

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**«ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ХРОМА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
СПЛАВОВ НИКЕЛЬ-МАРГАНЕЦ-ИНДИЙ»**

Выполнила студентка

219М группы:

Пристинская Нина Федоровна

---

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Грановский Александр Борисович

---

Допущена к защите «    » \_\_\_\_\_ 20\_\_ года

Зав. кафедрой профессор Перов Н. С. \_\_\_\_\_

Москва

2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	7
1.1. Сплавы Гейслера.....	7
1.2. Мартенситный переход в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In .....	8
1.3. Магнитосопротивление .....	14
1.4. Эффект Холла .....	18
1.5. Магнитокалорический эффект .....	25
ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ .....	26
2.1. Образцы .....	26
2.2. Методика магнитотранспортных измерений .....	30
2.3. Определение коэффициентов Холла .....	32
2.4. Экспериментальное оборудование .....	34
2.4.1. Описание установки для изучения магнитотранспортных свойств..	34
2.4.2. Описание установки для изучения магнитных свойств .....	36
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ .....	39
3.1. Магнитные свойства сплавов Гейслера.....	39
3.2. Магнитотранспортные свойства сплавов Гейслера .....	43
Основные результаты и выводы.....	51
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	53
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	54
Благодарности .....	59

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы всё больший интерес вызывают фундаментальные и прикладные исследования ферромагнитных сплавов Гейслера, и в частности сплавов семейства Ni-Mn-In [1], свойства которых изучаются в данной работе. Эти многофункциональные сплавы могут проявлять множество разнообразных эффектов, например, значительное магнитосопротивление и аномальный эффект Холла, гигантский магнитокалорический эффект, гигантские деформации (до 12%), эффект памяти формы, обменное смещение, метамагнетизм и др.. Возникновение такого рода особенностей связано с наличием магнитоструктурного фазового перехода из высокотемпературной аустенитной в низкотемпературную мартенситную фазу, то есть с мартенситным переходом (МП), который сопровождается изменением магнитного состояния и может быть индуцирован внешним магнитным полем.

Данная работа посвящена изучению магнитных и магнитотранспортных свойств сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In, в которых атомы никеля частично замещены атомами хрома. Следует отметить, что, как показано в серии недавних работ [2]-[4], допирование четвертым элементом значительно изменяет свойства указанных сплавов, причем многие закономерности влияния легирования далеки от понимания. До появления настоящей работы влияние Cr на магнитные свойства и особенно на магнитотранспортные свойства сплавов Ni-Mn-In систематически экспериментально не исследовалось. Выбор Cr в качестве легирующего элемента связан с тем, что Cr является металлическим антиферромагнетиком, поэтому ожидается, что его внедрение в матрицу высокорезистивного сплава Гейслера усилит антиферромагнитные корреляции в системе и уменьшит удельное сопротивление сплава. С одной стороны, усиление антиферромагнитных корреляций в мартенситной фазе может способствовать усилению магнитокалорического эффекта (МКЭ), а с другой стороны, оказать сильное влияние на магнитотранспортные свойства, и в

первую очередь на поведение магнитосопротивления и аномального эффекта Холла.

Гигантское магнитосопротивление, аномальный эффект Холла (АЭХ), спиновый эффект Холла – центральные явления, на которых основана спинтроника. Механизмы спинового эффекта Холла, с которым связаны надежды создания нового поколения спиновых устройств, во многом схожи с механизмами АЭХ, но до сих пор остаются до конца неизученными. Экспериментальное изучение АЭХ значительно проще, чем спинового эффекта Холла. Кроме того, следует заметить, что АЭХ в системах с антиферромагнитными корреляциями не исследовался как экспериментально, так и теоретически.

Другим важным свойством, которым обладают сплавы Гейслера на основе Ni-Mn-In, является магнитокалорический эффект (МКЭ). Он открывает большие перспективы для применения сплавов в магнитном охлаждении. Преимуществами магнитного охлаждения являются экологическая безопасность, сокращение энергетических затрат и, безусловно, экономическая выгода. КПД «магнитных» холодильников может достигать 30-60%, в то время как эффективность обычных компрессионных холодильников не превышает 10% [5]. Поэтому поиск материалов, обладающих гигантским МКЭ при температурах в районе комнатных и в сравнительно небольших магнитных полях, напрямую связан с возможностью внедрения и широкого применения «магнитных» холодильников. При этом наибольшей величиной МКЭ должны обладать сплавы, в которых скачкообразно при включении магнитного поля изменяется намагниченность от минимального до максимального значения. А практически нулевого значения намагниченности в мартенситной фазе можно достичь созданием или усилением антиферромагнитного порядка. Именно поэтому внедрение Cr в сплавы на основе Ni-Mn-In может способствовать усилению МКЭ, что и обуславливает необходимость детального изучения

поведения намагниченности в указанных сплавах в относительно слабых и сильных полях.

### **Цели и задачи исследования**

Целью настоящей работы явилось комплексное исследование влияния примесей хрома на магнитные свойства сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In.

Задачи:

1. Выявить влияние добавления хрома на магнитные свойства сплавов Гейслера на основе никеля, марганца и индия, а в частности, на температуры фазовых переходов и поведение намагниченности.
2. Исследовать магнитотранспортные свойства сплавов, такие как магнитосопротивление и эффект Холла, а также электросопротивление.

### **Достоверность результатов**

Все экспериментальные результаты были получены на современном оборудовании и проанализированы с применением компьютерных методов обработки данных. Достоверность полученных данных обеспечивалась набором взаимодополняющих методик исследования и воспроизводимостью и повторяемостью результатов.

### **Научная новизна**

В настоящей работе впервые были проведены комплексные исследования магнитных и магнитотранспортных свойств сплавов Гейслера, допированных хромом.

### **Личный вклад автора**

Все результаты, представленные в работе, были получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии.

### **Апробация работы**

Результаты работы были представлены в виде устных докладов на международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015» и «Ломоносов-2016».

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

Магистерская диссертация состоит из введения, 3-х глав с основными результатами и выводами, списка использованных источников из 45 наименований. Общий объем работы составляет 59 страницы, включая 47 рисунков и 1 таблицу.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Сплавы Гейслера

Как отмечалось во введении, сплавы Гейслера являются перспективными материалами для различных приложений, а также представляют значительный интерес с точки зрения фундаментальных исследований.

Сплавы Гейслера – это тройные интерметаллические соединения со стехиометрическим соотношением  $XYZ$  (полусплавы Гейслера) и  $X_2YZ$  (полные сплавы Гейслера), где  $X$  – переходный металл,  $Y$  – переходный, редкоземельный или щелочной металл, а  $Z$  – элементы III-V групп таблицы Менделеева.

Впервые ферромагнетизм в таких сплавах был обнаружен немецким металлургом Фридрихом Гейслером в 1903 году в системе  $Cu_2MnAl$  [6]. Этот сплав оказался ферромагнетиком с достаточно высокой температурой Кюри (более 600 К), несмотря на то, что каждый отдельно взятый элемент, входящий в состав сплава, ферромагнетиком не является. Но лишь в 80-х годах прошлого столетия в сплавах некоторых составов было обнаружено полуметаллическое поведение, приводящее к высокой спиновой поляризации электронов [7], что и стало причиной рассмотрения сплавов Гейслера в качестве материалов для применения в спинтронике. Следующим этапом исследования сплавов Гейслера явилось открытие магнитоструктурного мартенситного перехода (МП) в системе  $Ni_2MnGa$ , при котором в магнитном поле происходило растяжение образца до 12% [8]. Наконец, сравнительно недавно МП был обнаружен в системах  $Ni-Mn-Z$  ( $Z = In, Sb, Sn$ ), но это явление наблюдалось только при отклонении химического состава от стехиометрического.

Сплавы Гейслера представляют большой интерес для изучения, так как вследствие наличия МП, а также сильной зависимости между структурными и магнитными свойствами, в них можно наблюдать множество эффектов в магнитном поле и без него (Рис. 1.1).

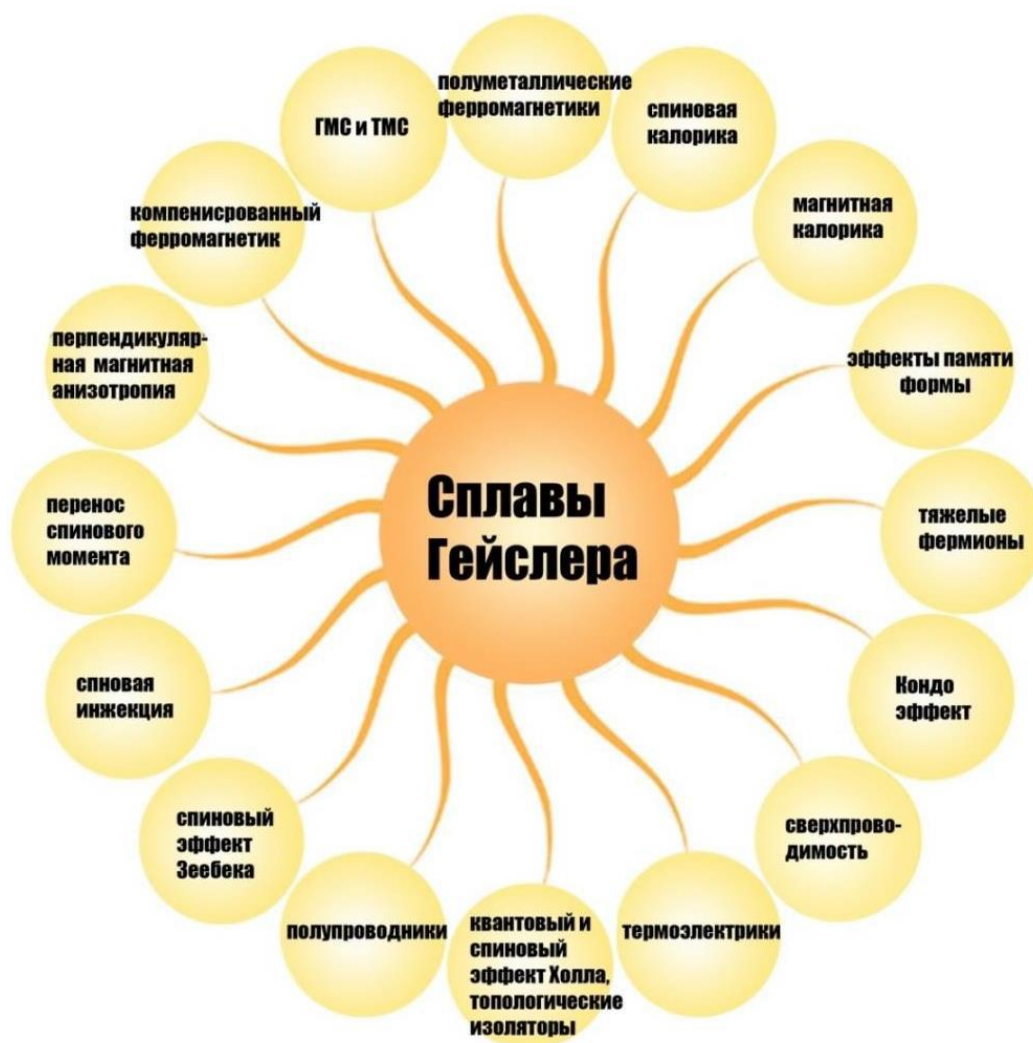


Рисунок 1.1 – Многообразие эффектов, которые могут наблюдаться в сплавах Гейслера [9], [10]

В настоящей работе исследуются сплавы Гейслера нестехиометрического состава семейства Ni-Mn-In, допированным четвертым элементом, которые испытывают мартенситный переход.

### 1.2. Мартенситный переход в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In

В некоторых сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-Z, как было сказано ранее, происходит мартенситный переход (МП) – бездиффузионный фазовый переход 1-го рода, между двумя фазами: аустенитной и мартенситной.



Аустенит – это высокотемпературная фаза с гранецентрированной кубической решеткой  $L2_1$  или  $\gamma$ -фаза. Структура аустенитной фазы изображена на Рис. 1.2(а). Мартенсит – низкотемпературная фаза с объёмноцентрированной кубической решеткой  $L1_0$  или  $\alpha$ -фаза. Структура мартенситной фазы изображена на Рис. 1.2(б). Как и другие фазовые переходы 1-го рода, прямой МП происходит путем зарождения и последующего роста областей мартенситной фазы, вследствие чего во время мартенситного перехода среда представляет собой смесь двух фаз.

