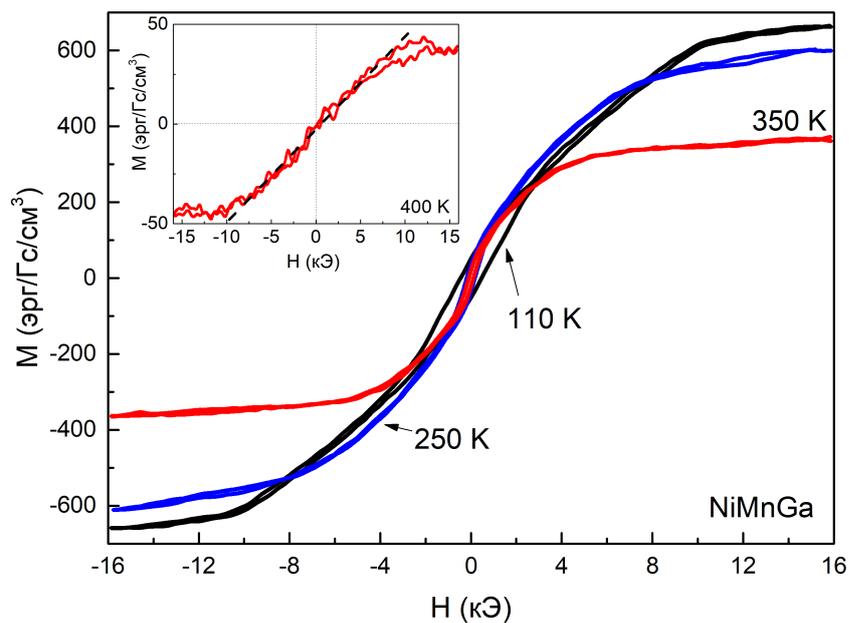


Рисунок 4.2. Зависимость намагниченности  $M$  от величины магнитного поля  $H$  образца  $\text{Ni}_{47.3}\text{Mn}_{30.6}\text{Ga}_{22.1}$  при различных температурах. На вставке — зависимость намагниченности от величины магнитного поля при температуре 400 К в увеличенном масштабе. Штрихованная прямая проведена в линейной области полевой зависимости.

Совпадение величины магнитного поля насыщения для температуры 400 К и для низкотемпературной фазы указывает на возможную связь этих двух состояний. Если учитывать, что мартенситный переход происходит при более низкой температуре, чем наблюдается переход в парамагнитное состояние для мартенситной фазы, то не исключено, что возможные остаточные кластеры мартенситной фазы при высоких температурах могут определять непарамагнитные особенности в зависимости намагниченности от величины магнитного поля.

Исключительно линейная полевая зависимость без видимого гистерезиса с незначительным отклонением прямой от нуля даёт основания для предположения, что наблюдаемое состояние может обладать не только ферромагнитным упорядочением.

#### 4.2. Магнитотранспортные свойства $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$

Температурная зависимость электрического сопротивления сплава  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  (рис. 4.3) является возрастающей функцией во всём исследованном температурном диапазоне, исключая интервал 225–250 К — мартенситный переход, при котором наблюдается температурный гистерезис при нагреве и охлаждении.

Различие между ходом кривых при нагреве и охлаждении при низких температурах, вероятно, связано с применением непрерывного метода считывания результатов, который может приводить к незначительному смещению измеряемой приборами температурой относительно реальной температуры образца. Данный эффект усиливается в случае различия в скорости изменения температуры, которое имеет место при приближении к температуре кипения азота.

Вблизи температуры 360 К наблюдается изменение наклона кривой, что более ярко видно на вставке рис. 4.3, где изображена производная зависимости электрического сопротивления от температуры при нагреве в области высоких температур.

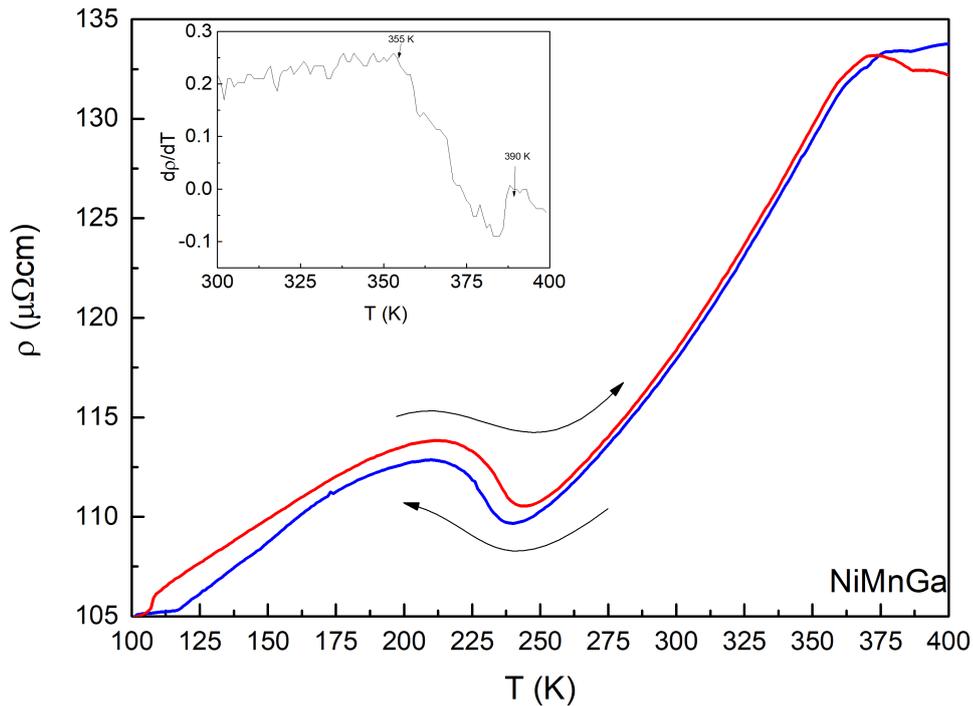


Рисунок 4.3. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления  $\rho$  образца  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  при нагреве и охлаждении. На вставке — температурная зависимость первой производной электрического сопротивления  $\frac{d\rho}{dT}$  для нагрева.

При температуре 390 К заметна особенность в виде локального минимума, проявляющаяся как при нагреве, так и при охлаждении. Различие между ходом кривых в высокотемпературной области может быть обусловлено теми же причинами, что и в области низких температур. Более того, так как измерения проводились сначала при охлаждении, начиная из высоких температур, а затем при нагреве из полученного состояния, то различие между величиной сопротивления, полученной до охлаждения и после нагрева может быть дополнительно усилено полученной в результате измерений предысторией образца.

Результаты измерения магнитосопротивления, которые изображены на рис. 4.4, отчётливо демонстрируют экстремумы вблизи переходов: 235 К — мартенситный переход, 285 К — предмартенситный переход, 360 К — температура Кюри и 390 К в слабом магнитном поле — высокотемператур-

ная особенность, наблюдаемая ранее при измерениях намагниченности и электрического сопротивления. В сильных магнитных полях описанная особенность, вероятно, подавляется парамагнитным переходом аустенитной фазы.

Различие в величине электрического сопротивления мартенситной и аустенитной фаз не велико, поэтому магнитосопротивление также обладает умеренными величинами, не превосходящими 1%, однако следует отметить существенно большую чувствительность эффекта к магнитным переходам в широком диапазоне полей, чем позволили достичь исследования намагниченности или электрического сопротивления.

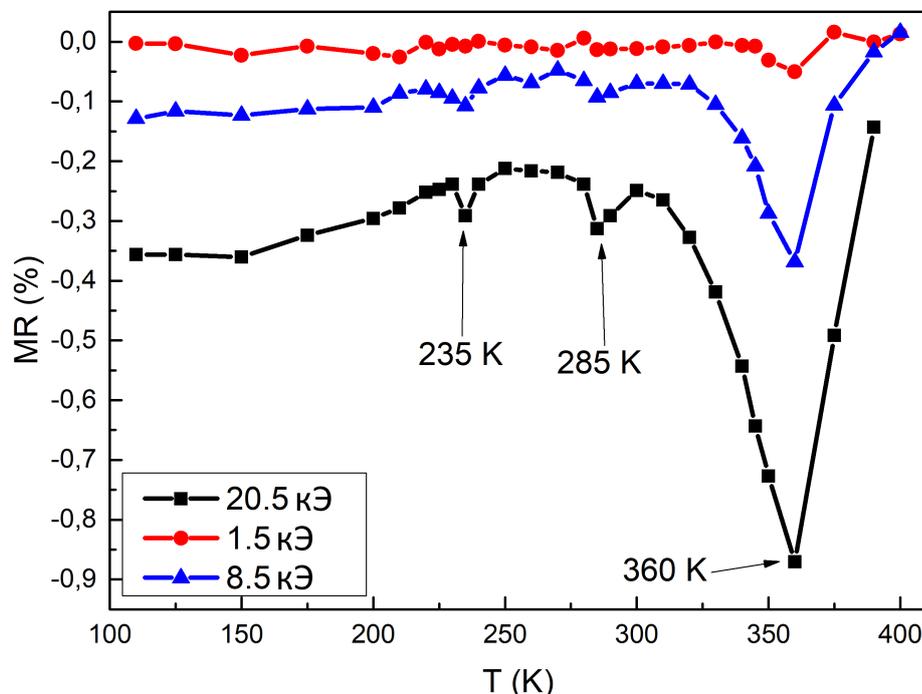


Рисунок 4.4. Температурная зависимость магнитосопротивления  $MR$  плёнки  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  в магнитных полях  $H = 1.5, 8.5$  и  $20.5$  кЭ.

Таким образом можно выделить четыре характерные области для изучаемого образца: I — сильномагнитное мартенситное состояние, II — мартенситный переход, III — аустенитное сильномагнитное состояние и IV — состояние выше температуры Кюри аустенитной фазы. Результаты измерения сопротивления Холла от величины внешнего магнитного поля, описывающие первые три области сильномагнитных состояний, представлены на рис. 4.5.

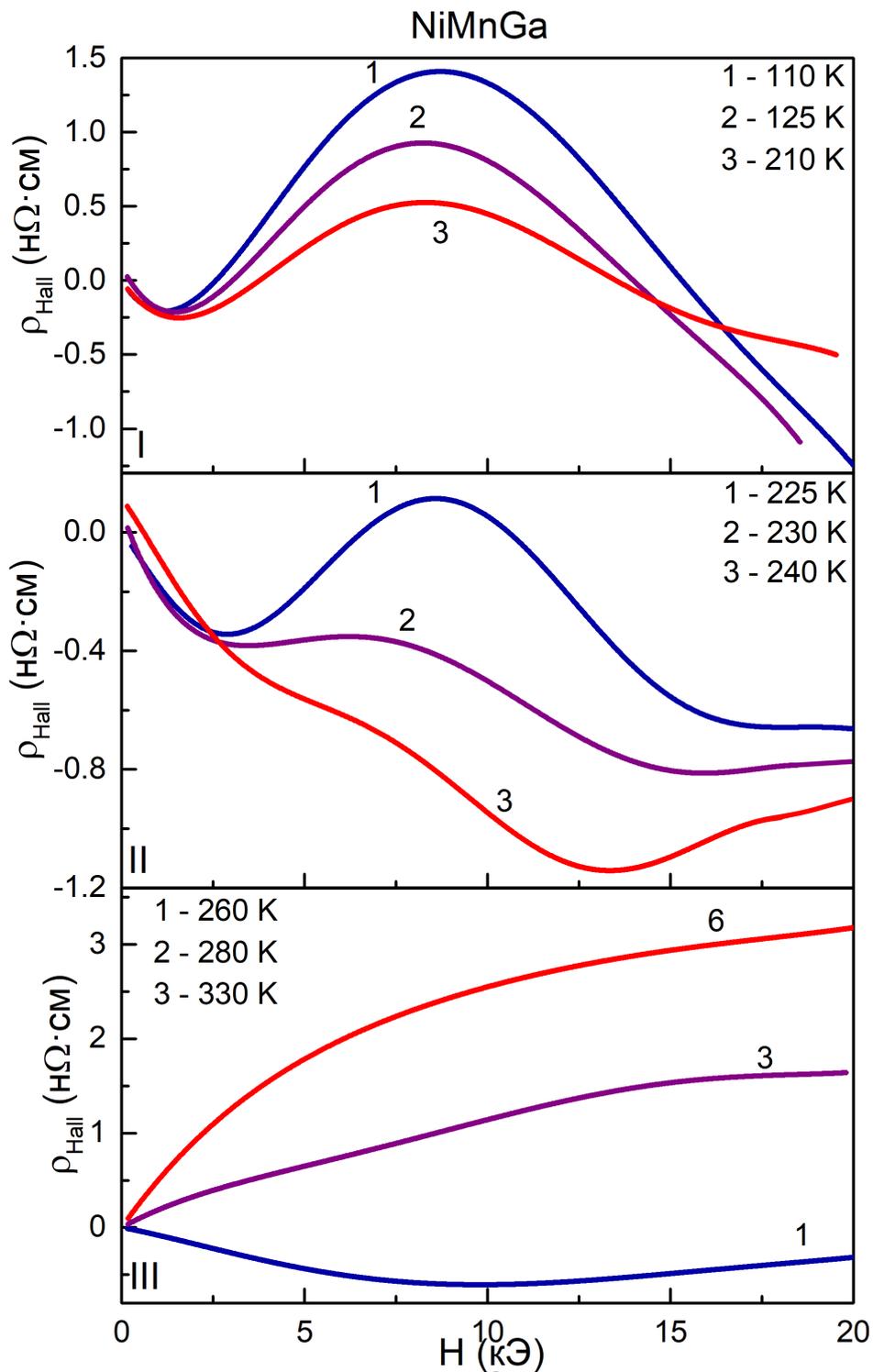


Рисунок 4.5. Зависимости сопротивления Холла  $\rho_{Hall}$  от величины магнитного поля  $H$  образца  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  при различных температурах для состояний: I — мартенситное, II — область мартенситного перехода, III — аустенитное сильномагнитное.