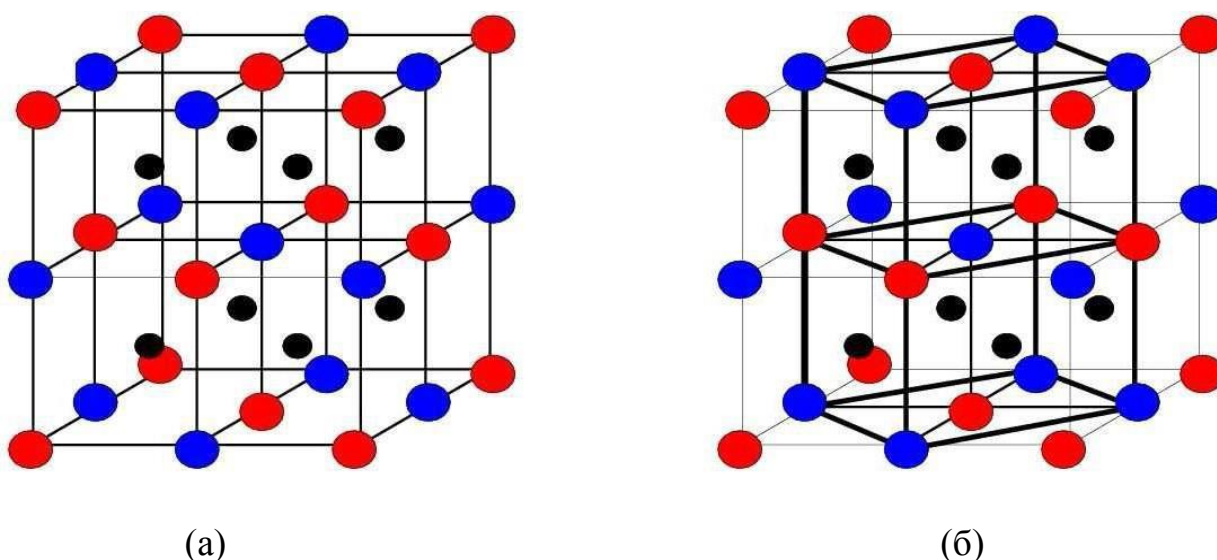


Рисунок 1.2 - Кристаллическая структура сплавов Гейслера на примере сплава Ni-Mn-In: (а) в аустенитной фазе и (б) в мартенситной фазе. Черными кружками обозначены атомы никеля, синими – марганца, а красными – индия [11]

Важнейшими характеристиками МП являются температуры начала и окончания перехода. На Рис. 1.3 схематически изображена зависимость намагниченности от температуры при прямом (синий) и обратном (красный) мартенситных превращениях. Прямой переход характеризуется температурами  $M_s$  и  $M_f$ , где  $M_s$  – температура начала образования зародышей мартенсита в аустенитной матрице,  $M_f$  – температура, при которой вся аустенитная фаза превратилась в мартенситную; а обратный переход – температурами  $A_s$  и  $A_f$ ,

где  $A_s$  и  $A_f$  – температуры соответственно начала и окончания образования аустенитной фазы. Из графика видно, что температуры начала и окончания прямого и обратного перехода не совпадают, что приводит к температурному гистерезису. Здесь нужно отметить, что температуры перехода сильно зависят от внешних условий, таких как приложенное внешнее магнитное поле, а также от приложенных механических напряжений.

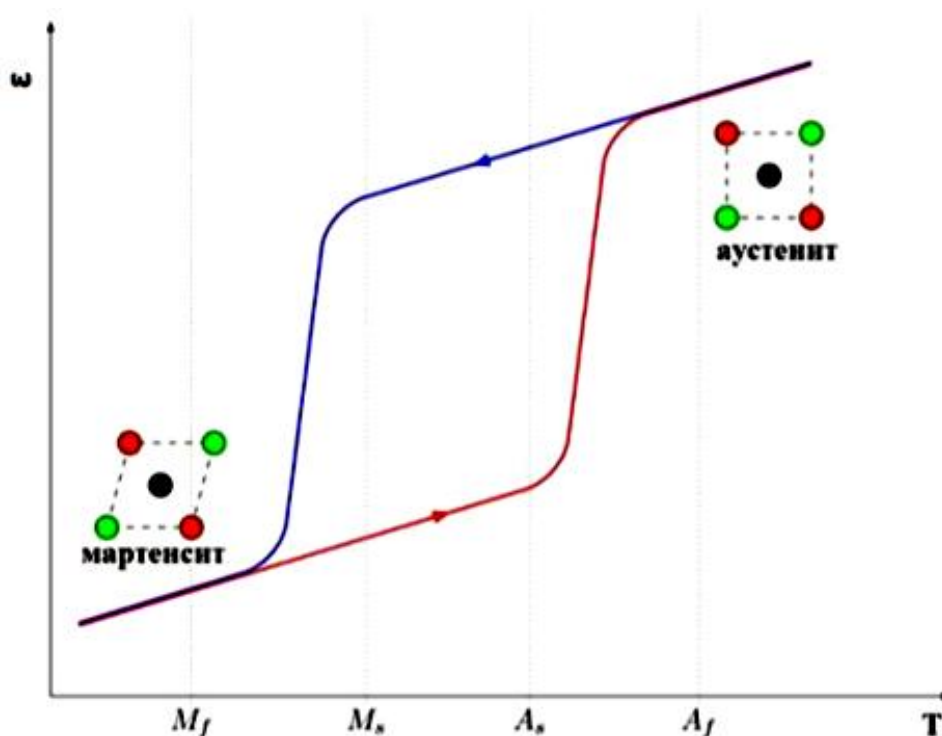


Рисунок 1.3 – Схематическая зависимость относительного удлинения  $\varepsilon$  от температуры  $T$  [12]

Характерные особенности условий протекания мартенситного перехода заключаются в следующем [13]:

1) мартенситное превращение сопровождается деформацией формы, которую можно обнаружить по появлению рельефа на полированной плоской поверхности образца;

2) кристаллические решетки аустенитной и мартенситной фаз связаны ориентационным соотношением;

3) в кристаллической решетке мартенсита всегда имеются структурные дефекты: двойники, дефекты упаковки и т.п. В дополнение к сдвиговой деформации добавляется дополнительная деформация, связанная со скольжением и двойникованием, которая частично или полностью компенсирует изменение формы при мартенситном превращении;

4) мартенситный переход может быть как прямым, при переходе из аустенитной в мартенситную фазу, так и обратным (из мартенсита в аустенит);

5) характерные температуры мартенситного перехода сильно зависят от химического состава образца, а также от допирования сплава различными химическими элементами.

Далеко не все сплавы Гейслера испытывают мартенситное превращение. Так, например, в ферромагнитном сплаве стехиометрического состава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$  МП не наблюдается [14]. В статье [15] исследовались магнитные свойства серии образцов Ni-Mn-X, в том числе  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  при  $5 \leq x \leq 25$ , на основе чего был сделан вывод, что МП возможен только при  $x \leq 16,5$ . Варьируя стехиометрию сплава, а точнее варьируя величину средней концентрации электронов на атом  $e/a$ , можно изменять температуры фазовых переходов [16]. Особенностью обратного МП в сплавах Ni-Mn-In является то, что он может быть индуцирован внешним магнитным полем, если оно прикладывается при температуре вблизи МП, то есть МП является магнитоструктурным переходом для данного семейства сплавов, при котором температура МП совпадает с температурой Кюри данного сплава, а точнее с температурой Кюри аустенитной фазы. Такой тип магнитоструктурного перехода характеризуется наличием совмещенного структурного фазового перехода 1-го рода и магнитного перехода типа порядок-беспорядок [17].

В статье [18] представлены магнитоструктурные фазовые диаграммы (ФД) сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Z ( $Z=\text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ). Видно, что принципиального отличия между ФД для различных элементов Z нет,

меняются лишь наклоны прямых на графиках, то есть в зависимости от средней концентрации электронов на атом  $e/a$ , варьируются температуры фазовых переходов. Рассмотрим ФД наиболее актуального для данной работы сплава  $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ , которая представлена на Рисунке 1.4.

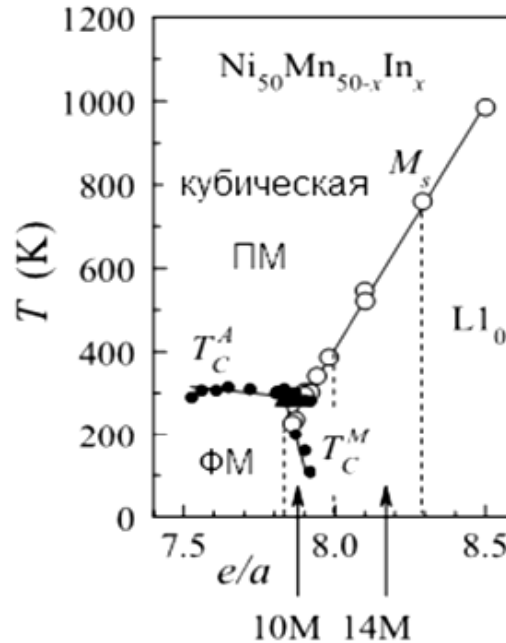


Рисунок 1.4 - Магнито-структурная фазовая диаграмма для сплавов семейства  $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$  [18]

Из Рис. 1.4 видно, что при комнатной температуре с увеличением числа электронов на атом структура эволюционирует из кубической фазы в структуру типа L10 [18]. На Рис. 1.4 также видно, что температура мартенситного перехода сильно уменьшается с уменьшением параметра  $e/a$ . Учитывая, что отклонение  $e/a$  на 0,1 соответствует изменению концентрации атомов индия в составе примерно на 4%, можно судить о том, как трудно получить сплавы, имеющие одинаковые значения температур мартенситного перехода  $M_s$ . Также из ФД видно, что температура Кюри мартенситной фазы значительно уменьшается с ростом  $e/a$ , а температура Кюри аустенита практически не изменяется при варьировании параметра  $e/a$ . На основании всего вышесказанного легко сделать вывод о том, насколько трудной задачей

является получение сплавов Гейслера с заранее заданными температурами фазовых переходов, и в частности сплавов, испытывающих МП при температурах вблизи комнатных.

Концентрацию электронов и параметр  $e/a$  можно изменять, варьируя концентрации атомов марганца и индия, а можно замещать Ni атомами другого химического элемента, например, Cr - для увеличения антиферромагнитных корреляций в системе. Применение каждого из этих способов оказывает определенное влияние на магнитные свойства полученного сплава в целом, а также даже самое незначительное отклонение от состава может привести к значительному изменению электронной структуры и магнитных свойств сплавов, таких как температуры фазовых переходов и намагниченности насыщения.

В недавно опубликованной статье [4] были исследованы магнитокалорические свойства слабогистерезисных сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In с эффектом памяти формы. На Рис. 1.5 приведена ФД для сплавов  $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ .

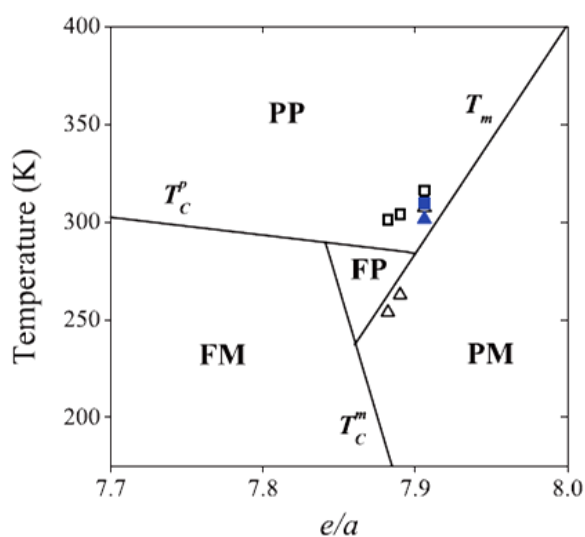


Рисунок 1.5 - Магнито-структурная фазовая диаграмма для сплавов семейства  $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$  [4]

Согласно ФД, для того, чтобы сплав испытывал мартенситное превращение, необходимо, чтобы среднее число электронов на атом было не менее 7.86, одновременно с этим  $e/a$  должно быть не более 7.9, потому что только в этом случае сплав будет также претерпевать фазовый переход 2-го рода при температуре Кюри, то есть переходить из ферромагнитной в парамагнитную аустенитную фазу. Исходя из данных ФД, температура Кюри аустенита и температура МП для состава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  должны совпадать и иметь значение примерно 280 К, а температура Кюри мартенсита должны лежать ниже 150 К, что не согласуется с экспериментальными данными, полученными в работах [10], [19].