На рисунке изображена выборка для каждой из областей, демонстрирующей характерное поведение для всех близких измеренных температур.

В сильномагнитной мартенситной области кривые сопротивления Холла проявляют нестандартное для ферромагнетиков поведение: в малых полях сопротивление убывает, затем в магнитном поле около 2.5 кЭ зависимость сменяется на возрастающую и достигает насыщения в магнитном поле порядка 9 кЭ, после чего зависимость сменяется на линейно убывающую.

Высокополевая зависимость в области парапроцесса может быть легко связана с намагниченностью, однако однозначно связать данные эффекта Холла с исследованными ранее процессами намагничивания образца до поля насыщения не представляется легко выполнимой задачей. Необычное поведение зависимости эффекта Холла косвенно указывает на присутствие некоторых магнитных неоднородностей, которые не проявляются при исследовании намагничивания образца.

При повышении температуры происходит уменьшение локального максимума вблизи поля насыщения с последующим превращением его в минимум и сглаживанием перехода от минимума вблизи 2.5 кЭ, а линейная зависимость в высоких полях становится возрастающей.

При дальнейшем нагреве начальный участок кривой меняет угол наклона с убывающей зависимости на возрастающую, и по завершении мартенситного перехода полевая зависимость сопротивления Холла становится типичной для ферромагнетиков. У полученных зависимостей переход к парапроцессу происходит при более низких магнитных полях с менее выраженной областью смены поведения вблизи поля технического насыщения.

По полученным зависимостям были определены коэффициенты нормального и аномального эффектов Холла с помощью аппроксимации результатов функцией намагниченности от поля в соответствии с 1.5. Однако ввиду несоответствия поведения сопротивления Холла и кривой намагничивания при низких температурах процедура была проведена для нескольких ограниченных диапазонов магнитных полей:  $H < 5$  кЭ,  $H > 8$  кЭ,  $0 < H < 16$  кЭ. Полученные результаты оценки коэффициентов в зависимости от температуры приведены на рис. 4.6.

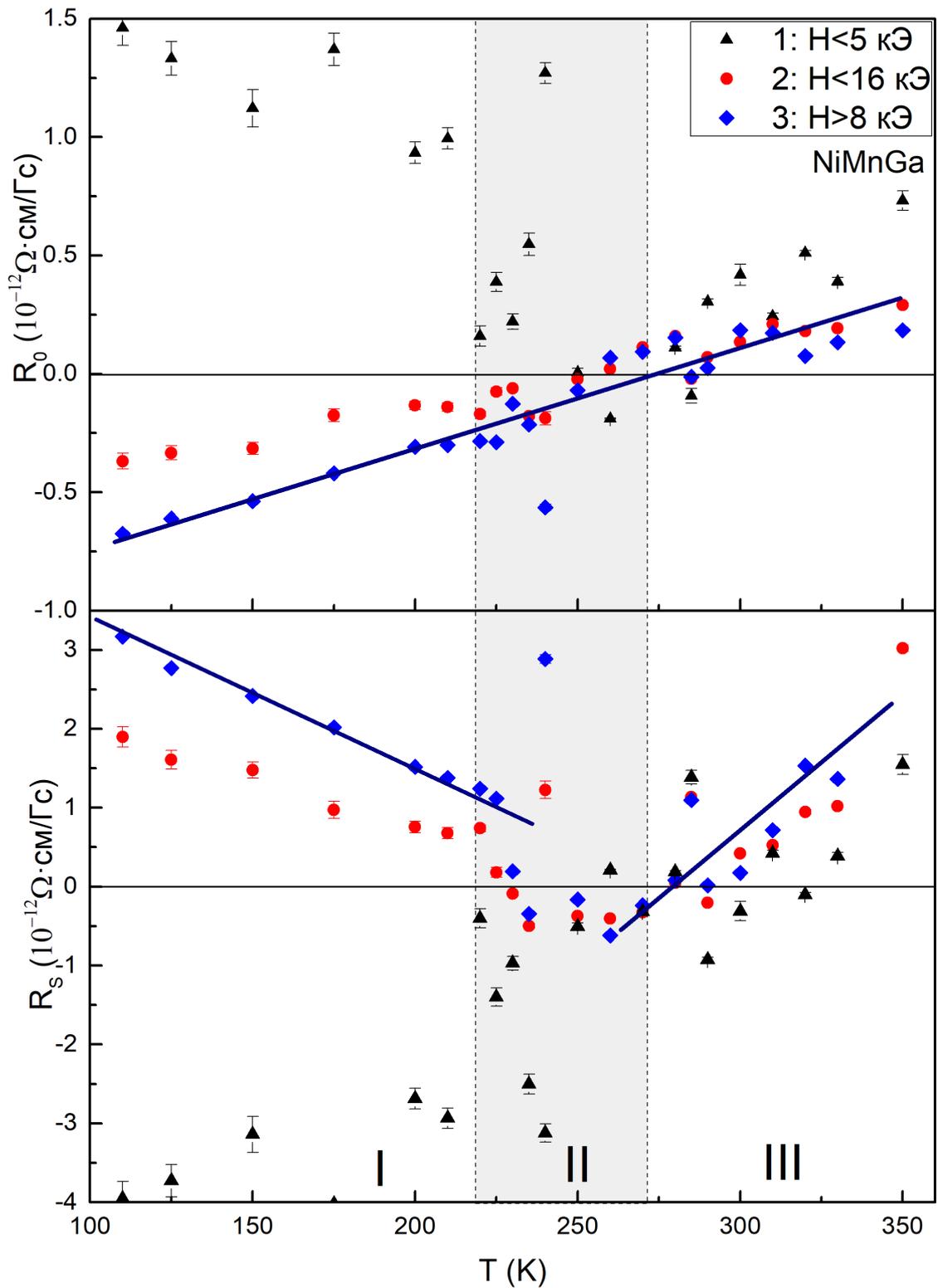


Рисунок 4.6. Температурная зависимость коэффициентов нормального ( $R_0$ ) и аномального ( $R_S$ ) эффектов Холла образца  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$ .

Коэффициент нормального эффекта Холла является возрастающей функцией от температуры вне зависимости от выбора диапазона аппроксима-

ции. Величина и характер поведения коэффициента слабо зависит от выбираемого диапазона магнитных полей, поэтому можно заключить, что для данного образца магнитное поле в широком диапазоне температур не изменяет концентрацию носителей заряда и нормальный эффект Холла обладает постоянным вкладом в общий эффект относительно поля.

В окрестности температуры 235 К происходит смена знака коэффициента  $R_0$ , что указывает на то, что знак эффективного носителя заряда меняется при мартенситном переходе.

Коэффициент аномального эффекта Холла напротив проявляет сильную зависимость от выбора диапазона магнитных полей в первой, мартенситной, области. При выборе низкополевого диапазона аномальный коэффициент отрицателен при низких температурах и почти монотонно растёт с увеличением температуры до перехода в парамагнитное состояние аустенитной фазы. Высокополевая зависимость является положительной убывающей функцией температуры до мартенситного перехода, в окрестности которого она обладает минимумом и отрицательна, а в аустенитной фазе — является положительной монотонно возрастающей, достигая величин сопоставимых с низкотемпературными. При попытке определения коэффициентов Холла во всём диапазоне магнитных полей получаются некоторые промежуточные значения между низкополевыми и высокополевыми коэффициентами.

Разделение коэффициентов аномального эффекта Холла для различных диапазонов магнитных полей позволяет выделить низкополевою зависимость сопротивления Холла. Коэффициенты Холла для больших магнитных полей подставлялись в соотношение (1.5) и с помощью данных зависимостей намагниченности от магнитного поля вычитались из общей зависимости сопротивления Холла. Результаты обработки продемонстрированы на рис. 4.7.

Полученные кривые демонстрируют низкополевою особенность эффекта Холла, наблюдаемую для исследуемого образца  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$ . Величина магнитного поля, при котором достигается минимум эффекта Холла выделенного низкополевого вклада слабо зависит от температуры, но само значение минимума уменьшается по абсолютной величине с увели-

чением температуры.

Природа наблюдаемой необычной зависимости сопротивления Холла при низких температурах может быть связана с топологическим эффектом Холла с участием скирмионов. Наличие кристаллографической перпендикулярной к плоскости плёнки ориентации предполагает возможность для их существования в образце. Вклад топологического эффекта Холла выделенного из общего сопротивления Холла обладает близкой к изображённой на рис. 4.7 зависимостью, однако исследования скирмионов и топологического эффекта Холла для близкого состава образца демонстрируют существенно отличающиеся положительные значения для топологического эффекта Холла, которые даже с поправкой на возможные несоответствия при определении толщины образца для лент [41, 81, 82] существенно отличаются от величины эффекта для образца, исследуемого в текущей работе.

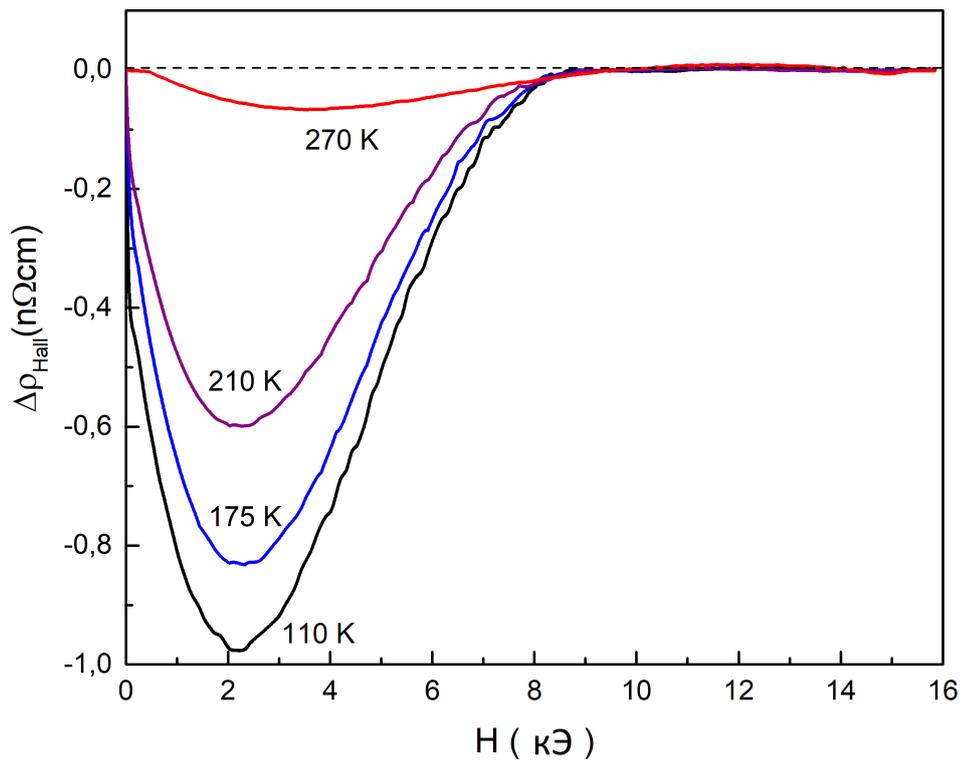


Рисунок 4.7. Разность экспериментальной зависимости сопротивления Холла ( $\Delta\rho_{Hall}$ ) от величины магнитного поля ( $H$ ) и экстраполяции из высоких магнитных полей.

Другим возможным объяснением наблюдаемого феномена может яв-

ляться наличие антиферромагнитного взаимодействия от атомов марганца, которое будет формировать неколлинеарные структуры, которые будут подавляться высокими полями или тепловыми флуктуациями при повышении температуры.

В высокотемпературной области, выше температуры Кюри аустенитной фазы, наблюдается другая картина, не лишённая своих особенностей. Обработанные результаты измерений эффекта Холла в зависимости от внешнего магнитного поля для температуры в окрестности температуры Кюри аустенитной фазы и выше представлены на рис. 4.8. Показанные на рисунке данные являются выборкой характерных зависимостей.

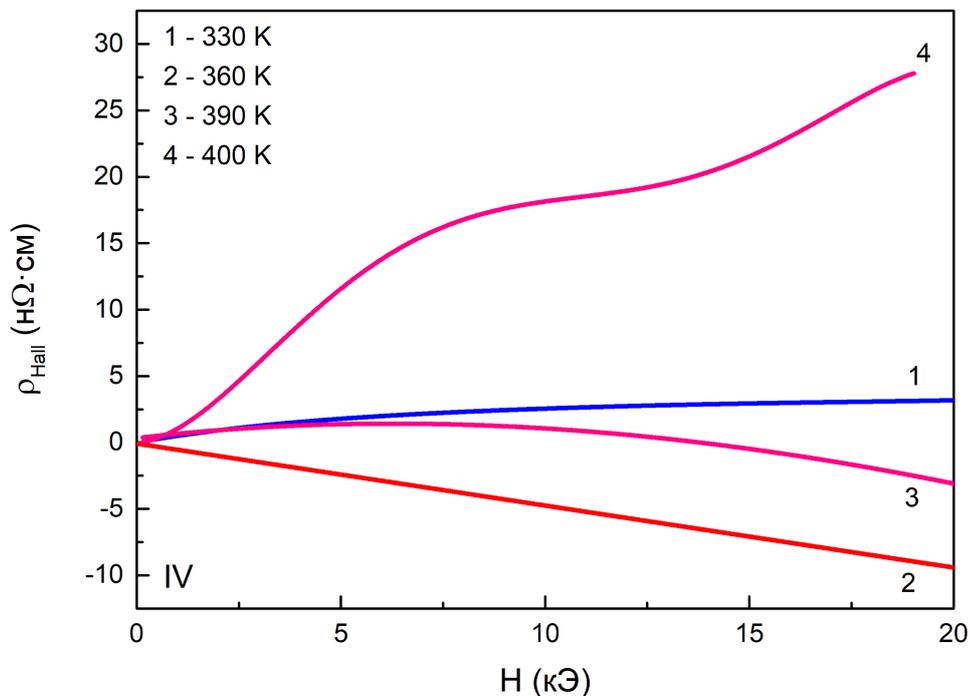


Рисунок 4.8. Зависимости сопротивления Холла  $R_{Hall}$  от величины магнитного поля  $H$  образца  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  в слабомагнитном аустенитном состоянии.

При приближении к температуре Кюри ( $T_C \approx 360$  К) зависимости сопротивления Холла от величины магнитного поля приближаются к линейным, становятся убывающими и отрицательными в больших магнитных полях. Вблизи температуры Кюри полученная зависимость описывается

прямой, убывающей в области отрицательных значений сопротивления Холла. То есть по мере перехода аустенитной фазы в парамагнитное состояние проявляются характерные для мартенситного состояния особенности поведения в сильном магнитном поле — убывающий линейный участок выше поля технического насыщения.

При температуре вблизи 390 К начинается рост сопротивления Холла с температурой, и у кривых вновь появляется смена поведения при достижении поля насыщения, однако величина этого поля увеличивается по сравнению с более низкими температурами и близка к величине поля технического насыщения мартенсита. Абсолютная величина сопротивления Холла также превосходит значения при более низких температурах. Частично такой рост может быть объяснён увеличением электрического сопротивления, однако также возможно и усиление рассеяния носителей в материале.

По мере ослабления влияния магнитного упорядочения аустенитной фазы при приближении к температуре Кюри проявляются особенности низкотемпературной мартенситной фазы, остатки которой могли сохраниться при мартенситном переходе. Переход в парамагнитное состояние для мартенситной фазы может существовать выше мартенситного перехода и выше температуры Кюри аустенитной фазы, то есть мартенситное состояние может оказаться более энергетически выгодным в сильном магнитном поле при высоких температурах. Не исключено также, что и антиферромагнитные взаимодействия, игравшие роль при низких температурах, также проявляются и при высоких, но уже не в качестве неколлинеарных структур, препятствующих намагничиванию, а уже скомпенсированного упорядочения под действием сильного поля и тепловых флуктуаций.

Коэффициенты Холла были также определены и для высокотемпературной области. Вблизи температуры Кюри величины коэффициентов Холла близки к значениям  $R_S \approx -3 \cdot 10^{-12}$  Ом · см и  $R_0 \approx -5 \cdot 10^{-13}$  Ом · , что соответствует значениям для низкополевой зависимости мартенситной фазы. При температуре выше 390 К коэффициент аномального эффекта Холла положителен и резко возрастает с увеличением температуры до значения 400 К, превышая величины для любых других температур более, чем на

порядок. Как и в случае с образцом  $Ni_{45}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$  подобный резкий рост связан с проблемами рассмотрения образца как термодинамической системы вблизи нестабильного переходного состояния.

Таким образом после перехода ферромагнитной аустенитной фазы в парамагнитное состояние при температуре 360 К наблюдается, вероятно, переход из слабомагнитного аустенитного состояния в слабомагнитное мартенситное состояние в окрестности температуры 390 К.

В заключение следует отметить, что попытки аппроксимации коэффициента аномального Холла электрическим сопротивлением в степенной форме в различных диапазонах температур не привели к какому-либо осмысленному результату. Таким образом механизмы рассеяния в исследованном образце не могут связаны с определёнными традиционными механизмами, описываемыми зависимостью  $R_S \sim \rho^\alpha$ .

### 4.3. Основные результаты и выводы четвёртой главы

В ходе исследования плёнки  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  были получены следующие результаты, связанные с её магнитными и магнитотранспортными свойствами.

1. При магнитоструктурном фазовом переходе вблизи температуры 235 К происходит смена знака коэффициента нормального эффекта Холла, что указывает на изменение знака эффективных носителей тока.
2. Выделенные сильномагнитные низкотемпературная и высокотемпературная фазы обладают существенно различающимися зависимостями сопротивления Холла, что указывает на различные механизмы рассеяния носителей заряда в двух фазах.
3. В низкотемпературной, мартенситной, фазе выявлена немонотонная особенность поведения сопротивления Холла, связанная с наличием неколлинеарных антиферромагнитных структур. Коэффициент аномального эффекта Холла для низкотемпературной фазы нелинейно зависит от величины внешнего магнитного поля.
4. Выше температуры Кюри аустенитной фазы (360 К) обнаружен переход между двумя слабомагнитными состояниями вблизи температуры 390 К. На основании магнитотранспортных исследований для более высокотемпературного состояния выявлены признаки низкотемпературной мартенситной фазы.

## Глава 5. Магнитные и магнитотранспортные свойства $Ni-Fe-Ga-Co$

Плѐнка  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$  является модификацией состава  $Ni_2MnGa$ . В сплавах на основе  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  и  $NiMnIn$  марганец обладает наибольшим магнитным моментом на структурную ячейку и является источником антиферромагнитных корреляций [76, 83] в подобных сплавах. Замещение марганца может привести к исключению особенностей, связанных с антиферромагнитным взаимодействием в материале.

### 5.1. Магнитные свойства $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$

Намагниченность образца  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$  была исследована в слабом (50 Э) и сильном (16 кЭ) магнитном поле при нагреве из размагниченного состояния с последующим охлаждением и нагревом в диапазоне температур от 80 до 400 К. Результаты измерений представлены на рис. 5.1.

Полученные в результате исследования зависимости намагниченности от температуры демонстрируют расхождение кривых нагрева и охлаждения в слабом магнитном поле при температуре ниже  $\approx 250$  К. Вероятно, в данной области присутствует структурный мартенситный переход, однако обе мартенситная и аустенитная фазы обладают близкими величинами намагниченности, что затрудняет определение перехода. Исследование полевых зависимостей намагниченности также не выявило существенных различий между низкотемпературной и высокотемпературной фазами в течении процесса намагничивания.

Расхождение кривых намагничивания продолжается даже при азотных температурах, то есть использованный при исследовании хладагент не позволяет достичь температур, при которых образец завершил бы переход. Более того температурная зависимость намагниченности в высоких магнитных полях не позволяет различить расхождения между кривыми

при нагреве и охлаждении.

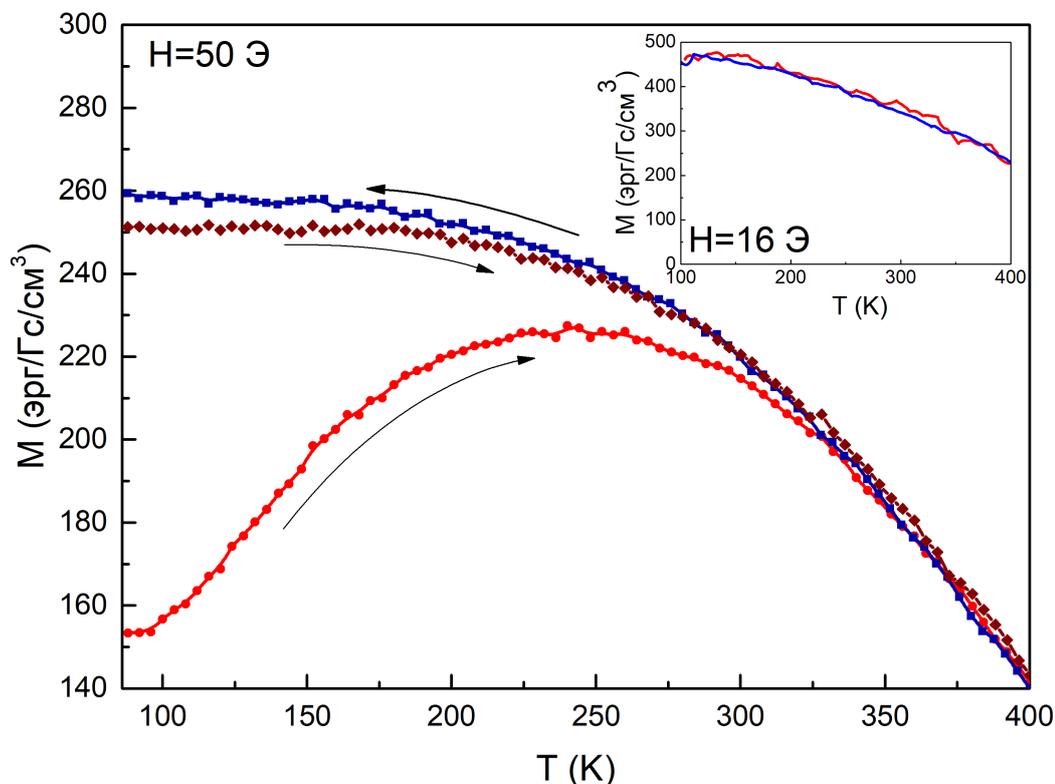


Рисунок 5.1. Температурные зависимости намагниченности  $M$  образца  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$  при нагреве из размагниченного состояния с последующим охлаждением и нагревом в слабом магнитном поле. На вставке изображены температурные зависимости намагниченности  $M$  в сильном магнитном поле.

Для оценки температуры Кюри линейный участок низкополевой зависимости обратной величины намагниченности от температуры был экстраполирован до пересечения с нулём величины обратной намагниченности. Определённая таким образом температура Кюри оказалась равна 300 К. Тем не менее следует отметить, что переход в парамагнитное состояние размыт и происходит в значительном интервале температур.

## 5.2. Магнитотранспортные свойства $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$

Зависимость электрического сопротивления от температуры для для изучаемого образца  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$ , представленная на рис. 5.2, является монотонно возрастающей функцией температуры. В области низких температур наблюдается расхождение кривых нагрева и охлаждения — область мартенситного перехода. Пересечение кривых является результатом остановки охлаждения ввиду температурных ограничений установки, а не завершением мартенситного перехода. Других особенностей поведения электрического сопротивления выявлено не было.

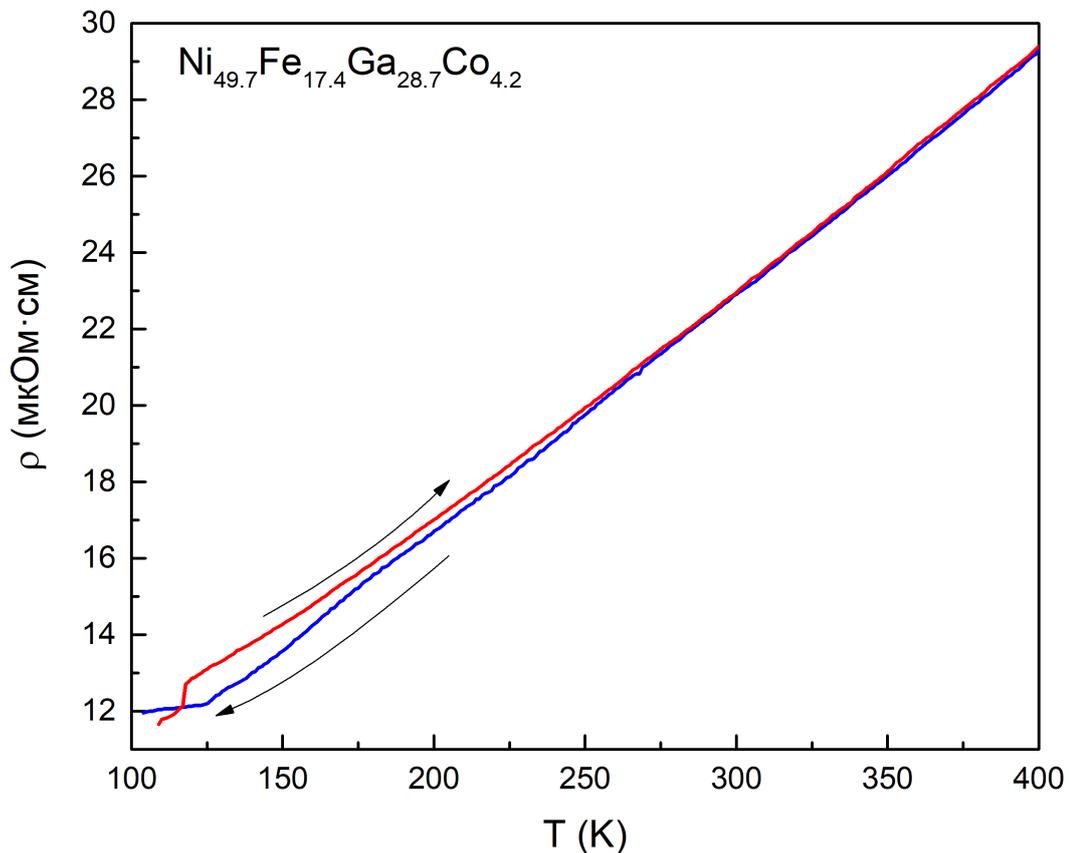


Рисунок 5.2. Температурная зависимость электрического сопротивления  $\rho$  образца  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$  при нагреве и охлаждении.

В отсутствии особенностей в поведении электрического сопротивления или изменения магнитного упорядочения обосновано было бы полагать,

что и магнитосопротивление не будет иметь особенностей. Тем не менее результаты измерений, представленные на рис. 5.3, демонстрируют два локальных максимума при температурах 220 К и  $\sim 280$  К.