### 1.3. Магнитосопротивление

Магнитотранспортные или гальваномагнитные явления представляют собой группу эффектов, возникающих при протекании электрического тока через образец, помещенный во внешнее магнитное поле. Изучение гальваномагнитных явлений, таких как магнитосопротивление и эффект Холла, позволяет получить информацию о природе магнетизма, об особенностях электронной структуры и магнитной микроструктуры, о механизмах проводимости в данном материале. Магнитотранспортные эффекты являются основой спинтроники, находят применения в разнообразных датчиках магнитного поля и элементах памяти.

Магнитосопротивление (МС) – это явление изменения электросопротивления в магнитном поле, которое количественно описывается соотношением:

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

где  $\rho(H=0)$  – значение электросопротивления, измеренное в нулевом магнитном поле, а  $\rho(H \neq 0)$  – значение электросопротивления, измеренное в магнитном поле, отличном от нуля.

В зависимости от взаимной ориентации вектора напряженности внешнего магнитного поля  $\vec{H}$  и вектора плотности электрического тока  $\vec{j}$ , текущего через образец, гальваномагнитные явления бывают двух типов: поперечные и продольные. Но, как правило, сопротивление неферромагнитных кристаллических проводников в магнитном поле увеличивается независимо от взаимной ориентации этих векторов. В ферромагнетиках наблюдается иная ситуация: при температуре ниже температуры Кюри модуль магнитосопротивления возрастает в магнитном поле при совпадении направлений векторов  $\vec{H} \parallel \vec{j}$  (продольное МС) до тех пор, пока поле не превысит значение, необходимое для намагничивания образца до насыщения, затем начинается процесс убывания МС. При ортогональном взаимном расположении векторов  $\vec{H} \perp \vec{j}$  (поперечное МС), значение магнитосопротивления с увеличением магнитного поля увеличивается. На Рис. 1.6 схематично показаны зависимости продольного и поперечного МС от приложенного внешнего магнитного поля, откуда видно, что продольный эффект положителен в области технического насыщения, а поперечный – отрицателен, причем, как правило,  $\frac{\Delta\rho_{\parallel}}{\rho} > \frac{\Delta\rho_{\perp}}{\rho}$ .

В области сильных магнитных полей, обе кривые одинаково спадают приблизительно линейно по полю. Путем экстраполяции линейного участка кривой  $\frac{\Delta\rho}{\rho}(H)$  до пересечения с осью ординат, как это показано на Рис. 1.6, можно выделить вклад в величину магнитосопротивления  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ , обусловленный процессами смещения и вращения.

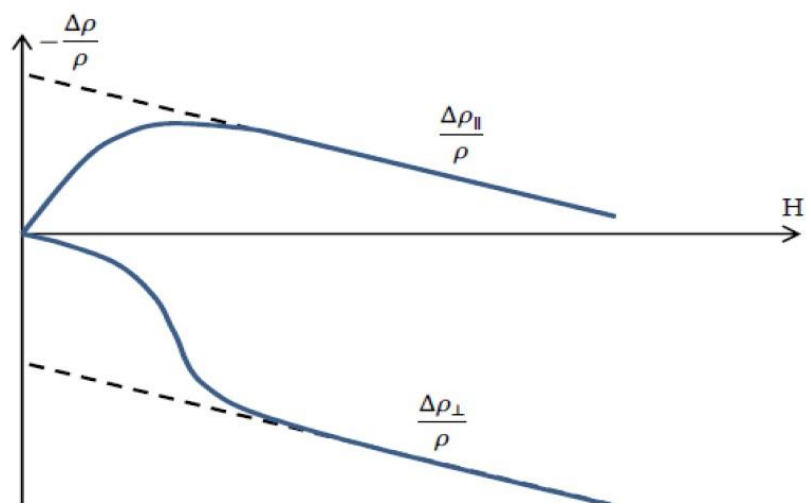


Рисунок 1.6 - Схематическая зависимость продольного  $\frac{\Delta\rho_{||}}{\rho}$  и поперечного  $\frac{\Delta\rho_{\perp}}{\rho}$  МС в ферромагнитном металле от приложенного внешнего магнитного поля [20]

В ферромагнетиках выделяют три основных вклада в МС [20]:

1) лоренцевское МС, связанное с лоренцевским закручиванием электронов, которое наблюдается и в обычных, неферромагнитных металлах;

2) МС при истинном намагничивании ферромагнетиков, при котором уменьшается беспорядок в спиновой системе, а, следовательно, уменьшается вероятность рассеяния электронов на магнитных неоднородностях (магнонах), что приводит к отрицательному вкладу в МС;

3) МС, обусловленное анизотропией электросопротивления, т.е. зависимостью взаимной ориентации векторов спонтанной намагниченности  $\vec{I}_S$  и плотности тока  $\vec{j}$ .

Существует также множество других механизмов, дающих вклад в МС, например, МС в гетерогенных системах за счет спин-зависящих явлений рассеивания и туннелирования, МС доменных границ, МС при эффекте Кондо,



отрицательное МС за счет подавления полем слабой локализации и электрон-электронных корреляций при низких температурах.

Интерес к эффекту МС резко возрос в результате развития уровня технологий, которые позволяют получать гетерогенные многофазные материалы с масштабом неоднородностей от единиц до десятков нанометров. В работе [21] были исследованы системы мультислоев Fe/Cr/Fe, величина МС в которых достигала 80%. Впоследствии в работе [22] для мультислоев  $(\text{Co}_{95}\text{Fe}_5)/\text{Cu}$  МС достигало 110%. Такой большой эффект в гетерогенных металлических системах, обусловленный спин-зависящим рассеянием, получил название – гигантское магнитосопротивление (ГМС).

Еще один случай больших значений МС в гетерогенных структурах – колоссальное магнитосопротивление (КМС), которое было обнаружено в сложных многокомпонентных оксидных соединениях со структурой перовскита. В манганитах лантаноида  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  было получено относительное МС до 127000% при температурах порядка 77 К и до 1300% при комнатных температурах [23]. Данный эффект обусловлен тем, что магнитное поле индуцирует фазовый переход из низкопроводящей фазы в высокопроводящую. Однако, данный магнитоиндуцированный фазовый переход происходит в сильных магнитных полях, что ограничивает его практическое применение. В некоторых сплавах Гейслера приложение магнитного поля также вызывает структурный переход, которых сопровождается значительными величинами МС.

Третий случай больших значений МС – случай туннельного магнитосопротивления (ТМС), имеющий место в структурах металл-диэлектрик, когда спин-зависящий перенос носителей заряда осуществляется за счет туннелирования. ТМС, наряду с ГМС, в последние годы находит широкое применение для создания магнитных датчиков и в магниторезистивной памяти. Величина данного эффекта достигает сотен процентов. Один из классов материалов, в которых реализуется ТМС – это наногранулированные сплавы

металл-диэлектрик (наноккомпозиты), содержащие ферромагнитную металлическую фазу в виде изолированных друг от друга наноразмерных гранул, диспергированных в объеме диэлектрической матрицы.

МС является четным по намагниченности эффектом и при больших значениях МС может оказывать значительное влияние на величину, полевую и температурную зависимости сопротивления Холла, что важно учитывать при исследованиях магнитотранспортных свойств сплавов Гейслера.

#### 1.4. Эффект Холла

Эффект Холла – это гальваномагнитное явление, заключающееся в возникновении поперечной разности потенциалов  $E_y$  на торцах ферромагнитного образца, при приложении внешнего магнитного поля  $\vec{H}$  перпендикулярно линии тока  $\vec{j}$ , протекающего через этот образец. Геометрия эффекта Холла схематически представлена на Рисунке 1.7.

Данный эффект был обнаружен Эдвином Холлом в 1879 году на пластинке золота [24]. Позже он получил название нормального эффекта Холла (НЭХ). Суть данного явления состоит в следующем: на движущуюся в магнитном поле заряженную частицу действует сила Лоренца, которая искривляет траекторию её движения и отклоняет частицу к боковой грани образца.

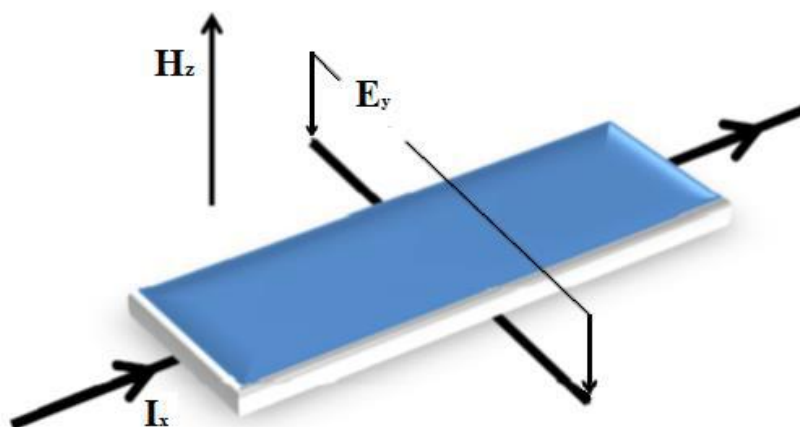


Рисунок 1.7 - Схема измерения эффекта Холла [20]

Открытие НЭХ послужило толчком к усовершенствованию метода определения концентрации носителей заряда и их типа, а также сыграло решающую роль в становлении физики полупроводников и твердотельной электроники в 40-ые годы XX века. В 1880 году Э. Холл обнаружил, что величина эффекта в ферромагнитном образце (например, в железе) в десятки раз больше, чем в парамагнетиках [25], которые были исследованы ранее. Это явление было названо аномальным эффектом Холла (АЭХ). В последние годы интерес к АЭХ непрерывно растет. Это связано с исследованиями перспективного для спинтроники спинового эффекта Холла, который имеет ту же природу и те же механизмы, что и АЭХ. С фундаментальной точки зрения интерес к изучению АЭХ вызван тем, что окончательно природа доминирующих механизмов АЭХ в высокорезистивных системах до сих пор остается невыясненной.

В 1932 году Т. Липпертом и Е. Пухом была введена феноменологическая формула для записи эффекта Холла в виде суммы нормального и аномального вкладов в холловское сопротивление [26]:

$$\rho_{Hall} = R_0 B_Z + 4\pi R_S M_Z,$$

где  $\rho_{Hall} = \frac{E_y d}{I_x}$  – удельное сопротивление Холла,  $E_y$  – поперечное электрическое поле Холла, возникающее при протекании тока  $I_x$  по образцу толщиной  $d$ ,  $R_0$  и  $R_S$  – коэффициенты соответственно нормального и аномального эффектов Холла,  $M_Z$  – компонента намагниченности,  $B_Z$  – индукция внешнего магнитного поля, выражающаяся формулой:

$$B_Z = H_Z + 4\pi M_Z(1 - N),$$

где  $H_Z$  – напряженность внешнего магнитного поля, а  $N$  – размагничивающий фактор, который существенно влияет на намагниченность образца [27], [28],  $0 \leq N \leq 1$  (СИ). Как видно из формулы для  $\rho_{Hall}$ , первое слагаемое является линейно зависящим от величины магнитной индукции, а не от величины самого внешнего магнитного поля, как считается в работе [29], а

второе слагаемое линейно зависит от намагниченности материала. В данной работе  $R_0$  и  $R_S$  считаются константами, не зависящими от поля и намагниченности, однако в некоторых случаях это может быть не так. Коэффициент НЭХ  $R_0$ , в отличие от коэффициента АЭХ  $R_S$ , в простейшем случае – при наличии только одного типа носителей заряда, обратно пропорционально зависит только от концентрации этих носителей:

$$R_0 = \frac{1}{nq},$$

где  $n$  – концентрация носителей заряда,  $q$  – их заряд. Однако если в создании проводимости играют роль носители как положительного (дырки), так и отрицательного заряда (электроны), то расчет коэффициента НЭХ значительно усложняется:

$$R_0 = \frac{n_p \mu_p^2 - n_n \mu_n^2}{e(n_n \mu_n + n_p \mu_p)^2},$$

где  $n_p$  и  $\mu_p$  – соответственно концентрация и подвижность дырок,  $n_n$  и  $\mu_n$  – соответственно концентрация и подвижность электронов. В современной литературе выделяют несколько основных причин, приводящих к возникновению АЭХ [30]. Для того, чтобы их рассмотреть, нужно записать одночастичный гамильтониан электронов проводимости кристаллического ферромагнетика в нерелятивистском приближении [31]:

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) + V(\vec{r}),$$

где  $U(\vec{r})$  - периодический потенциал, создаваемый ионами кристаллической решетки и обменным взаимодействием,  $V(\vec{r})$  – потенциал рассеяния, связанный с нарушениями периодичности решетки, такими как примеси, тепловые колебания ионов и др. На электрон проводимости, который описывается данным гамильтонианом, будет действовать сила Лоренца, что приведет к возникновению НЭХ. Зависимость АЭХ от намагниченности показывает, что величина эффекта связана с магнитным моментом, следовательно, в гамильтониане должен быть член, зависящий от намагниченности и

приводящий к асимметрии движения электрона в электрическом поле. Спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) удовлетворяет обоим требованиям. Обычно выделяют два типа СОВ: собственное и несобственное. Собственное СОВ описывает взаимодействие спина электрона с магнитным полем, возникающим из-за орбитального движения самого электрона. Несобственное СОВ является взаимодействием орбитального движения электрона проводимости со спином локализованного (или коллективизированного) электрона. СОВ может приводить к 3 основным механизмам АЭХ, схематическое изображение которых приведено на Рисунке 1.8:

1. собственный (intrinsic) или механизм КЛ (Карплюса-Латтинжера)
2. механизм бокового смещения (side-jump)
3. механизм асимметричного рассеяния (skew-scattering).