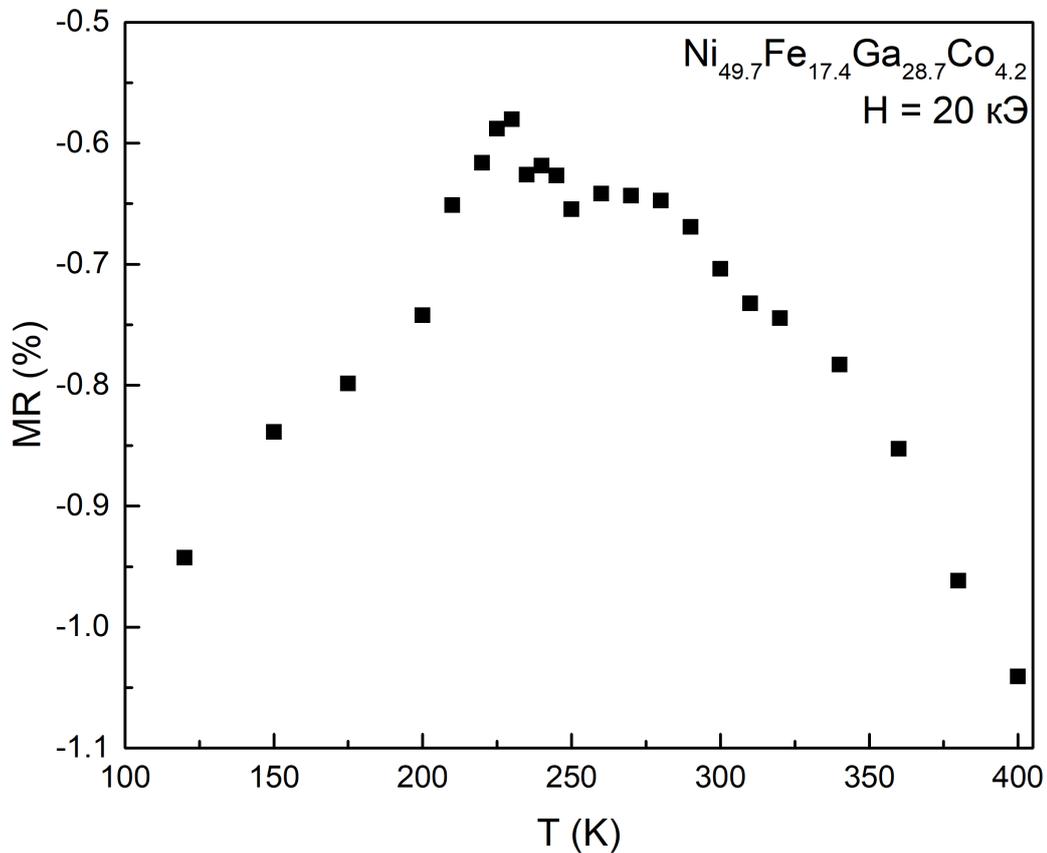


Рисунок 5.3. Температурная зависимость магнитосопротивления  $MR$  образца  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$  в магнитном поле 20 кЭ.

Первый максимум связан с мартенситным переходом, а второй, более размытый, с температурой Кюри аустенитной фазы. Два экстремума перекрывают друг друга, что указывает на слияние двух переходов. При температурах ниже 220 К происходит подавление антиферромагнитных корреляций, а при высоких температурах происходит подавление спиновых флуктуаций, что ведёт к уменьшению электрического сопротивления в магнитном поле.

Полевые зависимости эффекта Холла (часть исследованных зависимостей представлена на рис. 5.4) являются типичными для ферромагнети-

ков. При увеличении температуры наблюдается рост сопротивления Холла — более чем в два раза при нагреве от 150 до 340 К. Дополнительно можно выявить смещение области насыщения по величине магнитного поля при нагреве. Для высокотемпературной зависимости смена поведения на линейную слабозависящую от внешнего магнитного поля функцию происходит при более низком поле, чем для низкотемпературной, что не согласуется с исследованиями полевых зависимостей намагниченности. Все полученные кривые намагничивания обладали близкими величинами магнитного поля насыщения. Причина различия в данных может быть связана с большой чувствительностью эффекта Холла ввиду усиления эффекта при различной поляризации носителей заряда, в то время как при измерении намагниченности происходит усреднение по всем локальным магнитным моментам.

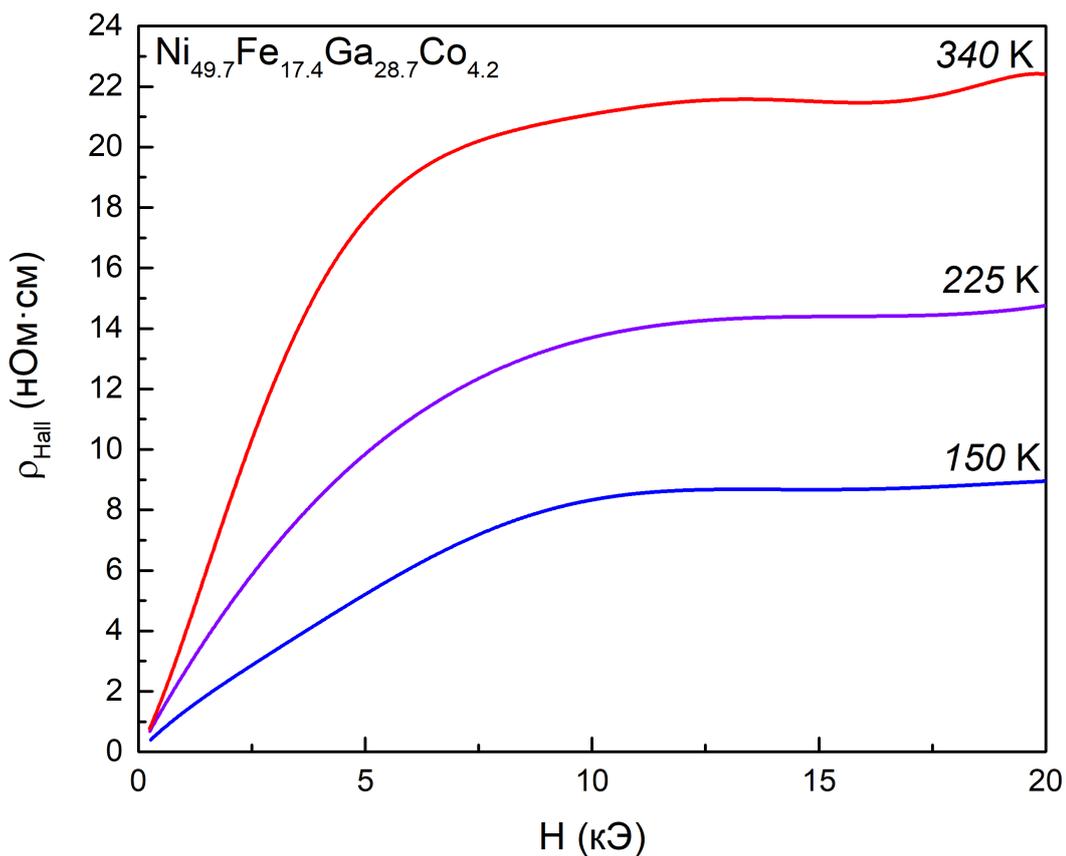


Рисунок 5.4. Зависимости эффекта Холла  $\rho_{Hall}$  от величины магнитного поля  $H$  образца  $\text{Ni}_{49.7}\text{Fe}_{17.4}\text{Ga}_{28.7}\text{Co}_{4.2}$  при различных температурах.

Результаты исследования полевых зависимостей эффекта Холла были

аппроксимированы данными намагниченности в соответствии с соотношением (1.5). Температурная зависимость коэффициентов Холла, полученных таким образом, изображена на рис. 5.5. Коэффициенты как нормального так и аномального Холла представляют возрастающие с температурой зависимости.

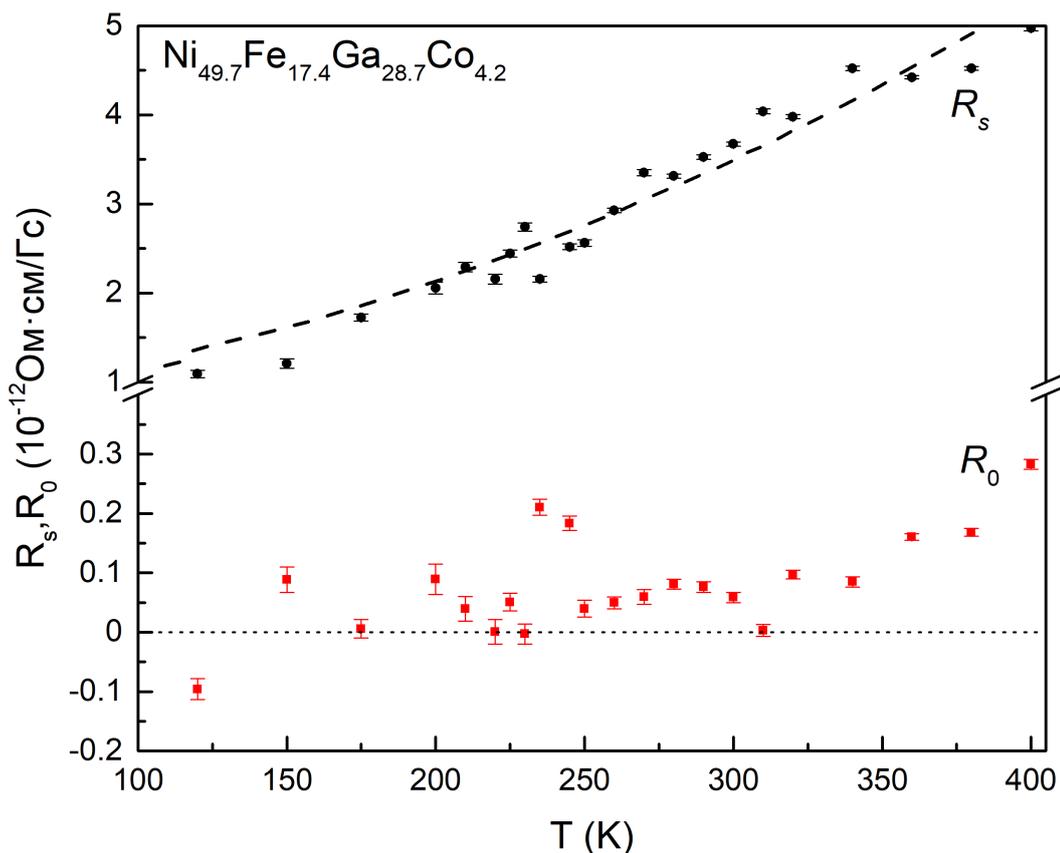


Рисунок 5.5. Температурная зависимость коэффициентов нормального ( $R_0$ ) и аномального ( $R_S$ ) эффекта Холла образца  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$ . Штрихованная кривая является аппроксимацией коэффициентов аномального эффекта Холла электрическим сопротивлением.

В окрестности температуры 225 К можно отметить область наибольшего отклонения коэффициентов Холла от общей тенденции, для коэффициентов нормального Холла — более явно. Также при приближении к данной температуре был отмечен рост стандартного отклонения аппроксимации

онных значений, что видно на графике. Как обсуждалось в предыдущих главах, вычисленные коэффициенты Холла становятся менее стабильны по отношению ко входным данным в области перехода, то есть данная особенность может являться косвенным свидетельством наличия мартенситного перехода в некоторой окрестности температуры 225 К.

Общая монотонно возрастающая с температурой тенденция коэффициента аномального Холла позволила успешно провести аппроксимацию электрическим сопротивлением. Полученная зависимость описывается соотношением  $R_S = \alpha\rho + \beta\rho^2$ , с аппроксимационными параметрами  $\alpha = 4.92 \cdot 10^{-8} \pm 2.34 \cdot 10^{-22} \text{ Гс}^{-1}$  и  $\beta = 4.48 \cdot 10^{-9} \pm 4.52 \cdot 10^{-25} (\text{Ом} \cdot \text{см} \cdot \text{Гс})^{-1}$ , при этом первый член является существенно больше второго. Данная зависимость соответствует механизму асимметричного рассеяния (skew-scattering) на примесях. Тем не менее следует понимать, что аппроксимация, построенная в области широкого перехода, не даёт однозначной информации о механизмах какой-либо одной конкретной фазы.

### 5.3. Основные результаты и выводы пятой главы

При исследовании плёнки  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$  были проведены измерения намагниченности, электро- и магнитосопротивления, эффекта Холла в широком диапазоне магнитных полей и температур и получены следующие результаты:

1. В исследованном образце  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$  обнаружен переход из сильномагнитного аустенитного состояния в сильномагнитное мартенситное, начинающийся при температуре  $\sim 225$  К.
2. Магнитосопротивление и эффект Холла продемонстрировали существенно бóльшую чувствительность к мартенситному переходу, чем электросопротивление или намагниченность, что связано с зависимостью первых от конкретной структуры, а не её усреднённых характеристик.
3. Температурная зависимость аномального коэффициента Холла была аппроксимирована электрическим сопротивлением по формуле  $R_S = \alpha\rho + \beta\rho^2$ , что указывает на связь наблюдаемых эффектов в интервале изученных температур с механизмом асимметричного рассеяния на примесях.

## Глава 6. Магнитные и магнитотранспортные свойства *Ni-Bi-Mn-In*

Четверной сплав  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  основан на тройном сплаве  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ , для которого наблюдается ярко выраженный магнитоструктурный переход между низкотемпературной, мартенситной, и высокотемпературной высокосимметричной, аустенитной, фазой.