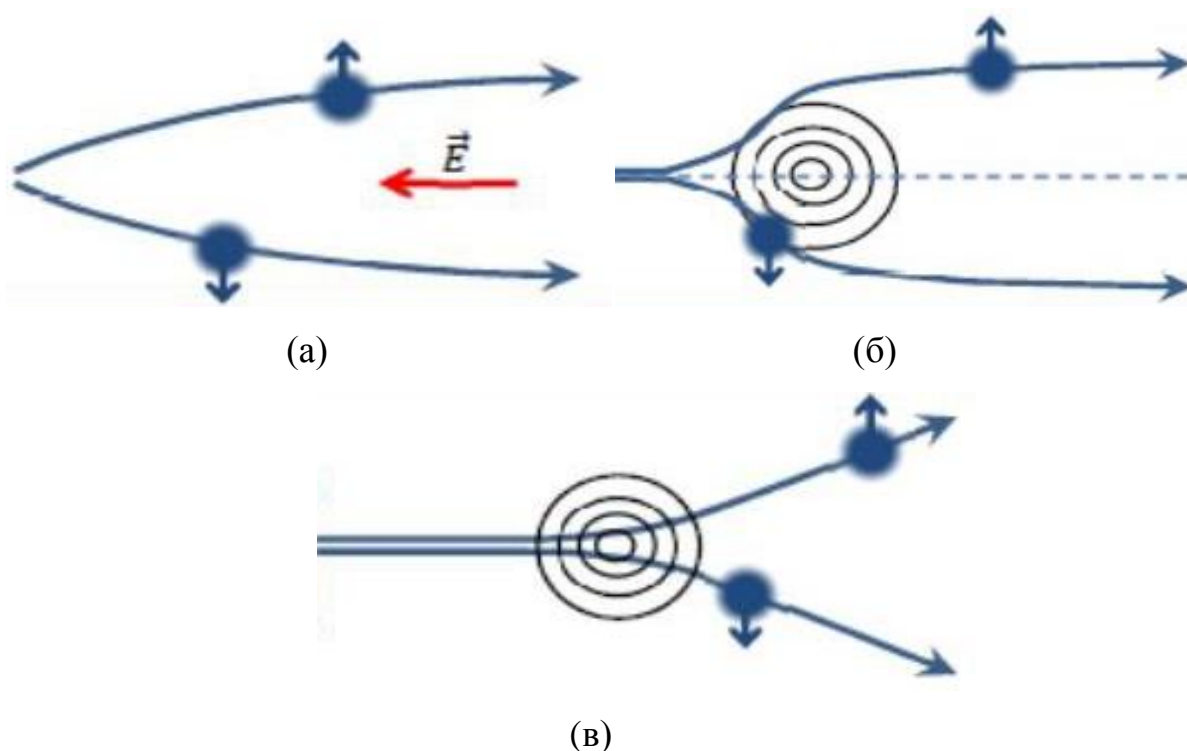


Рисунок 1.8 - Схематическое изображение механизмов АЭХ:

(а) – собственный механизм; (б) – механизма бокового смещения;

(в) – механизм асимметричного рассеяния [20]

Вдобавок к трём основным механизмам, в 1999 году Х. Хирш в статье [32] показал, что линейное по намагниченности слагаемое в выражение для сопротивления Холла может быть не связанным со СОВ, а иметь электродинамическую природу в зонных магнетиках. В механизме Хирша коэффициент АЭХ меньше или одного порядка величины с коэффициентом НЭХ, но данная теория плохо согласуется с экспериментом, вследствие чего в настоящей работе механизм Хирша не рассматривается.

В 1954 году Р. Карплюсом и Дж. Латтинджером была построена первая теория АЭХ [33]. Было показано, что так, как на электрон, находящийся в твердом теле, действует периодическое СОВ, то при помещении его во внешнее электрическое поле, у электрона появляется аномальная добавка  $\frac{e}{\hbar} [\vec{E} \times \vec{b}_n]$  к групповой скорости:

$$\frac{d\langle \vec{r} \rangle}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \vec{E}}{\partial \vec{k}} + \frac{e}{\hbar} [\vec{E} \times \vec{b}_n].$$

Эта добавка направлена перпендикулярна внешнему электрическому полю (Рис. 1.8(а)), вследствие чего изменяется первоначальная траектория движения электрона, что и дает вклад в аномальный эффект Холла. Этот механизм был назван «собственным», потому что аномальная холловская проводимость  $\sigma_{xy}$ , входящая в формулу для коэффициента АЭХ:

$$R_S = \frac{\sigma_{xy}(M_Z)}{4\pi M_Z} \rho^2,$$

не зависит от концентрации примесей и величины потенциала рассеяния, и, соответственно, должен существовать даже в идеальном кристалле. Собственный механизм хорошо описывается с помощью концепции фазы Берри [30]. Некоторое время считалось, что собственный механизм и механизм Карплюса-Латтинджера отличаются друг от друга, но достаточно быстро стало понятно, что эти механизмы тождественны и просто являются записями одного

и того же в различных терминах. Важно, что при таком механизме коэффициент АЭХ пропорционален квадрату электросопротивления:

$$R_S \sim \lambda_{so} \rho^2,$$

где  $\lambda_{so}$  – константа спин-орбитального взаимодействия,  $\rho$  – электросопротивление.

Механизм, который описывает вклад в АЭХ от рассеяния электрона на примесном центре, называется механизмом «асимметричного рассеяния». Он был открыт Дж. Смитом [34], [35] в 1950 году и заключается в том, что под влиянием СОВ появляется асимметрия в вероятности рассеяния носителей заряда на неоднородностях. При этом электрон со спином «вверх» рассеивается в одну сторону, а электрон со спином «вниз» – в другую, как показано на Рисунке 1.8(в). При низких температурах в низшем порядке по концентрации примесей имеется зависимость:

$$R_S \sim \lambda_{so} \rho_0,$$

где  $\rho_0$  - остаточное сопротивление, т.е.  $\rho_0 = \rho(T \rightarrow 0)$ . В следующем порядке получается пропорциональность:

$$R_S \sim \lambda_{so} \rho_0^2.$$

Таким образом, в пределе низких температур механизм асимметричного рассеяния приводит к зависимости:

$$R_S^{(0)} = a\rho_0 + b\rho_0^2,$$

где  $a$  и  $b$  – численные константы. В полученном выражении второй член меньше первого и имеет противоположный знак при малой концентрации примесей и, соответственно, слабом рассеянии. В противоположной же ситуации, когда концентрация не сильно мала и рассеяние достаточно сильное, оба члена выражения оказываются одного порядка величины и одного знака. В сплавах с высокой концентрацией примесей данное выражение не выполняется [31], [36].

В 1970 году при решении задачи о рассеянии волнового пакета на примесном центре Л. Берже было обнаружено, что существует еще один механизм, названный механизмом бокового смещения, принципиально отличающийся от асимметричного рассеяния [37]. Причины возникновения данного механизма заключается в том, что электрон при столкновении с неоднородностью испытывает скачкообразное боковое смещение от своей первоначальной траектории (Рис. 1.8(б)). Этот механизм тоже дает квадратичную зависимость от сопротивления, поэтому в ранних работах механизм КЛ и бокового смещения не различались:

$$R_S \sim \lambda_{so} \rho^2.$$

В настоящее время остается нерешенной проблема разделения этих трёх механизмов. Неизвестно и то, какой вклад вносит каждый из них в сопротивление Холла в общем случае. В низкорезистивных сплавах с сопротивлением меньше 10-50 мкОм\*см основным механизмом является асимметричное рассеяние. В более резистивных сплавах остается неизвестным, какой из механизмов является доминирующим. Особенно драматично обстоит ситуация с высокорезистивными сплавами с сопротивлением большим 150-200 мкОм\*см [38]. Для таких систем в обзоре [30] считается, что степенной показатель в формуле зависимости коэффициента АЭХ от электросопротивления должен быть 1.4, но этот теоретический вывод был сделан только для низких температур без учета неупругих и интерференционных механизмов рассеяния и только при малой концентрации примесей, что противоречит высоким значениям сопротивления.

В испытываемых МП сплавах Гейслера Ni-Mn-In-Si АЭХ исследовался в работах [39], где обнаружено, что АЭХ не следует ни одному из указанных выше сценариев.



## 1.5. Магнитокалорический эффект

Некоторые сплавы Гейслера обладают гигантским МКЭ и поэтому рассматриваются как потенциальные материалы для рабочего тела «магнитных» холодильников. Магнитокалорические свойства сплавов Гейслера были подробно проанализированы в ряде недавних работ [1], [2], [4], [40] и поэтому в данном параграфе отметим только необходимость прямых измерений адиабатического изменения температуры при МП. Для анализа МКЭ, как правило, используют косвенные методы, основанные на измерениях намагниченности и термодинамическом соотношении Максвелла [41]. Сплавы Гейслера вблизи МП, где и важен МКЭ, представляют собой смесь двух фаз с принципиально разными тепловыми свойствами, то есть представляют собой неоднородный материал. Поэтому исследование поведения намагниченности сплавов Гейслера вблизи мартенситного перехода является необходимым этапом при изучении МКЭ.

Как было показано в литературном обзоре, сплавы Гейслера на основе Ni-Mn-In вблизи МП проявляют множество важных эффектов, как с практической точки зрения, так и с фундаментальной. Температурный интервал, в котором наблюдается МП варьируется путём изменения состава образца. Однако, влияние легирования сплавов на основе Ni-Mn-In четвертой компонентой на магнитные и гальваномагнитные свойства остаётся малоизученным и является основным предметом исследования данной работы.

## ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

### 2.1. Образцы

Как упоминалось ранее, наличие многочисленных свойств, которыми обладают сплавы Гейслера, делает их перспективными объектами для исследований. В предыдущей работе автора - бакалаврской работе [42] изучались магнитные и магнитотранспортные свойства сплавов  $Ni_{45}Cu_5Mn_{37}In_{13}$  и  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}$ , был проведен сравнительный анализ свойств сплавов этих составов, а также выявлено, что внедрение атомов хрома дает возможность увеличить антиферромагнитные корреляции в системе. Таким образом, в качестве объектов исследования в данной работе были выбраны сплавы нескольких химических составов:

$Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$ ,  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$  и  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-0\%-loss$ . В процессе приготовления сплавов некоторое количество марганца может испаряться и улетучиваться, а именно, 1% марганца для двух образцов, изучаемых в настоящей работе. Тем самым, номинальный состав образцов может отличаться друг от друга. Поэтому обозначение  $-1\%-loss$  является условным обозначением отклонения от состава, который был определен изначально по весовым соотношениям компонентов, а  $-0\%-loss$  значит, что отклонения от первоначального соотношения между компонентами нет.

Поликристаллические образцы вышеперечисленных составов были изготовлены методом дуговой плавки в атмосфере аргона путем плавления металлов высокой степени чистоты (4N). После плавления образцы помещались в танталовую фольгу и отжигались в вакууме (примерно  $10^{-4}$  мм рт. ст.) при температуре  $T=1123$  К в течение 24 часов, а затем медленно охлаждались до температуры  $T=300$  К. Исследуемые образцы были изготовлены в США в лаборатории университета Южного Иллинойса. Из полученных слитков электроискровым методом вырезались пластинки

необходимых размеров для магнитотранспортных и магнитных измерений. Кристаллическая структура и фазовый состав были определены с помощью рентгеноструктурного анализа (XRD), выполненного в университете Южного Иллинойса при комнатной температуре, результаты которого представлены на Рисунке 2.1.

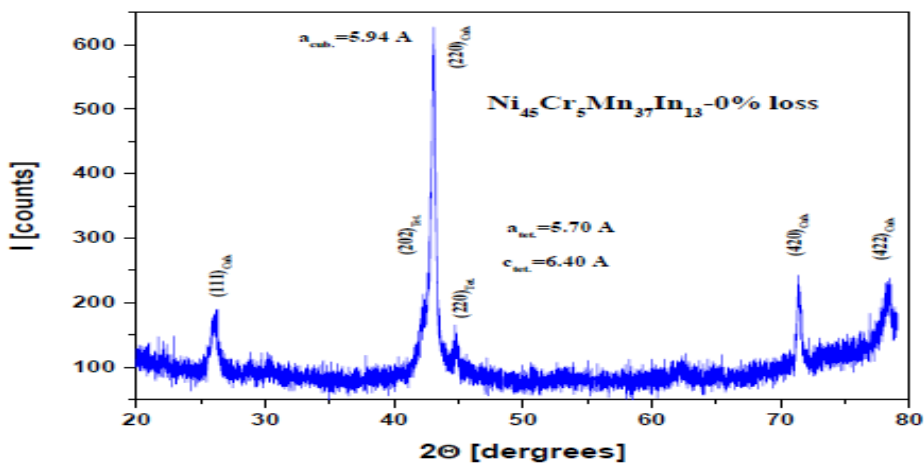


Рисунок 2.1 – Рентгенограмма для сплава  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-0\%-loss$

Согласно этим данным, при комнатной температуре образец  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-0\%-loss$  представляет собой смесь двух фаз: доминирующей кубической фазы аустенита и низкосимметричной (тетрагональной) фазы мартенсита, объем которой составляет примерно 25% от объема аустенита.

Для объяснения свойств и эффектов, возникающих при мартенситном переходе, необходимо иметь представления о том, как протекают эти переходы в сплавах Гейслера. На Рис. 2.2-2.5 представлены результаты исследования поверхности образцов  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$  и  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$  с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) "BRUKER Multimode 8" scanning probe microscopy station в режиме Magnetic Force Microscopy (MFM). Предварительно все образцы были тщательно отполированы. По Рис. 2.2-2.5 видно, что образцы неоднородные, с высокой степенью шероховатости, что также свидетельствует о незавершенности мартенситного перехода в области комнатной температуры.

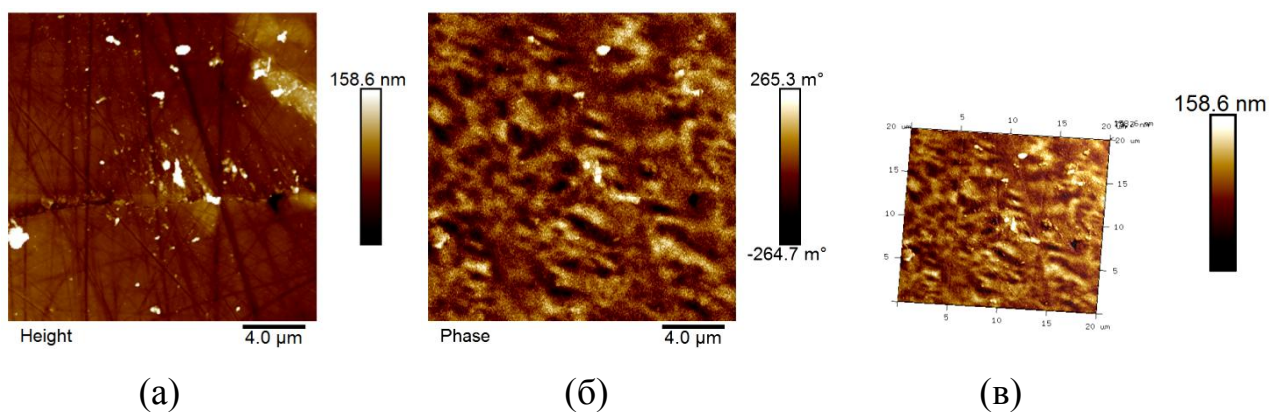


Рисунок 2.2 - Изображения поверхности образца  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$ , полученные с помощью АСМ при комнатной температуре

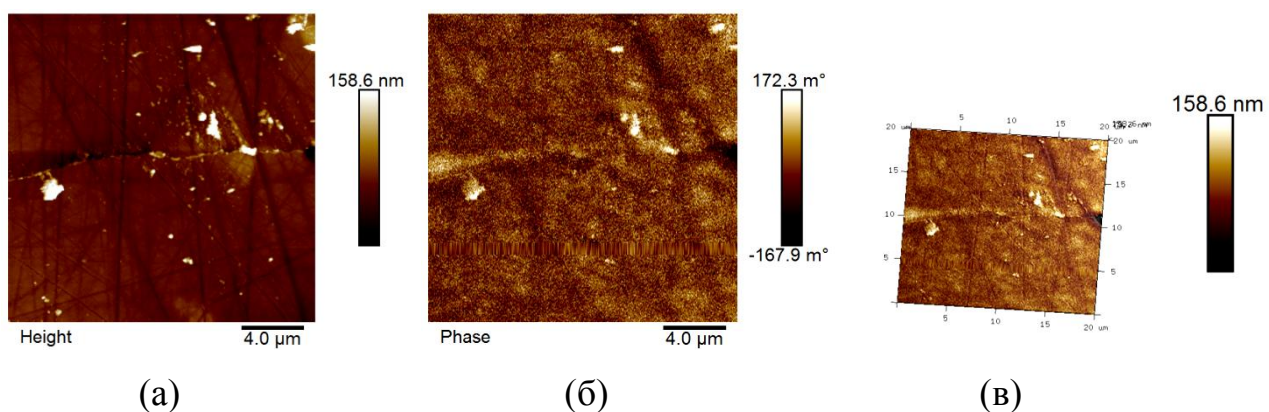


Рисунок 2.3 - Изображения поверхности образца  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$ , полученные с помощью АСМ при  $T = 328$  К

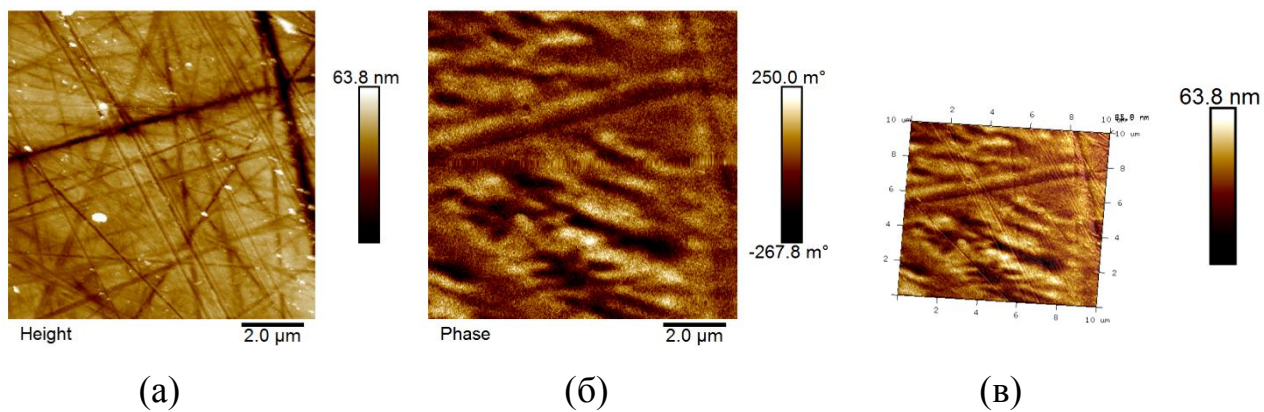


Рисунок 2.4 - Изображения поверхности образца  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$ , полученные с помощью АСМ при комнатной температуре

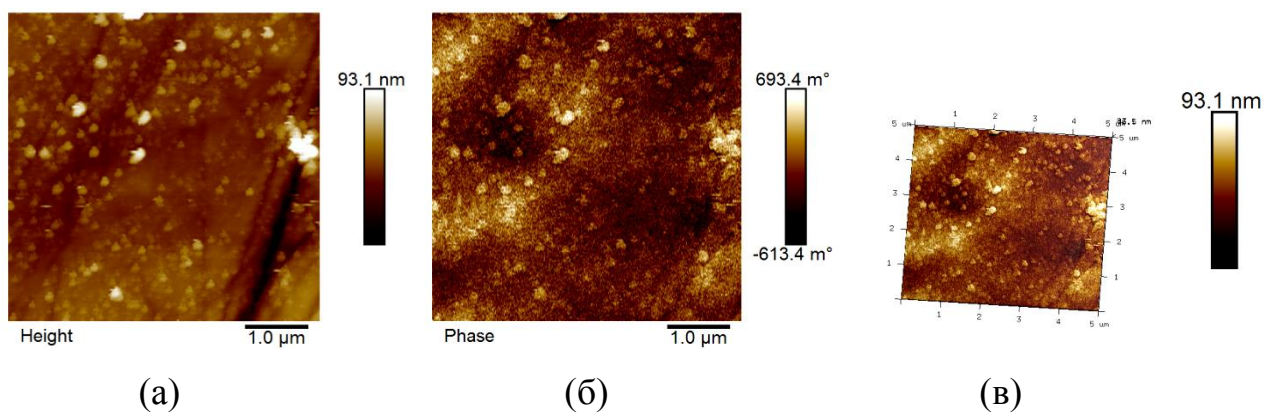


Рисунок 2.5 - Изображения поверхности образца  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$ , полученные с помощью АСМ при комнатной температуре

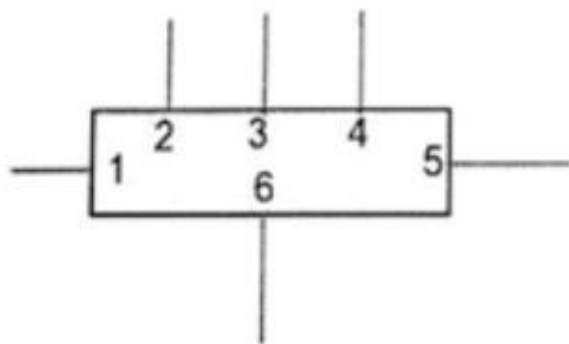
Отличие изображений, помеченных буквами (а)-(в), состоит в том, что (а) – двумерная топография, (б) – обработанный магнитный сигнал, показывающий магнитный контраст, (в) – трёхмерная модель топографии с наложенной на неё цветовой картой-гаммой обработанного магнитного сигнала, показывающая одновременно рельеф и магнитный контраст. На Рис. 2.2 представлены изображения поверхности образца, снятые в поле сканирования 20 мкм при комнатной температуре, на которых видна магнитная структура образца  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$ . Далее этот образец был нагрет до температуры 328 К и также были получены изображения поверхности. Сравнивая Рис. 2.2 (б) и Рис. 2.3(б) можно заметить, что с повышением температуры и приближением к температуре Кюри образца, площадь областей темных доменов значительно уменьшилась. Рис. 2.4(а)-(в) были получены на тот же образце при комнатной температуре и в поле сканирования 10 мкм. На Рис. 2.4(а) видны царапины, скорее всего появившиеся в результате полировки, а на Рис. 2.4(б) можно наблюдать яркий магнитный контраст как раз в областях этих царапин и шероховатостей поверхности. Это может быть связано с тем, что в результате полировки некоторые участки образца были локально нагреты и магнитная фаза в области полос-царапин изменилась. Рельеф и магнитная структура образца  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$ , снятые при комнатной температуре и в поле

сканирования 5 мкм представлены на Рис. 2.5. Интересно то, что для проведённого эксперимента с нагревом образцов выше точки Кюри и дальнейшим охлаждением до комнатной температуры, расположение доменов рядом с указанными царапинами изменилось. Это может подтверждать предположение о том, что локальные нагревы приводят к изменению локальной намагниченности доменов, в то время как дополнительные нескомпенсированные напряжения релаксируют при охлаждении образца из температуры Кюри. Домены вновь проявляются в приповерхностном слое материала на картах МСМ, но их расположение уже, по всей видимости, соответствует случайному распределению магнитных моментов, требуемому для минимизации энтропии системы, и это расположение уже не зависит от царапин и связанных с ними «исчезнувшими» механическими напряжениями.