Добавление висмута в различные сплавы демонстрирует увеличение наблюдаемых магнитооптических эффектов [84, 85], ввиду усиления спин-орбитального взаимодействия. Так как влияние поляризации магнитного момента в материале для магнитооптических эффектов и эффекта Холла одинаково, то предполагалось, что добавление висмута в исходный тройной состав приведёт к усилению эффекта Холла. Результаты исследования МКЭ для сплавов *Ni-Mn-In-Bi* демонстрируют значительные величины эффекта при магнитоструктурном переходе, что указывает на значительные изменения в магнитной и кристаллической структуре изученных материалов [86, 87].

### 6.1. Магнитные свойства $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$

На образце четверного сплава  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$ , были проведены исследования намагниченности в широком диапазоне магнитных полей и температур, результаты которых представлены на рис. 6.1 и рис. 6.2.

Температурная зависимость намагниченности в малом (50 Э) магнитном поле демонстрирует три области: ниже  $\sim 200$  К — область температурного гистерезиса, где происходит мартенситный переход; 200–325 К — область существования сильномагнитной аустенитной фазы; выше 325 К — область существования слабомагнитной аустенитной фазы. Температуры 200 и 325 К являются температурами мартенситного перехода и температурой Кюри аустенитной фазы. Зависимости намагниченности от темпе-

ратуры в режимах нагрева и охлаждения, направления при измерении которых отмечены на рисунке стрелками, значительно отличаются по величине при температурах ниже 200 К. Как видно из результатов исследования намагниченности в высоком (16 кЭ) магнитном поле, температурные зависимости для режима нагрева и охлаждения не имеют области совпадения при низких температурах, что указывает на незавершённость мартенситного перехода в исследованном интервале температур.

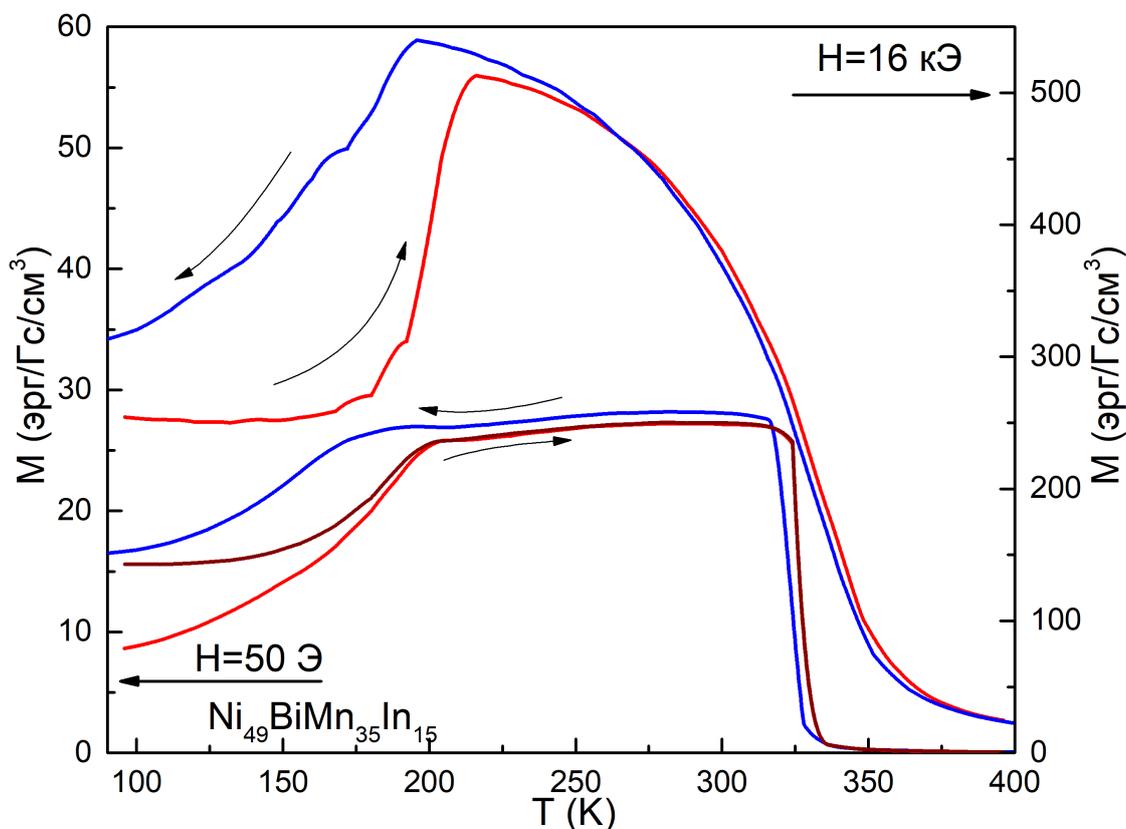


Рисунок 6.1. Температурная зависимость намагниченности  $M$  в слабом ( $H = 50$  Э) и сильном ( $H = 16$  кЭ) магнитном полях для сплава  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$ .

Для низкополевых зависимостей намагниченности от температуры наблюдается небольшой локальный максимум, а для высокополевых — излом в окрестности температуры  $T \approx 175$  К. Данная особенность проявляется для всех режимов нагрева и охлаждения и, вероятно, связана с меж-

мартенситным переходом.

Изучение полевых зависимостей намагниченности выявило различие в коэрцитивной силе и намагниченности насыщения высокотемпературной и низкотемпературной фаз. Так для высокотемпературной фазы коэрцитивная сила слабо зависела от температуры и была равна  $H_C(T > T_M) \approx 20$  Э, а при переходе из аустенитной в мартенситную фазу наблюдался резкий рост коэрцитивной силы при уменьшении температуры:  $H_C(T = 100 \text{ K}) \approx 150$  Э. Значительных различий в величине магнитного поля насыщения или восприимчивости между фазами не наблюдалось.

На рис. 6.2 представлены зависимости намагниченности от величины внешнего магнитного поля при различных температурах в для обеих структурных фаз, области температур перехода между ними, а также при температуре (400 K) выше температуры Кюри.

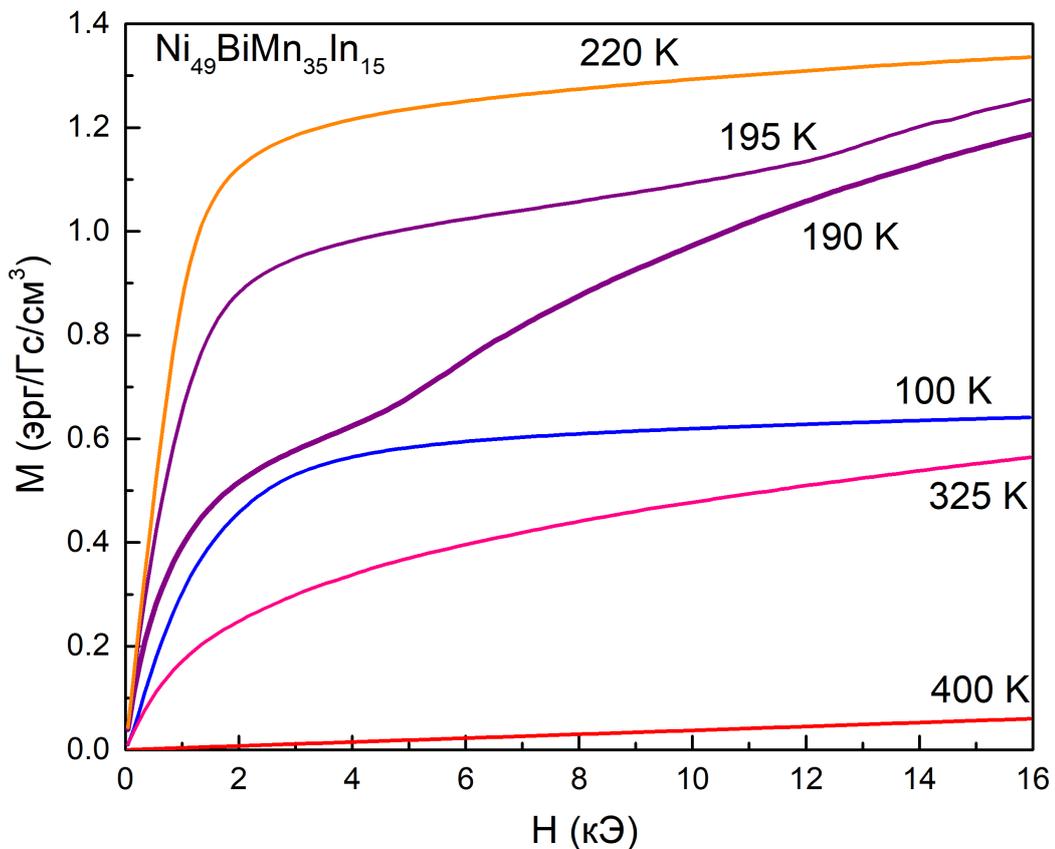


Рисунок 6.2. Зависимость намагниченности  $M$  сплава  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  от внешнего магнитного поля  $H$  при различных температурах.

В окрестности температуры 190 К полевые зависимости намагниченности демонстрируют переход между кривыми, характерными для низкотемпературной фазы к характерным для высокотемпературной, то есть для данного сплава мартенситный переход может быть индуцирован сравнительно небольшими магнитными полями в окрестности температуры 190 К.

## 6.2. Магнитотранспортные свойства $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$

Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры для сплава  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$ , представленная на рис. 6.3, обладает гистерезисом в области магнитоструктурного перехода и растёт с температурой вне мартенситного перехода. Величина удельного электрического сопротивления низкотемпературной структурной фазы значительно выше высокотемпературной. При температуре  $\gtrsim 175$  К была обнаружена аномалия в поведении электросопротивления как при нагреве, так и при охлаждении, совпадающая по температуре с особенностью, отмеченной при анализе данных температурных зависимостей намагниченности.

Измерения проводились при охлаждении из нагретого состояния с последующим нагревом, поэтому пересечение кривых охлаждения и нагрева на рис. 6.3 не является признаком завершения мартенситного перехода, который, вероятно, продолжается и при более низких температурах.

При температуре  $T \approx 325$  К наблюдается излом, указывающий на переход между ферромагнитным и парамагнитным состоянием высокотемпературной фазы.

Зависимость магнитосопротивления от температуры в магнитном поле величиной до 20 кЭ, представленная на рис. 6.4, демонстрирует два ярко выраженных экстремума вблизи температур 175 и 310 К — температуры мартенситного перехода и Кюри высокотемпературной фазы соответственно.

Исследование полевых зависимостей сопротивления Холла (рис. 6.5) при различных температурах показало ряд особенностей, нетипичных для традиционных ферромагнетиков. Также как и для сплава  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$

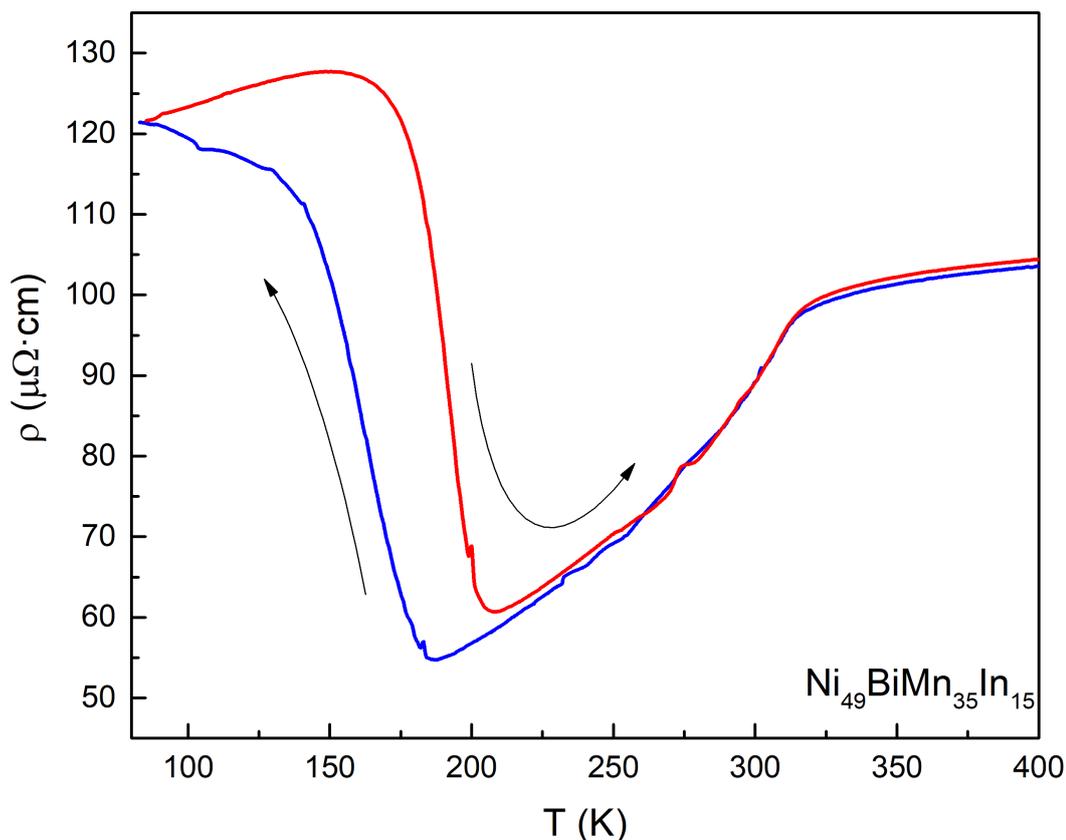


Рисунок 6.3. Зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho$  сплава  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  от температуры  $T$ .

в низкотемпературной фазе проявляется немонотонная зависимость эффекта Холла от величины внешнего магнитного поля: так изначально возрастающие зависимости сопротивления Холла сменяются на убывающие при увеличении магнитного поля до  $H \approx 10$  кЭ и достигают локального минимума в магнитном поле около 17 кЭ, после чего величина эффекта Холла продолжает расти с увеличением магнитного поля.

С повышением температуры вплоть до температуры окончания мартенситного превращения в аустенитную фазу локальный минимум становится менее ярко выраженным, а в высокотемпературной ферромагнитной фазе не наблюдается.

При температурах выше перехода в парамагнитное состояние высокотемпературной фазы происходит смена поведения полевых зависимостей

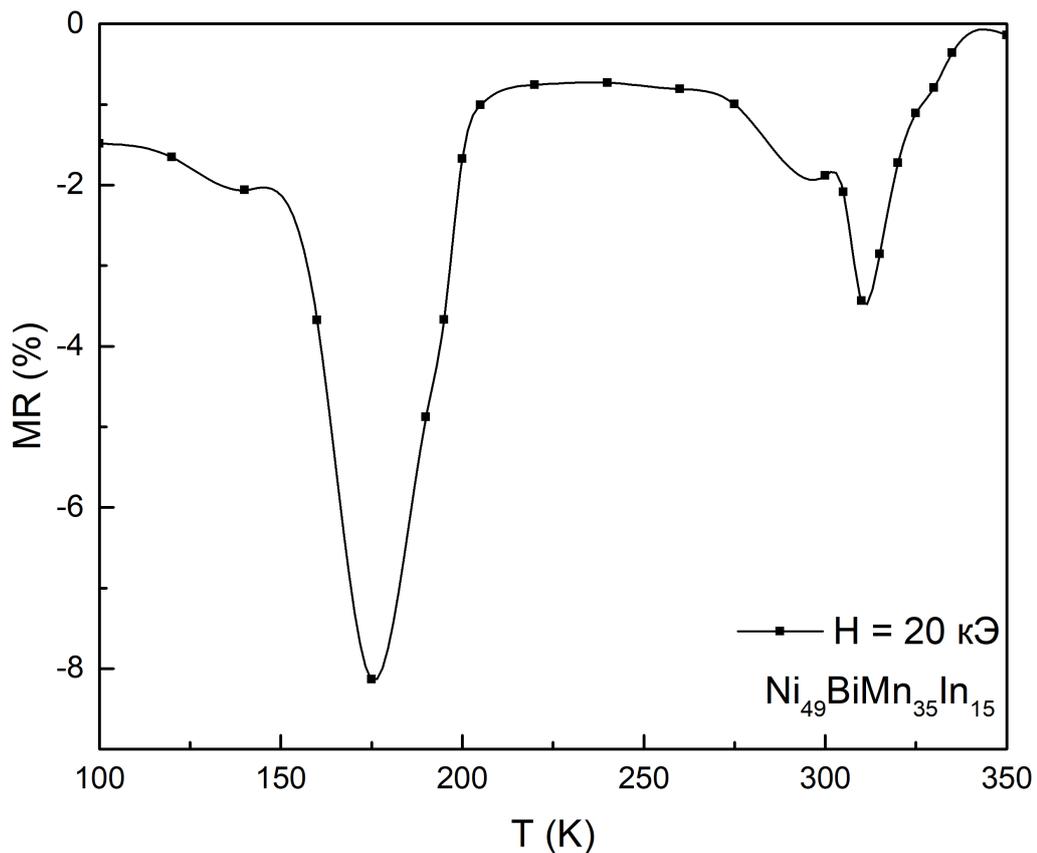


Рисунок 6.4. Зависимость магнитосопротивления  $MR$  сплава  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  от температуры  $T$ .

с возрастающих на убывающие в малых магнитных полях ( $< 10$  кЭ). В более высоких магнитных полях наблюдается локальный минимум, после которого зависимость сопротивления Холла начинает расти. Данное поведение может быть связано, как и в случае со сплавом  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$ , с наличием остаточной низкотемпературной структурной фазы после мартенситного превращения и перехода аустенитной фазы в парамагнитное состояние.

Низкотемпературные кривые сопротивления Холла значительно отличаются по виду от кривых намагничивания при соответствующих температурах для исследованного образца, поэтому прямое использование соотношения (1.5) для разделения вкладов от аномального и нормального эффектов Холла в рассматриваемой температурной области не пред-

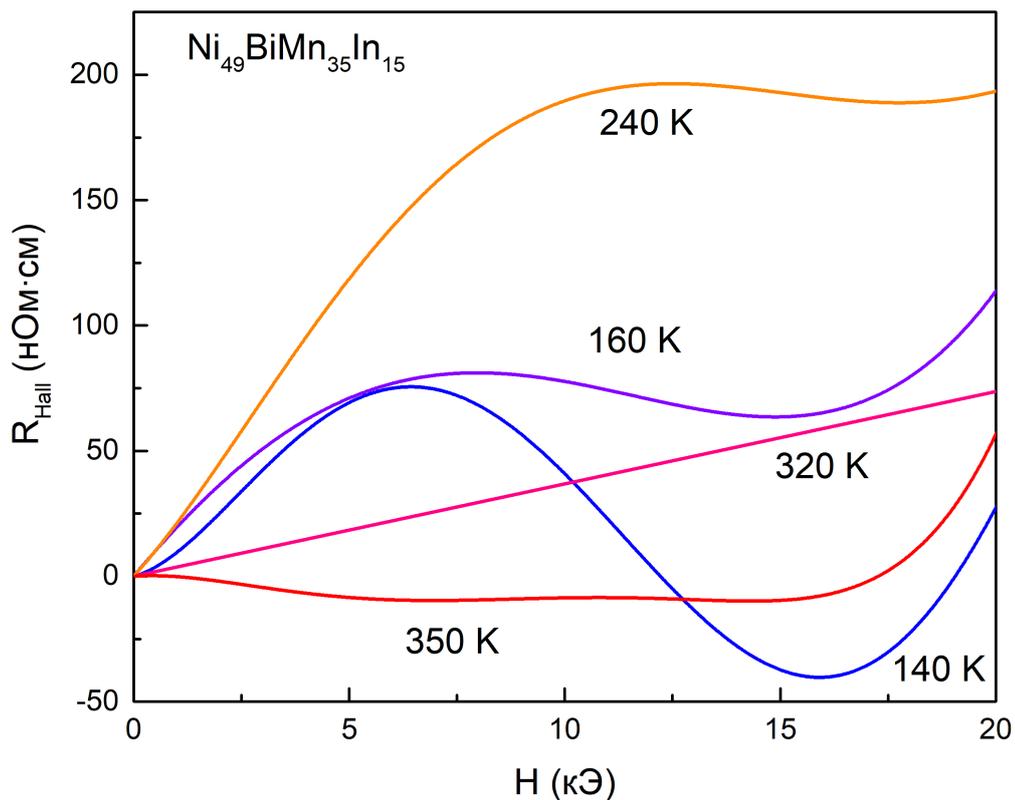


Рисунок 6.5. Зависимости эффекта Холла  $R_{Hall}$  от величины магнитного поля  $H$  сплава  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  при различных температурах.

ставляется корректным. С целью выделения высокополевого вклада, характерного для мартенситной фазы, была использована процедура, применённая ранее для образца  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$ , но для высокотемпературной области. Величины коэффициентов нормального и аномального эффектов Холла были определены в диапазоне полей ниже 5 кЭ по формуле 1.5, после чего были использованы для построения экстраполяции на весь диапазон исследованных полей, предполагая, что высокополевые эффекты играют незначительную роль в формировании эффекта Холла в низких полях. Таким образом разница между экстраполированной и исходной зависимостью позволяют получить выделенный высокополевым вклад, изображение которого приведено на рис. 6.6.

Температурная зависимость коэффициентов аномального эффекта Холла, полученная для высокополевого вклада, а также во всём диапазоне

магнитных полей для стабильной аустенитной сильномагнитной фазы, представлены на рис. 6.7.

По мере увеличения температуры коэффициент аномального эффекта Холла растёт, то есть, вероятно, при увеличении температуры увеличивается доля аустенитной фазы, величина коэффициента  $R_S$  которой больше, чем у мартенситной. При прохождении через температуру Кюри однако происходит значительный скачок в величине коэффициента до значения, наблюдаемого при низких температурах. Температура Кюри обычно не сопровождается скачком коэффициента аномального эффекта Холла. Изменение в величине коэффициента может быть обусловлено усилением влияния остаточной низкотемпературной фазы при переходе высокотемпературной в парамагнитное состояние.

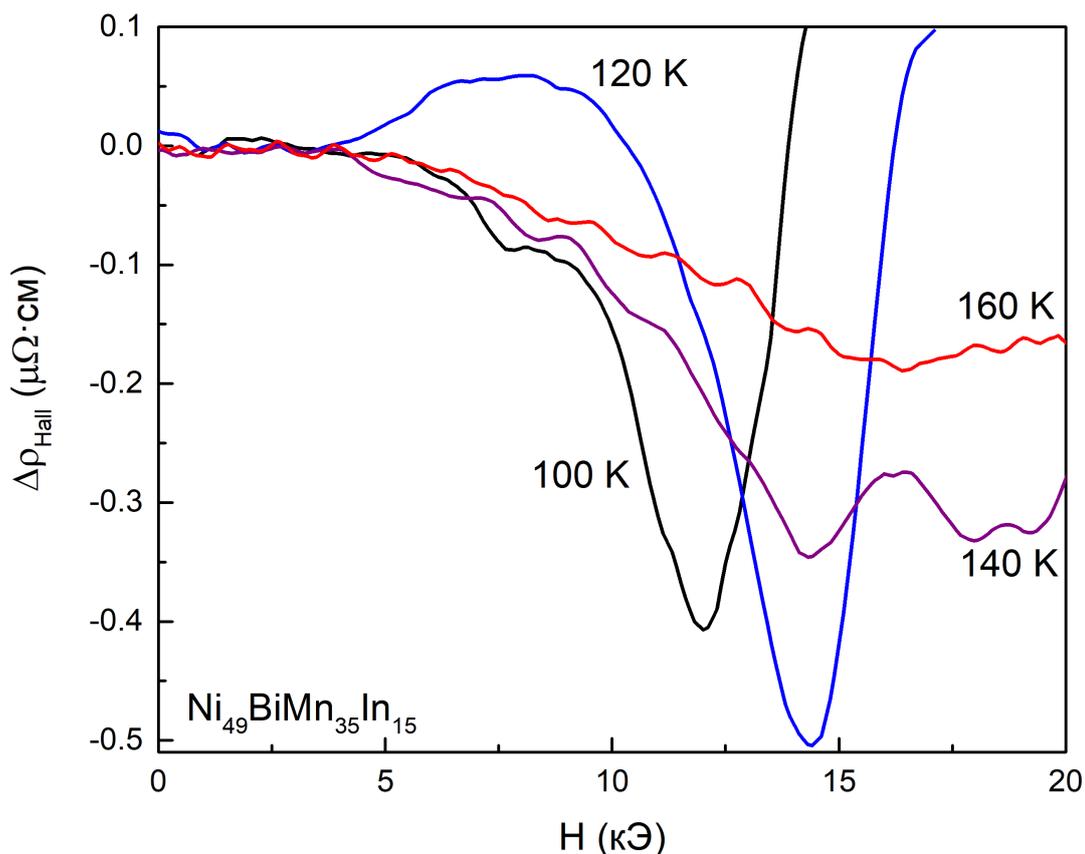


Рисунок 6.6. Разность экспериментальной и экстраполированной зависимостей сопротивления Холла  $\Delta\rho_{Hall}$  от величины магнитного поля  $H$  сплава  $\text{Ni}_{49}\text{BiMn}_{35}\text{In}_{15}$ .

Определение коэффициентов в высокополевом диапазоне не представляется возможным ввиду ограничений максимального магнитного поля магнитометра, а экстраполяция измеренных значений на более высокие магнитные поля может оказаться некорректной в условиях возможности лёгкого индуцирования мартенситного перехода с помощью магнитного поля.

Аномальное поведение сопротивления Холла в отличие от ранее исследованного образца  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  при увеличении внешнего магнитного поля проявляется в высоких полях, поэтому наблюдаемые особенности не могут быть связаны с топологическим вкладом в эффект Холла от скирмионов, так как их влияние ограничивается областью низких магнитных полей и ослабевает в высоких полях.

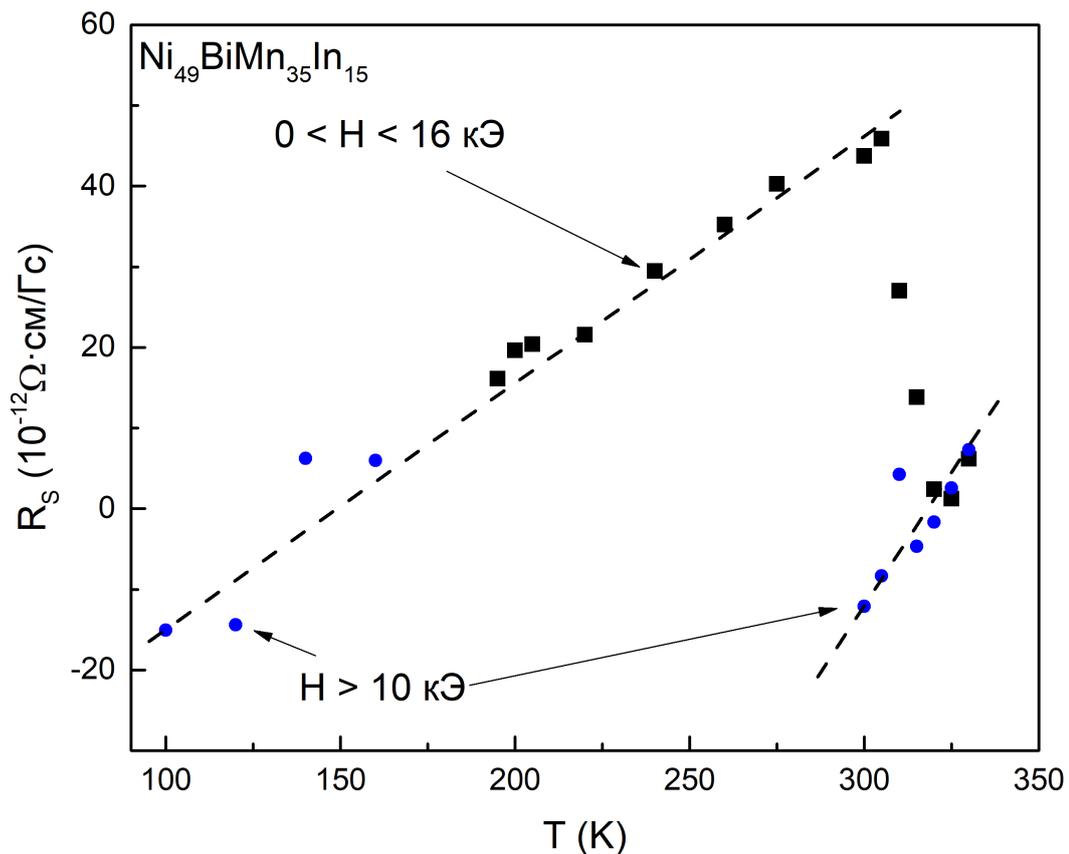


Рисунок 6.7. Температурная зависимость коэффициентов  $R_S$  аномального эффекта Холла сплава  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$ .