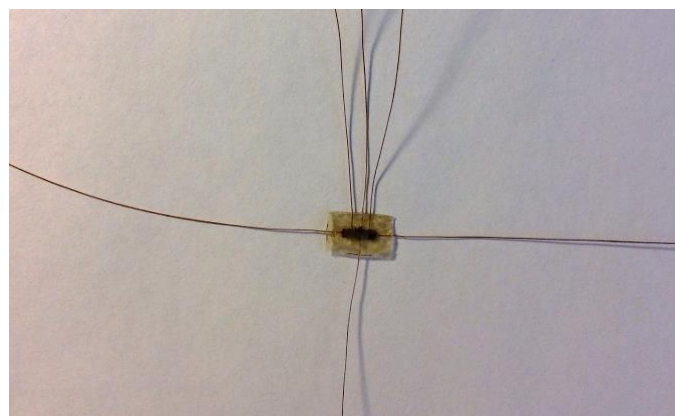
## **2.2. Методика магнитотранспортных измерений**

Образцы для магнитотранспортных измерений представляли собой прямоугольные пластинки длиной 3,8-5 мм, шириной 1-1,7 мм и толщиной 0,3-0,5 мм. Методом точечной электросварки к пластинам приваривались 6 контактов так, как показано на Рис. 2.6(а). Расстояние между контактами для измерения сопротивления Холла и измерения электросопротивления не превышало одной четверти длины образца. Такое расположение обеспечивает измерение параметров при максимально однородном распределении плотности тока. На Рис. 2.6(а) цифрами 1 и 5 обозначены токовые контакты, 2 и 4 – контакты для измерения электросопротивления, 3 и 6 – контакты для измерения сопротивления Холла. На Рис. 2.6(б) приведена фотография реального образца, склеенного с помощью клея БФ-6 и тонкой папиросной бумаги, и с приваренными к торцам образца 6-тью контактами.





(a)



(б)

Рисунок 2.6 - (а) Схема нанесения контактов на образец;  
 (б) Фотография образца  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$

Достоверность данных, полученных при исследовании гальваномагнитных эффектов, зависит от тщательного анализа результатов измерений, а также от правильного учета влияния различных побочных эффектов, которые вносят вклад в измеряемое суммарное напряжение на поперечных холловских контактах:

$$U_{\Sigma} = U_{Hall} + \sum_i^n U_i,$$

где  $U_{Hall}$  – напряжение на холловских контактах,  $U_i$  – ЭДС побочных эффектов [43].

Одним из основных источников таких побочных эффектов является ЭДС асимметрии холловских контактов  $U_A$ , обусловленная падением напряжения при протекании тока через участок образца, заключенный между контактами Холла, расположенными не на эквипотенциальной поверхности. Поэтому так важно расположить контакты 3 и 6 максимально симметрично. Также большой вклад со стороны побочных эффектов дает термоЭДС  $U_T$ , возникающая в холловской цепи на проводящих контактах «образец-провод» при различии температур в поперечном направлении между контактами 3 и 6. Кроме того, существует еще множество эффектов, которые вносят менее значительный

вклад в напряжение Холла, например, такие, как эффекты Эттингсгаузена, Нернста-Эттингсгаузена, Пельтье-Нернста-Эттингсгаузена, Риги-Ледюка, Пельтье-Риги-Ледюка, побочный вклад в ЭДС магниторезистивного эффекта. Более подробную информацию об учете и вкладе всех этих эффектов в холловское напряжение можно найти в лекциях [43].

Если усреднить  $U_{\Sigma}$  по двум направлениям  $E_x$  и  $B_z$ , возможно исключить влияние почти всех побочных ЭДС, а те, которые таким образом исключить не удастся, составляют всего несколько процентов от ЭДС Холла, что следует из специально проведенных исследований на переходных металлах и сплавах. Отсюда получается конечная формула, с учетом всех вышеупомянутых фактов:

$$U_{Hall} = \frac{U(+B_z; +I_x) - U(+B_z; -I_x) - U(-B_z; +I_x) + U(-B_z; -I_x)}{4},$$

где знаки «+» и «-» указывают направление тока и вектора индукции магнитного поля.

Удельное сопротивление Холла рассчитывалось по формуле:

$$\rho_{Hall} = \frac{U_{Hall} * d}{I_x},$$

где  $d$  – толщина образца,  $I_x$  – величина тока, протекающего по образцу.

### 2.3. Определение коэффициентов Холла

Вычисление коэффициентов нормального эффекта Холла (НЭХ) и аномального (АЭХ) было выполнено для всего интервала исследуемых температур с помощью специальной компьютерной программы. В основе программных вычислений лежит графический метод, подробное описание которого приведено ниже. Вышеупомянутый метод заключается в определении



коэффициентов НЭХ  $R_0$  и АЭХ  $R_S$ , входящих в формулу для удельного сопротивления Холла:

$$\rho_{Hall} = R_0 B_Z + 4\pi R_S M_Z,$$

где  $B_Z$  – Z-компонента индукции внешнего магнитного поля,  $M_Z$  – компонента намагниченности, направленная вдоль оси Z. На Рис. 2.7 представлена визуализация данного метода. В «слабых» магнитных полях сопротивление Холла  $\rho_{Hall}$  можно считать пропорциональным намагниченности  $M_Z$ , при этом вклад НЭХ значительно меньше вклада АЭХ:  $R_0 B_Z \ll 4\pi R_S M_Z$ . В «сильных» полях ситуация кардинально меняется: холловское сопротивление становится пропорциональным значению индукции внешнего магнитного поля  $B_Z$ . Таким образом, прирост  $\rho_{Hall}$  обусловлен ростом нормального вклада в сопротивление Холла:  $R_0 B_Z \gg 4\pi R_S M_Z$ .

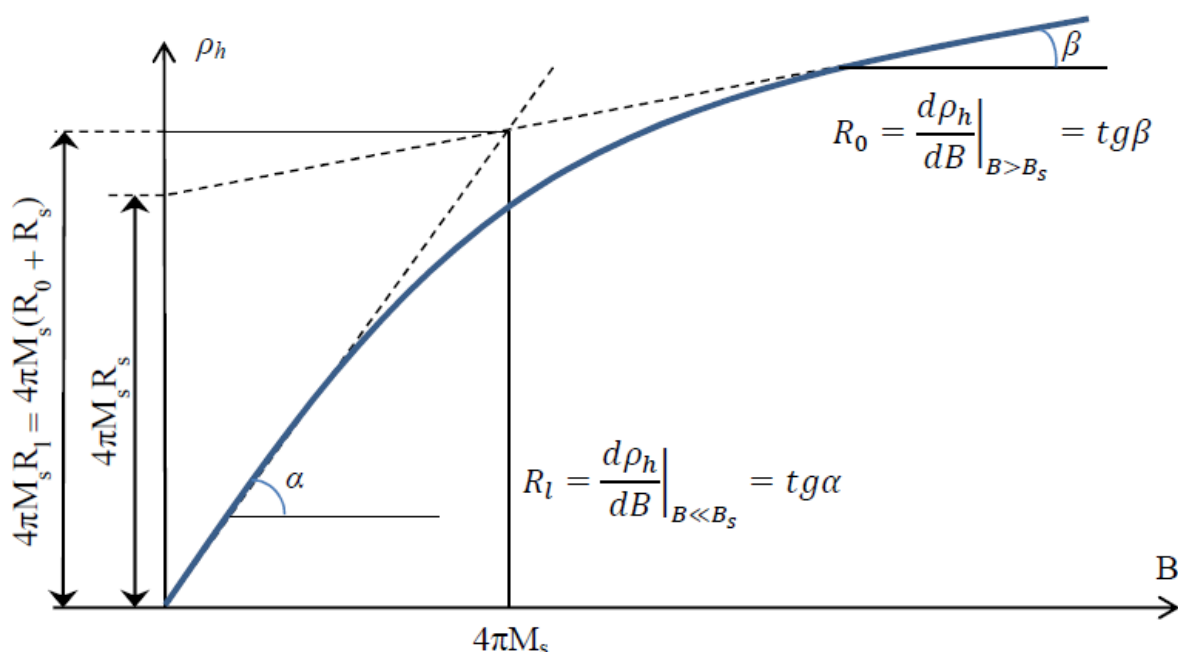


Рисунок 2.7 - Схематичное изображение экспериментальной зависимости удельного сопротивления Холла от величины магнитного поля и графический метод определения констант НЭХ и АЭХ [19]

На графике зависимости  $\rho_{Hall}(H)$  можно выделить два линейных участка. Экстраполируя их до пересечения друг с другом, можно найти точку, которой соответствует значение  $4\pi M_S$ , где  $M_S$  – намагниченность насыщения. Экстраполируя линейный участок, который лежит в области «сильных» полей, до пересечения с осью ординат, можно найти точку, которой соответствует значение  $4\pi R_S M_S$ , откуда можно вычислить значение коэффициента АЭХ  $R_S$ . Коэффициент НЭХ  $R_0$  был определен следующим образом: графически найден угол  $\alpha$ , как показано на Рис. 2.7, который связан с  $R_0$  соотношением:

$$R_0 = \frac{d\rho_{Hall}}{B_z} = \operatorname{tg} \alpha.$$

## 2.4. Экспериментальное оборудование

### 2.4.1. Описание установки для изучения магнитотранспортных свойств

Исследования магнитотранспортных свойств сплавов Гейслера были выполнены с помощью экспериментального комплекса «Кинетика» [20], изображенного на Рис. 2.8. Установка обеспечивает стабилизацию тока через образец, стабилизацию температуры, а также высокую точность измерения магнитного поля. Система контроля и стабилизации температуры была изготовлена в фирме RTI в г. Черногловка.

Экспериментальный комплекс состоит из нескольких частей, отмеченных цифрами на Рис. 2.8:

1. баллон с гелием для напуска давления в дьюар с жидким азотом;
2. блок питания электромагнита Keysight N8941A фирмы Agilent Technologies;
3. сосуд дьюара с жидким азотом, используемым в качестве хладагента;
4. электромагнит, между полюсами которого находится продувной криостат microCRYO102HE из нержавеющей стали. Внутри криостата

содержится медный стакан (так называемый «холодный столик») с образцом, который описан в пункте 2.1. Конструкция холодного столика предохраняет образец от вибрации;

5. нановольтметр В2-38 для измерения электрического напряжения;

6. нановольтметр В2-38 для измерения ЭДС Холла;

7. нановольтметр В2-38 для измерения тока через образец;

8. температурный контроллер tSTAT310хс;

9. стабилизатор тока через образец VUPOWER;

10. блок коммутации тока через электромагнит;

11. маностат MANOSTATE310 с электромагнитным клапаном.