Возникновение эффекта в значительных магнитных полях может быть связано с особенностями поведения электронов более низких орбиталей, однако исследуемый материал не содержит редкоземельных элементов, магнитные особенности которых проявляются в больших магнитных полях и при низких температурах.

Для антиферромагнетиков также характерны большие величины магнитных полей, требуемые для переориентации подрешёток при намагничивании. В случае со сплавом  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  была рассмотрена возможность влияния антиферромагнитных корреляций на сопротивление Холла для возникновения близких к  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  зависимостей эффекта Холла, но в другом диапазоне магнитных полей. Для смещения локальной особенности эффекта Холла в область более высоких магнитных полей потребовалось бы наличие полноценных антиферромагнитных магнитных структур. Формирование антиферромагнитных кластеров или более крупных структур в мартенситной фазе исследуемых материалов маловероятно, но тем не менее возможно. Таким образом влияние антиферромагнитных корреляций является наиболее реалистичной гипотезой для объяснения высокополевых особенностей поведения эффекта Холла в низкотемпературной структурной фазе сплава  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$ .

### 6.3. Основные результаты и выводы шестой главы

Исследование магнитных и гальваномагнитных свойств сплава  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  в широком диапазоне магнитных полей и температур позволило получить следующие результаты:

1. Установлены температуры мартенситного и парамагнитного перехода. Продемонстрирована возможность индуцирования мартенситного перехода с помощью магнитных полей порядка 5 кЭ.
2. В низкотемпературной фазе обнаружена немонотонная зависимость сопротивления Холла от величины внешнего магнитного поля с локальным минимумом в магнитных полях выше 10 кЭ. Особенности высокополевого поведения эффекта Холла предположительно связаны с наличием антиферромагнитных взаимодействий в низкотемпературной фазе.
3. В высокотемпературной фазе, выше температуры Кюри, выявлены характерные особенности низкотемпературной фазы, которые указывают на наличие остаточной низкотемпературной фазы при температурах выше мартенситного перехода.

## Основные результаты и выводы работы

1. Исследованы магнитные и магнитоструктурные свойства сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5-2$  ат. % в магнитном поле до 20 кЭ в интервале температур 80–400 К. В области температур 250–340 К для всех сплавов обнаружен магнитоструктурный переход. Определены коэффициенты Холла сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$  во всём изученном диапазоне температур.
2. Обнаружена смена знака эффективного носителей тока при магнитоструктурном фазовом переходе в сплавах  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$ . Выявлен рост коэффициента аномального Холла при приближении к магнитоструктурному переходу, объяснённого изменением плотности электронных d-состояний. Обнаружено различие в величине эффекта Холла для низкотемпературной и высокотемпературной фаз.
3. В низкотемпературной фазе  $Ni_{47.3}Mn_{30.6}Ga_{22.1}$  и  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  обнаружена немонотонная зависимость эффекта Холла от внешнего магнитного поля и установлена полевая зависимость коэффициента аномального эффекта Холла. В высокотемпературной области, выше температуры Кюри, обнаружен структурный переход между слабомагнитными состояниями, более высокотемпературное из которых проявляет свойства структурного состояния, наблюдаемого при криогенных температурах.
4. В результате исследования магнитных и магнитотранспортных свойств  $Ni_{49.7}Fe_{17.4}Ga_{28.7}Co_{4.2}$  была продемонстрирована возможность обнаружения скрытых магнитоструктурных переходов со слабоизменяющейся намагниченностью с помощью изучения особенностей магнитосопротивления и эффекта Холла.

## Список публикаций по теме работы

## Статьи в журналах

1. Magnetic, transport, and magnetocaloric properties of boron doped Ni-Mn-In alloys / S. Pandey, A. Quetz, I. D. Rodionov, A. Aryal, **M. I. Blinov**, I. S. Titov, V. N. Prudnikov, A. B. Granovsky, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali // **Journal of Applied Physics**. – 2015. – 117. – 183905–6.
2. Магнитокалорический эффект в сплаве Гейслера Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> в слабых и сильных полях / И. Д. Родионов, Ю. С. Кошкидько, Я. Цвик, А. Кюитц, С. Пандей, А. Арял, И. С. Дубенко, Ш. Стадлер, Н. Али, И. С. Титов, **М. И. Блинов**, М. В. Прудникова, В. Н. Прудников, Э. Ладеранта, А. Б. Грановский // **Письма в «Журнал экспериментальной и теоретической физики»**. – 2015. – 101. – 6. – 417–421.
3. Peculiarities of giant magnetocaloric effect in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> alloys in the vicinity of martensitic transition / I. D. Rodionov, Y. S. Koshkid'ko, J. Cwik, A. Quetz, S. Pandey, A. Aryal, I. S. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, I. S. Titov, **M. Blinov**, V. N. Prudnikov, E. Lahderanta, I. Zakharchuk, A. B. Granovsky // **Physics Procedia**. – 2015. – 75. – 1353–1359.
4. Giant field-induced adiabatic temperature changes in In-based off-stoichiometric Heusler alloys / S. Pandey, A. Quetz, A. Aryal, I. S. Dubenko, **M. Blinov**, I. Rodionov, V. Prudnikov, D. Mazumdar, A. B. Granovsky, S. Stadler, N. Ali // **Journal of Applied Physics**. – 2017. – 121. – 133901.
5. Effects of magnetic and structural phase transitions on the normal and anomalous Hall effects in Ni-Mn-In-B Heusler alloys / **M. Blinov**, A. Aryal, S. Pandey, I. Dubenko, S. Talapatra, V. Prudnikov, E. Lähderanta, S. Stadler, V. Buchelnikov, V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, A. Granovsky, N. Ali // **Physical Review B**. – 2020. – 101. – 9. – 094423.

6. Anomalous Hall effect in Ni<sub>47.3</sub>Mn<sub>30.6</sub>Ga<sub>22.1</sub>/MgO(001) thin films / **M. I. Blinov**, V. Chernenko, V. N. Prudnikov, I. R. Aseguinolaza, J. M. Barandiaran, E. Lahderanta, A. B. Granovsky // **Physical Review B**. – 2020. – 102. – 6. – 064413.
7. Магнитотранспортные свойства тонких пленок Ni<sub>49.7</sub>Fe<sub>17.4</sub>Co<sub>4.2</sub>Ga<sub>28.7</sub> / **М. И. Блинов**, В. А. Черненко, В. Н. Прудников, И. Р. Асегуинолаза, Ж. М. Барандиаран, Э. Лахдеранта, В. В. Ховайло, А. Б. Грановский // **Журнал экспериментальной и теоретической физики**. – 2021. – 159. – 3. – 546–552.

## Тезисы докладов конференций

1. Magnetocaloric effect in quaternary Heusler Alloys Ni-Mn-In-Z (Z= Co, Cu, Al, B, Cr, Si) / V. N. Prudnikov, I. D. Rodionov, I. S. Titov, **M. I. Blinov**, A. I. Novikov, E. A. Gan'shina, A. Sokolov, I. Zakharchuk, E. Lähderanta, A. B. Granovsky // **Book of abstracts of the 20th International Conference on Magnetism**. – Spain Barcelona, 2015. – Th.C-P40
2. Peculiarities of giant magnetocaloric effect in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> alloys in the vicinity of martensitic transition / I. D. Rodionov, Yu. S. Koshkid'ko, J. Cwik, A. Quetz, S. Pandey, A. Aryal, I. S. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, I. S. Titov, **M. Blinov**, V. N. Prudnikov, E. Lähderanta, I. Zakharchuk, A. B. Granovsky // **Book of abstracts of the 20th International Conference on Magnetism**. – Spain Barcelona, 2015. – Mo.L-P03
3. Особенности магнитокалорического эффекта в сплавах Гейслера, допированных бором / **М.И. Блинов** // **Конференция «Ломоносов - 2015»**. – Россия Москва. – 2015.
4. Изменение магнитной энтропии в сплавах Гейслера, допированных бором вблизи фазовых переходов / **М.И. Блинов** // **Конференция «Ломоносов - 2016»**. – Россия Москва. – 2016.
5. Инверсный магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In / А.Б. Грановский, Ю.С. Кошкидко, J. Cwik, В.Н. Прудников, Е.А. Ганьшина, И.Д. Родионов, **М.И. Блинов** // **Материалы 21-го международного симпозиума «Нанофизика и Наноэлектроника»**, Нижний Новгород, Россия 2017.
6. Инверсный магнитокалорический эффект и магнитоструктурный мартенситный переход в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In / И. Д. Родионов, **М. И. Блинов**, Ю. С. Кошкидько, В. Н. Прудников, М. Н. Прудникова, Е. А. Ганьшина, А. Б. Грановский // **Тезисы докладов Восемнадцатой ежегодной научной конференции ИТПЭ РАН**. – Россия, Москва, 2017. – 1. – 165–166.

7. Магнитные свойства метамагнитного сплава Гейслера  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  / **М. И. Блинов**, М. В. Прудникова, В. Н. Прудников и др. // **Сборник трудов НМММ XXIV**. – Россия, Москва, 2021. – 7-1–7-3.

Учебное пособие

Экспериментальные методики «Лаборатории магнитных измерений» / **М. И. Блинов** // Отдел оперативной печати физического факультета МГУ. – 2021. – 124 страницы.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Кинетические явления в неупорядоченных ферромагнитных сплавах // А. В. Ведяев, А. Б. Грановский, О. А. Котельникова / Издательство Московского университета. –1992. –160 с.
- [2] Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices / M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, et al. // Phys. Rev. Lett. –1988. –61. – 21 –2472–2475.
- [3] Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange / M. N. Binasch, et al. // Phys. Rev. B. –1989. –39. –7. –4828–4830.
- [4] Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites / C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi // J. Am. Chem. Soc. –1993. –115. –19. –8706–8715.
- [5] New physics and devices based on self-assembled semiconductor quantum dots / D. J. Mowbray, M. S. Skolnick // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. –38. – 2059–2076.
- [6] Current-driven excitation of magnetic multilayers / J. Slonczewski // JMMM. – 1996. –159. –1/2. –L1–L7.
- [7] Currents and torques in metallic magnetic multilayers / Slonczewski // JMMM. –2002. –247. –3. –324–338.
- [8] Review on spintronics: Principles and device applications / A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, et al. // JMMM. –2020. –509. –1. –166711.
- [9] The emergence of spin electronics in data storage / C. Chappert, A. Fert, F. N. Van Dau // Nature Materials. –2007. –6. –813–823.

- [10] Current-induced torques in magnetic materials / A. Brataas, A. D. Kent, H. Ohno // *Nature Materials*. –2012. –11. –372–381.
- [11] A new spin on magnetic memories / A. D. Kent, D. C. Worledge // *Nature Nanotechnology*. –2015. –10. –187–191.
- [12] Prospect of Spin-Orbitronic Devices and Their Applications / Yi Chao, G. Xing, H. Lin, et al. // *iScience*. –2020. –23. –101614.
- [13] Ферромагнетки с памятью формы / А. Н. Васильев, В. Д. Бучельников, Т. Такаги и др. // *УФН*. –2003. –173. –6. –577–608.
- [14] Basics and prospective of magnetic Heusler compounds / C. Felser, L. Wollmann, S. Chadov, et al. // *APL Materials*. –2015. –3. –041518.
- [15] Computational investigation of inverse Heusler compounds for spintronics applications / J. Ma, J. He, D. Mazumdar, et al. // *Phys. Rev. B*. –2018. –98. –094410.
- [16] Observation of the Spin Hall Effect in Semiconductors / Y. K. Kato // *Science*. –2004. –306. –5703. –1910–1913.
- [17] Experimental Observation of the Spin-Hall Effect in a Two-Dimensional Spin-Orbit Coupled Semiconductor System / J. Wunderlich, et al. // *Phys. Rev. Lett.* –2005. –94. –4. –7204.
- [18] Giant Hall Resistivity At Low Magnetic Fields In Nanocrystalline  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Sn}_{18}$  Heusler Alloy / A. A. Prasanna, S. Ram, D. Das // *AIP Conference Proceedings*. –2012. –1447. –981.
- [19] Large anomalous Hall effect in a non-collinear antiferromagnet at room temperature / S. Nakatsuji, N. Kiyohara, T. Higo // *Nature*. –2015. –527. –212–215.
- [20] Topological Hall Effect in a Topological Insulator Interfaced with a Magnetic Insulator / P. Li, J. Ding, S. S.-L. Zhang, et al. // *Nano Lett.* –2021. –21. –1. –84–90.

- [21] Quantum anomalous Hall effect in time-reversal-symmetry breaking topological insulators / C.-Z. Chang, M. Li // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2016. – 28. –123002.
- [22] Основы теории электричества / И. Е. Тамм // Москва. –Физматлит. – 2003. –616 с.
- [23] Electrical Conduction in Concentrated Disordered Transition Metal Alloys / J. H. Mooji // *Phys. Stat. Sol.* –1973. –17. –521–530.
- [24] Granular electronic systems / I. S. Belotelov, A. V. Lopatin, V. M. Vinokur, K. B. Efetov // *Reviews of modern physics*. –2007. –79. –2. –469–518.
- [25] Magnetism from fundamentals to nanoscale dynamics / J. Stohr, H. C. Siegmann // Springer. –2006. –152. –820 p.
- [26] Large magnetoresistance in Heusler-alloy-based epitaxial magnetic junctions with semiconducting  $\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})\text{Se}_2$  spacer / S. Kasai, Y. K. Takahashi, P.-H. Cheng, et al. // *Appl. Phys. Lett.* –2016. –109. – 032409.
- [27] Tunneling anomalous Hall effect in nanogranular CoFe-B-Al-O films near the metal-insulator transition / V. V. Rylkov, S. N. Nikolaev, K. Yu. Chernoglazov, et al. // *Phys. Rev. B*. –2017. –95. –144202.
- [28] Large magnetoresistance in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$  alloy / V. K. Sharma, et al. // *APL*. –2006. –89. –2225093.
- [29] Large negative magnetoresistance in quaternary Heusler alloy  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_8\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{25}$  melt-spun ribbons / Z. H. Liu, H. Liu, X. X. Zhang. // *Appl. Phys. Lett.* –2005. –86. –182507.
- [30] Large magnetoresistance in single-crystalline  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  alloys ( $x=14-16$ ) upon martensitic transformation / S. Y. Yu, Z. H. Liu, G. D. Liu, et al. // *APL*. –2006. –89. –162503.

- [31] Magnetic phase transition and large room temperature magnetoresistance in Ni doped FeRh films / J. Chen, J. Ma, Yu. Zhang, et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – 741. – 557–561.
- [32] Toward a Universal Memory / J. Åkerman // Science. – 2005. – 308. – 8721. – 508–510.
- [33] Anomalous Hall effect / N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, et al. // Reviews of Modern Physics. – 2010. – 82. – 1539–1592.
- [34] Hall effect in ferromagnetics / R. Karplus, J. M. Luttinger // Phys. Rev. – 1954. – 95. – 1154–1160.
- [35] Influence of spin-orbit interaction on the transport processes in ferromagnetic nickel alloys, in the presence of a degeneracy of the 3d band / L. Berger // Physica. – 1964. – 30. – 6. – 1141–1159.
- [36] The spontaneous hall effect in ferromagnetics I / J. Smit // Physica. – 1955. – 21. – 6–10. – 877–887.
- [37] The spontaneous hall effect in ferromagnetics II / J. Smit // Physica. – 1958. – 24. – 1–5. – 39–51.
- [38] Quantal phase factors accompanying adiabatic changes / M. V. Berry // Roc. R. Soc. Lond. A. – 1984. – 392. – 45–57.
- [39] Geometry and the anomalous Hall effect in ferromagnets / N. P. Ong, Wei-Li Lee // Foundations of quantum mechanics in the light of new technology – 2006. – 121.
- [40] Hermann Weyl / E. N. Zalta (ed.) // The Stanford Encyclopedia of Philosophy. – 2016. – Winter.
- [41] Observation of the topological Hall effect and signature of room-temperature antiskyrmions in Mn-Ni-Ga  $D_{2d}$  Heusler magnets / S. Sen, C. Singh, P. K. Mukharjee, et al. // Phys. Rev. B. – 2019. – 99. – 134404.
- [42] Chiral Symmetry Breaking in Magnetic Thin Films and Multilayers / A. N. Bogdanov, U. K. Rößler // Phys. Rev. Lett. – 2001. – 87. – 3. – 037203.

- [43] Topological Hall effect for electron scattering on nanoscale skyrmions in external magnetic field / K. S. Denisov, I. V. Rozhansky, M. N. Potkina, et al. // Phys. Rev. B. – 2018. – 98. – 214407.
- [44] Skyrmion Lattice in a Chiral Magnet / S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, et al. // Science. – 2009. – 323. – 5916. – 915–919.
- [45] Observation of Skyrmions at Room Temperature in  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  Heusler Alloy Ultrathin Film Heterostructures / S. Husain, N. Sisodia, A. K. Chaurasiya, et al. // Scientific Reports. – 2019. – 9. – 1085.
- [46] Skyrmions on the track / A. Fert, V. Cros, J. Sampaio // Nature Nanotechnology. – 2013. – 8. – 152–156.
- [47] Observation of the antiferromagnetic spin Hall effect / X. Chen, S. Shi, G. Shi, et al. // Nature Materials. – 2021. – Letters.
- [48] Non-collinear Antiferromagnets and the Anomalous Hall Effect / J. Kübler, C. Felser // Epl. – 2014. – 108. – 67001.
- [49] Anomalous Hall effect arising from noncollinear antiferromagnetism / H. Chen, Q. Niu, A. H. MacDonald // Phys. Rev. Lett. – 2014. – 112. – 017205.
- [50] Topological antiferromagnetic spintronics / L. Šmejkal, Yu. Mokrousov, B. Yan, A. H. MacDonald // Nature Physics. – 2018. – 14. – 242–251.
- [51] Magnetocaloric effect and multifunctional properties of Mn-based Heusler alloys / I. Dubenko, T. Samanta, A. K. Pathak, et al. // JMMM. – 2012. – 324. – 3530–3534.
- [52] Attainment of Temperatures Below  $1^\circ$  Absolute by Demagnetization of  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  / W. F. Giauque, D. P. MacDougall // Phys. Rev. – 1933. – 43. – 768.
- [53] Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration / V. K. Pecharsky, K. A. Gschneider // JMMM. – 1999. – 200. – 1–3. – 44–56.
- [54] A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body / A. M. Tishin,

- Y. I. Spichkin, V. I. Zverev, et al. // International Journal of Refrigeration. – 2016. – 68. – 177-186.
- [55] Recent progress in magnetocaloric effect: Mechanisms and potential applications / A. M. Tishin, Y. I. Spichkin // International Journal of Refrigeration. – 2014. – 37. – 223–229.
- [56] A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the magnetocaloric effect / J. Y. Law, V. Franco, L. M. Moreno-Ramírez, et al. // Nat. Commun. – 2018. – 9. – 2680.
- [57] The Magnetocaloric Effect and its Applications / A. M. Tishin, Y. I. Spichkin // IOP Publishing Ltd. 2003.
- [58] Proportional relation between magnetoresistance and entropy suppression due to magnetic field in metallic ferromagnets / N. Sakamoto, et al. // Phys. Rev. B. – 2004. – 69. – 092401.
- [59] Relation Between Magnetic Entropy and Resistivity in  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  / C. M. Xiong, J. Sun, Y. F. Chen, B. G. Chen // IEEE Transactions On Magnetics. – 2005. – 41. – 1. – 122-124.
- [60] Shape memory alloys / C. M. Wayman // MRS Bulletin. – 1993. – 18. – 4. – 49–56.
- [61] Magnetic, Magnetocaloric, Magnetotransport, and Magneto-optical Properties of Ni–Mn–In-Based Heusler Alloys: Bulk, Ribbons, and Microwires / I. Dubenko et al. // Novel Functional Magnetic Materials Fundamentals and Applications – Springer International Publishing. – 2016. – 41-82.
- [62] Basics and prospective of magnetic Heusler compounds / C. Felser, L. Wollmann, S. Chadov, et al. // APL Materials. – 2015. – 3. – 041518.
- [63] Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In / T. Krenke, E. Duman, M. Acet, et al. // Phys. Rev. B. – 2007. – 75. – 104414.

- [64] Magnetocaloric effects in Ni–Mn–X based Heusler alloys with X=Ga, Sb, In / I. Dubenko, M. Khan, A. Kumar, et al. // JMMM. – 2009. – 321. – 7. – 754–757.
- [65] Adiabatic temperature change at first-order magnetic phase transitions:  $Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$  as a case study / V. V. Khovaylo, K. P. Skolov, Yu. S. Koshkid'ko, et al. // Phys. Rev. B. – 2008. – 78. – 060403.
- [66] Demagnetizing factors of rectangular ferromagnetic prisms / A. Aharoni // Journal of Applied Physics. – 1998. – 83. – 3432.
- [67] Эффект Холла при мартенситном переходе в сплавах Гейслера Ni-Co-Mn-In / В. Н. Прудников, А. П. Казаков, И. С. Титов и др. / Письма в ЖЭТФ. – 2010. – 92. – 735–740.
- [68] Concerning the Theory of the Anomalous Hall Effect in Paramagnetic Metals / E. I. Kondorskii // Soviet Physics JETP. – 1969. – 28. – 6. – 1256–1258.
- [69] Giant Hall effect in Ni-Mn-In Heusler alloys / I. Dubenko, A. K. Pathak, S. Stadler, et al. // Phys. Rev. B. – 2009. – 80. – 092408.
- [70] The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys / W. B. Pearson // Wiley-Interscience. – 1972. – New York.
- [71] Asymmetric switchinglike behavior in the magnetoresistance at low fields in bulk metamagnetic Heusler alloys / T. Samanta et al. // Phys. Rev. B. – 2014. – 90. – 064412.
- [72] Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X = In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys / Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, et al. // Appl. Phys. Lett. – 2004. – 85. – 4358–4360.
- [73] Hall Effect in Ferromagnetic Materials / E. M. Pugh, N. Rostoker // Reviews of Modern Physics. – 1953. – 25. – 1. – 151–157.
- [74] The spontaneous hall effect in ferromagnetics I / J. Smit // Physica. – 1955. – 21. – 6–10. – 877–887.
- [75] Determination of the Normal and Anomalous Hall Effect Coefficients in Ferromagnetic  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}Si_x$  Heusler Alloys at the Martensitic

- Transformation / A. B. Granovskii, V. N. Prudnikov, A. P. Kazakov, et al. // JETP. – 2012. – 115. – 5. – 805–814.
- [76] Antiferromagnetic Exchange Interactions in  $Ni_2Mn_{1.4}In_{0.6}$  ferromagnetic Heusler alloy / K. R. Priolkar, et al. // Phys. Rev. B. – 2013. – 87. – 144412.
- [77] Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions / J. Liu, T. Gottschall, K. P. Sokolov, et al. // Nature Materials. – 2012. – 11. – 620–626.
- [78] Probing the electronic structure of Ni–Mn–In–Si based Heusler alloys thin films using magneto-optical spectra in martensitic and austenitic phases / A. Novikov, A. Sokolov, E. A. Gan'shina, et al. // JMMM. – 2017. – 432. – 15. – 455-460.
- [79] Direct measurements of inverse magnetocaloric effects in metamagnetic shape-memory alloy NiCoMnIn / T. Kihara, X. Xu, W. Ito, et al. // Phys. Rev. B. – 2014. – 90. – 214409.
- [80] Precursor effects and premartensitic transformation in  $Ni_2MnGa$  / A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner // Phys. Rev. B. – 1996. – 54 – 21 – 15045–15050.
- [81] Nanoscale Skyrmions in a Nonchiral Metallic Multiferroic:  $Ni_2MnGa$  / C. Phatak, O. Heinonen, M. De Graef, A. Petford-Long // Nano Lett. – 2016. – 16. – 7. – 4141–4148.
- [82] Comparative study of topological Hall effect and skyrmions in NiMnIn and NiMnGa / Appl. Phys. Lett. – 2019. – 115. – 172404.
- [83] Magnetization studies of the Heusler alloys,  $Ni_2Mn_xTi_{1-x}Sn$ ,  $Ni_2Mn_xV_{1-x}Sn$ , and  $Ni_2Mn_xCr_{1-x}Sn$  / C. C. M. Campbell, C. V. Stager // Canadian Journal of Physics. – 1976. – 54. – 21. – 2197–2203.
- [84] Magneto optic properties and applications of bismuth substituted iron garnets / G. B. Scott, D. E. Lacklison // IEEE Transactions on Magnetics. – 1976. – 12. – 4. – 292–311.

- [85] Magneto-optic Properties of Bismuth-Substituted Ferrite–Garnet Films in Strong Pulsed Magnetic Fields / Yu. B. Kudasov, M. V. Logunov, I. V. Makarov, et al. // *Physics of the Solid State*. – 2018. – 60. – 2207–2210.
- [86] Effect of Bi substitution on the magnetic and magnetocaloric properties of  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}Bi_x$  Heusler alloys / A. Aryal, A. Quetz, S. Pandey, et al. // *AIP Advances*. – 2018. – 8. – 056409.
- [87] Magnetic field dependence of the martensitic transition and magnetocaloric effects in  $Ni_{49}BiMn_{35}In_{15}$  / A. Aryal, I. Dubenko, S. Talapatra, et al. // *AIP Advances*. – 2020. – 10. – 015138.

### Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору Прудникову Валерию Николаевичу за помощь и наставления при выполнении научной работы, профессору Грановскому Александру Борисовичу за полезные обсуждения результатов, к. ф.-м. н. Родионову Игорю Дмитриевичу и Титову Ивану Сергеевичу за помощь при освоении основ работы с установками, а также к. ф.-м. н. Дубенко Игорю Сергеевичу и профессору Владимиру Черненко за предоставленные образцы.