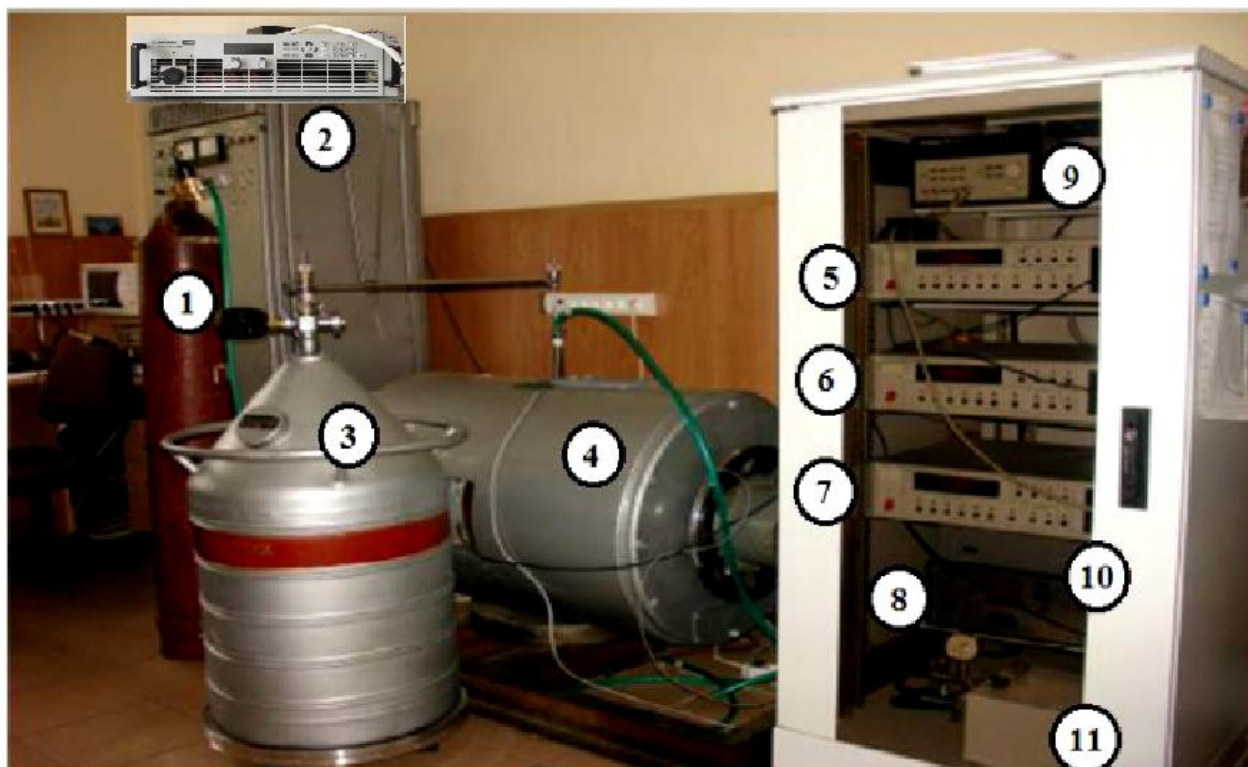


Рисунок 2.8 - Общий вид установки «Кинетика», предназначенной для проведения магнитотранспортных измерений [20]

Основные параметры экспериментальной установки «Кинетика»:

- 1) максимально достижимое магнитное поле электромагнита: 20 кЭ;
- 2) дискретность изменения магнитного поля: 10 Э;
- 3) точность измерения магнитного поля: 0,5 Э;
- 4) диапазон измеряемых сопротивлений:  $(10^{-6} \div 10^9)$  Ом;
- 5) погрешность измерения напряжения между контактами: 0,3%;
- 6) диапазон рабочих температур: от 80 К до «комнатных» температур;
- 7) стабильность температур: 0,3 К.

Наиболее подробное описание магнитотранспортной установки можно найти в учебном пособии [20].

Плоскость образца располагалась перпендикулярно направлению вектору индукции магнитного поля, а ось образца, вдоль которой пропускался ток, была расположена вертикально. В ходе измерений были сняты зависимости поперечного магнитосопротивления и сопротивления Холла от приложенного магнитного поля при охлаждении образца с некоторым шагом по температуре, а также были сняты температурные зависимости электросопротивления в отсутствие магнитного поля.

#### **2.4.2. Описание установки для изучения магнитных свойств**

Исследования магнитных свойств сплавов Гейслера были проведены на вибрационном магнитометре (VSM) фирмы LakeShore, фотография которого приведена на Рис. 2.9.

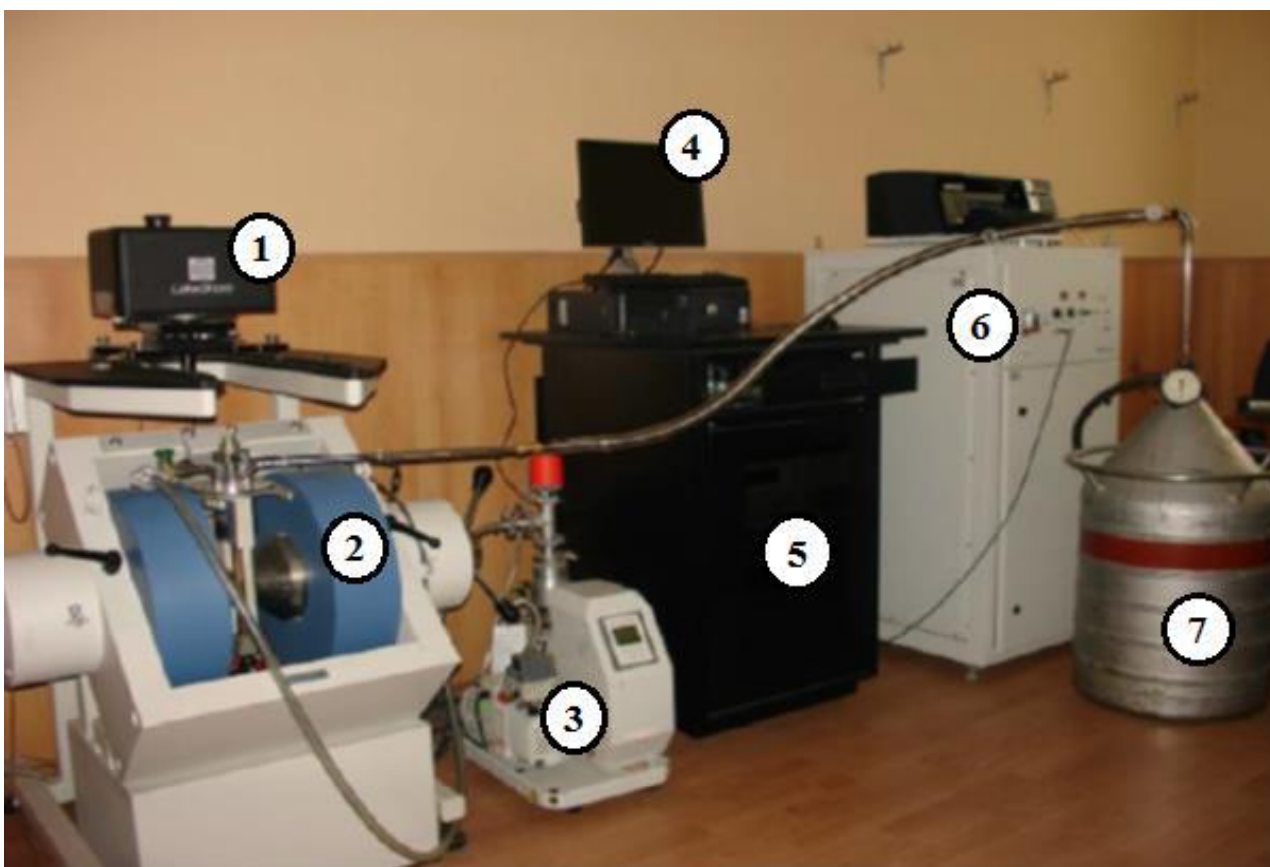


Рисунок 2.9 - Вибрационный магнитометр [44]

Вибрационный магнитометр состоит из нескольких составных частей, которые отмечены цифрами на Рис. 2.9 [44]:

1. электродинамический вибратор, жестко соединенный со штоком, на который крепится образец;
2. полюса электромагнита, на которых установлены измерительные катушки;
3. вакуумная станция;
4. компьютер;
5. блок управления магнитометром;
6. источник питания электромагнита;

7. сосуд дьюара с жидким азотом, используемым в качестве хладагента.

Данная установка обеспечивает высокую стабилизацию температуры и магнитного поля, позволяет проводить измерения в широком диапазоне температур и магнитных полей, а также является полностью автоматизированной. Принцип работы данного магнитометра аналогичен принципу работы других подобных установок. Более полное и подробное описание установки можно найти в учебном пособии [44].

Ниже приведены основные параметры установки:

- 1) максимальное поле, используемое в данном эксперименте: 16 кЭ;
- 2) точность измерения магнитного поля: 0.5 Э;
- 3) диапазон достижимых температур (7 – 1200) К, но в настоящей работе эксперимент проводился при температурах от 80 К до 400 К;
- 4) стабилизация температуры: 0,1 К;
- 5) точность измерения величины магнитного момента:  $10^{-7}$  Гс\*см<sup>3</sup> (emu).

Последовательность действий была следующей: образец закреплялся на кварцевый штوك при помощи специального клея БФ-6 и ФУМ-ленты. Для получения достоверных результатов измерений исследуемый образец располагался между полюсными наконечниками, равноудалено от каждого из них, что добивалось при помощи специальной центровки образца. Измерения проводились в криостате при использовании жидкого азота в качестве хладагента. Шахта, в которой находился образец, была изолирована от окружающей среды вакуумной рубашкой, что позволяло свести до минимума тепловой обмен с окружающей средой.

Для расчетов удельной намагниченности были определены массы образцов:  $m(Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}-1\%-loss) = 13,2$  мг,  $m(Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-1\%-loss) = 17,2$  мг и  $m(Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-0\%-loss) = 29,3$  мг.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### 3.1. Магнитные свойства сплавов Гейслера

Магнитные свойства сплавов исследовались с помощью вибрационного магнитометра, устройство которого было описано в пункте 2.4.2., в интервале температур от 80 К до 400 К. Температурные зависимости намагниченности были получены в «слабом» магнитном поле 50 Э и «сильном» - 16 кЭ. Сначала образец был охлажден в нулевом магнитном поле от комнатной температуры до 80 К, после чего был произведен нагрев из этого состояния до температуры  $T=400$  К в «слабом» магнитном поле  $H=50$  Э. Этот режим называется ZFC - Zero Field Cooled – «нагревание образца, предварительно охлажденного в нулевом магнитном поле». Далее, при том же значении внешнего магнитного поля 50 Э осуществлялось охлаждение образца (режим FC - Field Cooling – «охлаждение в магнитном поле») до температуры  $T=80$  К, а затем нагревание (режим FW - Field Warming – «нагревание в магнитном поле») до температуры  $T=400$  К. После этого были произведены температурные измерения намагниченности образца в режимах FC и FW, но уже в «сильном» магнитном поле  $H=16$  кЭ.

На Рис. 3.1-3.3 представлены температурные зависимости удельной намагниченности для сплавов  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$ ,  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$  и  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-0\%loss$  полученные в магнитных полях 50 Э и 16 кЭ соответственно. Для всех изучаемых сплавов были определены температуры ФП.

В Таблице 1 приведены значения температур Кюри высокотемпературной аустенитной фазы  $T_C^A$ , температур прямого  $T_{AM}$  и обратного  $T_{MA}$  мартенситного перехода, температур Кюри низкотемпературной мартенситной фазы  $T_C^M$ , а также величины изменения намагниченности  $\Delta M$  при прямом МП (режим FC) в «сильном» магнитном поле для исследуемых в настоящей работе

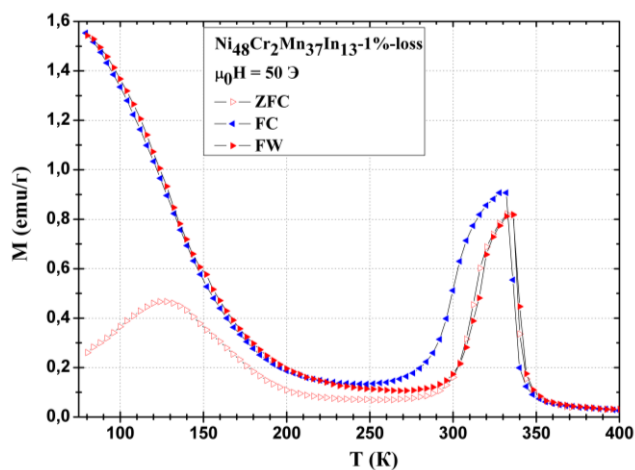
сплавов. Температуры фазовых переходов были определены по локальному максимуму производной  $dM/dT$ . Такой метод определения температур ФП наиболее часто встречается в современной литературе.

	$T_C^A$ , К	$T_{AM}$ , К	$T_{MA}$ , К	$T_C^M$ , К	$\Delta M$ , emu/г
<i>Ni<sub>48</sub>Cr<sub>2</sub>Mn<sub>37</sub>In<sub>13</sub>-1%-loss</i>	340	300	312	145	25
<i>Ni<sub>45</sub>Cr<sub>5</sub>Mn<sub>37</sub>In<sub>13</sub>-1%-loss</i>	331	229	258	163	29
<i>Ni<sub>45</sub>Cr<sub>5</sub>Mn<sub>37</sub>In<sub>13</sub>-0%-loss</i>	334	238	–	–	73

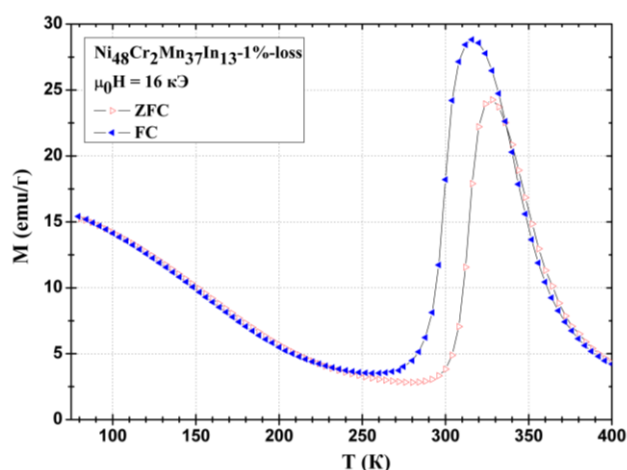
Таблица 1. Температуры ФП и скачок удельной намагниченности при МП

Из Рис. 3.1(а) видно, что при охлаждении из области высоких температур при приближении к температуре Кюри аустенитной фазы 340 К наблюдается фазовый переход 2-го рода из парамагнитного в ферромагнитный аустенит. Далее, в области температуры прямого мартенситного перехода  $T_{AM} = 300$  К, намагниченность испытывает скачкообразное изменение, которое связано с магнитоструктурным переходом из ферромагнитной аустенитной в слабомагнитную мартенситную фазу, причем интервал температур от начала и до конца прямого МП составляет примерно 50 К. Дальнейшее постепенное уменьшение температуры приводит к плавному увеличению намагниченности, что свидетельствует о приближении к температуре Кюри мартенситной фазы. Также на Рис. 3.1(б) по зависимости с «сильном» магнитном поле видно, что разница между удельной намагниченностью  $\Delta M$  ферромагнитной аустенитной фазы и слабомагнитной мартенситной при прямом МП составляет 25 emu/г.



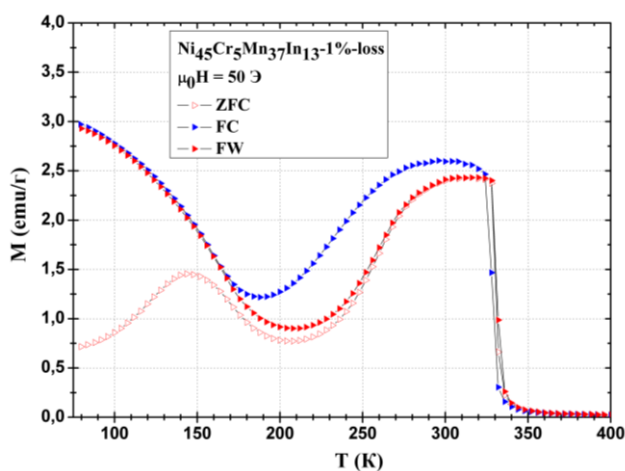


(a)

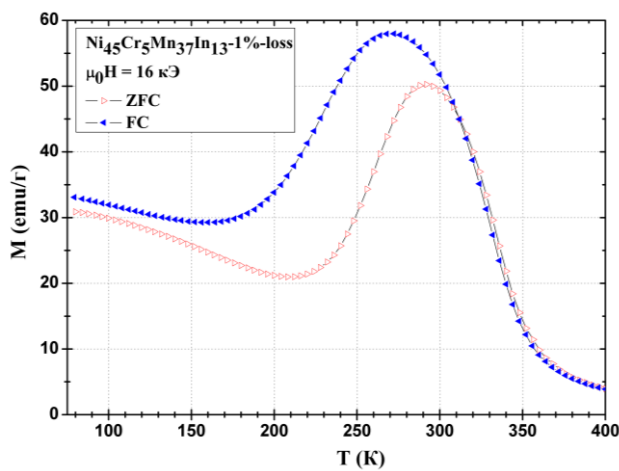


(б)

Рисунок 3.1 - Зависимости удельной намагниченности от температуры для сплава  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13-1\%loss}$ , снятые в магнитных полях (а) 50 Э и (б) 16кЭ



(a)



(б)

Рисунок 3.2 - Зависимости удельной намагниченности от температуры для сплава  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13-1\%loss}$ , снятые в магнитных полях (а) 50 Э и (б) 16кЭ

Для сплава  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13-1\%loss}$  наблюдается похожее поведение намагниченности при уменьшении температуры, однако температуры ФП несколько отличаются. Так, например, температура Кюри сдвигается на 9 К и уже составляет 331 К, сам МП наблюдается при значительно более низких температурах  $T_{AM} = 229$  К, а также интервал температур МП значительно

«расплывается». Однако, несмотря на то, что скачок удельной намагниченности практически не изменяется и составляет 29  $\text{emu/g}$ , значение удельной намагниченности аустенитной фазы увеличивается в 2 раза.

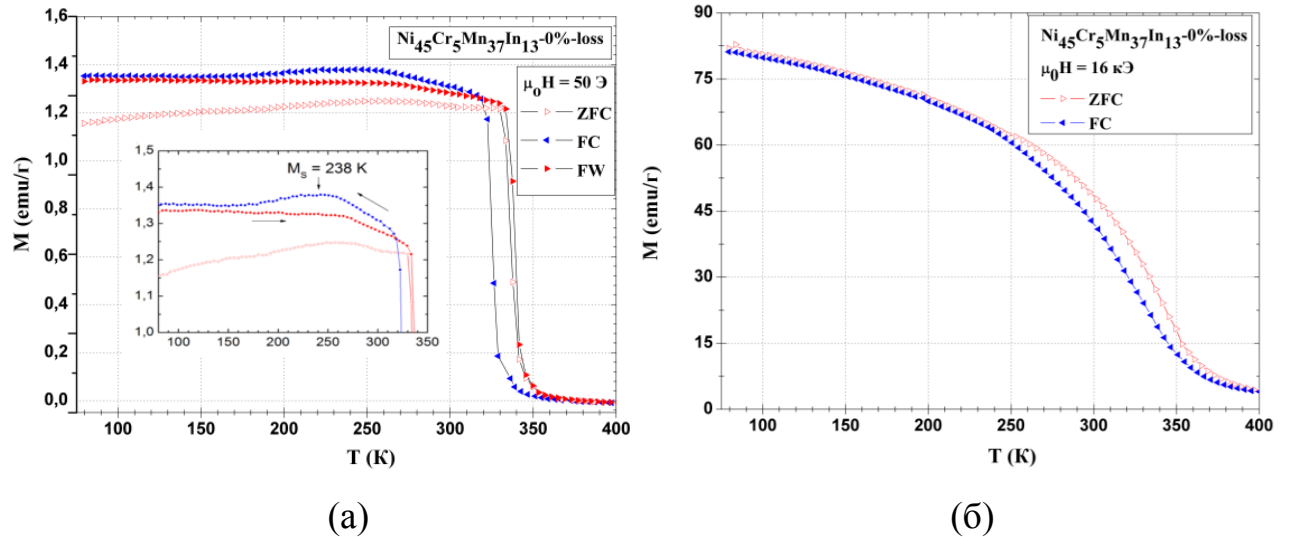


Рисунок 3.3 - Зависимости удельной намагниченности от температуры для сплава  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-0\%-loss$ , снятые в магнитных полях (а) 50 Э и (б) 16кЭ

Абсолютно иная ситуация наблюдается для сплава  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-0\%-loss$ . Из Рис. 3.3 видно, что температура Кюри сплава с 5% хрома и  $-0\%-loss$  составляет 334 К, что на 3 К выше, чем у сплава с  $-1\%-loss$ . Это является нелогичным с точки зрения увеличения концентрации Cr в образце, однако, в реальной ситуации перераспределение концентраций компонент сплава может привести к подобному. Если сравнить температуры Кюри стандартного тройного сплава  $Ni_{50}Mn_{37}In_{13}$  [19] и сплава, легированного хромом, можно заметить, что допирование хромом приводит к увеличению температуры Кюри на 15 К. Если проследить за величиной удельной намагниченности аустенитной фазы в «слабом» магнитном поле при легировании исходного тройного сплава хромом и увеличении концентрации Cr, можно видеть, что она увеличивается с увеличением концентрации хрома. При значительном увеличении масштаба вблизи  $T = 238$  К заметен сильно «размытый» температурный гистерезис в

интервале примерно от 180 К до 310 К. В отличие от сплавов с *-1%-loss*, мартенситный переход здесь является слабовыраженным и сильно «размытым». Расхождение кривых ZFC и FW, изображенных на графиках, в «слабом» магнитном поле хорошо иллюстрирует значительную зависимость магнитного состояния образца от «предыстории».

Полученные данные демонстрируют необычно высокую чувствительность магнитных свойств, а именно температуры Кюри аустенитной фазы, характерных температур мартенситного перехода, удельной намагниченности, ширины температурного гистерезиса, увеличения намагниченности в слабых и сильных полях, от типа и концентрации легирующего элемента. Более того, полученные данные не могут быть описаны в предположении, что фазовая диаграмма сплавов семейства Ni-Mn-In определяется отношением e/a. Особенно неожиданным является значительное повышение температуры Кюри аустенитной фазы при 2 % замещении позиций никеля, атомами хрома (до 340 К, то есть больше, чем на 20 К), причем изменение температуры Кюри с увеличением концентрации хрома носит немонотонный характер. По-видимому, внедрение хрома сильно и немонотонно изменяет характер обменных взаимодействий в исследованных сплавах, однако, явных проявлений усиления антиферромагнитных корреляций нами не обнаружено.

### **3.2. Магнитотранспортные свойства сплавов Гейслера**

Магнитотранспортные свойства сплавов изучались на установке «Кинетика», подробное описание которой приведено в пункте 2.4.1.

На графиках 3.4(a)-(в) приведены температурные зависимости удельного сопротивления для сплавов, исследуемых в работе. Температуры МП для сплава  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}$ -*1%-loss*, определенные из данных зависимостей по максимальному наклону кривых, хорошо согласуются с результатами,

полученными в пункте 3.1 по графикам зависимости удельной намагниченности от температуры. Таким образом, для сплава  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$  (Рис. 3.4(a)) температура прямого МП составляет  $T_{AM} = 301$  К, а обратного –  $T_{MA} = 309$  К. Из графика видно, что удельное электросопротивление мартенситной фазы значительно больше - в 2 раза, и составляет  $220$  мкОм\*см, а сопротивление аустенитной –  $110$  мкОм\*см. Это логично, так как мартенсит имеет менее симметричную решетку, чем аустенит. Примечательно то, что в мартенситной фазе наблюдается увеличение сопротивления с уменьшением температуры. Это можно объяснить на основании результатов работы по корреляции [45], в которой для металлов, имеющих сопротивление, большее  $150$  мкОм\*см,  $\frac{d\rho}{dT} < 0$ .

Для сплава  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$  температуры переходов соответствуют  $T_{AM} = 267$  К и  $T_{MA} = 283$  К. Эти данные хуже согласуются с данными, приведенными в Таблице 1, однако, если внимательно сравнить графики 3.4 (б) и 3.2 (а), можно заметить, что интервал температур от начала до конца МП на обеих зависимостях практически совпадает, а максимальный наклон кривой иногда может немного варьироваться в зависимости от скорости измерения сопротивления. Значения удельного электросопротивления достигает мартенситной фазы  $170$  мкОм\*см, однако, ниже температуры  $200$  К наблюдается уменьшение сопротивления с уменьшением температуры, что не согласуется с теорией Муиджи. Нужно отметить, что теория корреляции Муиджи не является универсальной, так как существуют системы, для которых это правило не выполняется. Сопротивление аустенитной фазы почти достигает значения  $110$  мкОм\*см, а также наблюдается тенденция роста сопротивления с температурой. Следует также отметить, что мартенситный переход в поведении сопротивления выглядит более явно, чем в намагниченности.

Хотя значения сопротивления изученных сплавов характерны для четверных сплавов Гейслера имеет место сильное уменьшение сопротивления как в аустенитной, так и мартенситной фазе при увеличении концентрации хрома. Это свидетельствует об изменении электронной структуры сплавов при добавлении хрома, что коррелирует с особенностями их магнитных свойств.

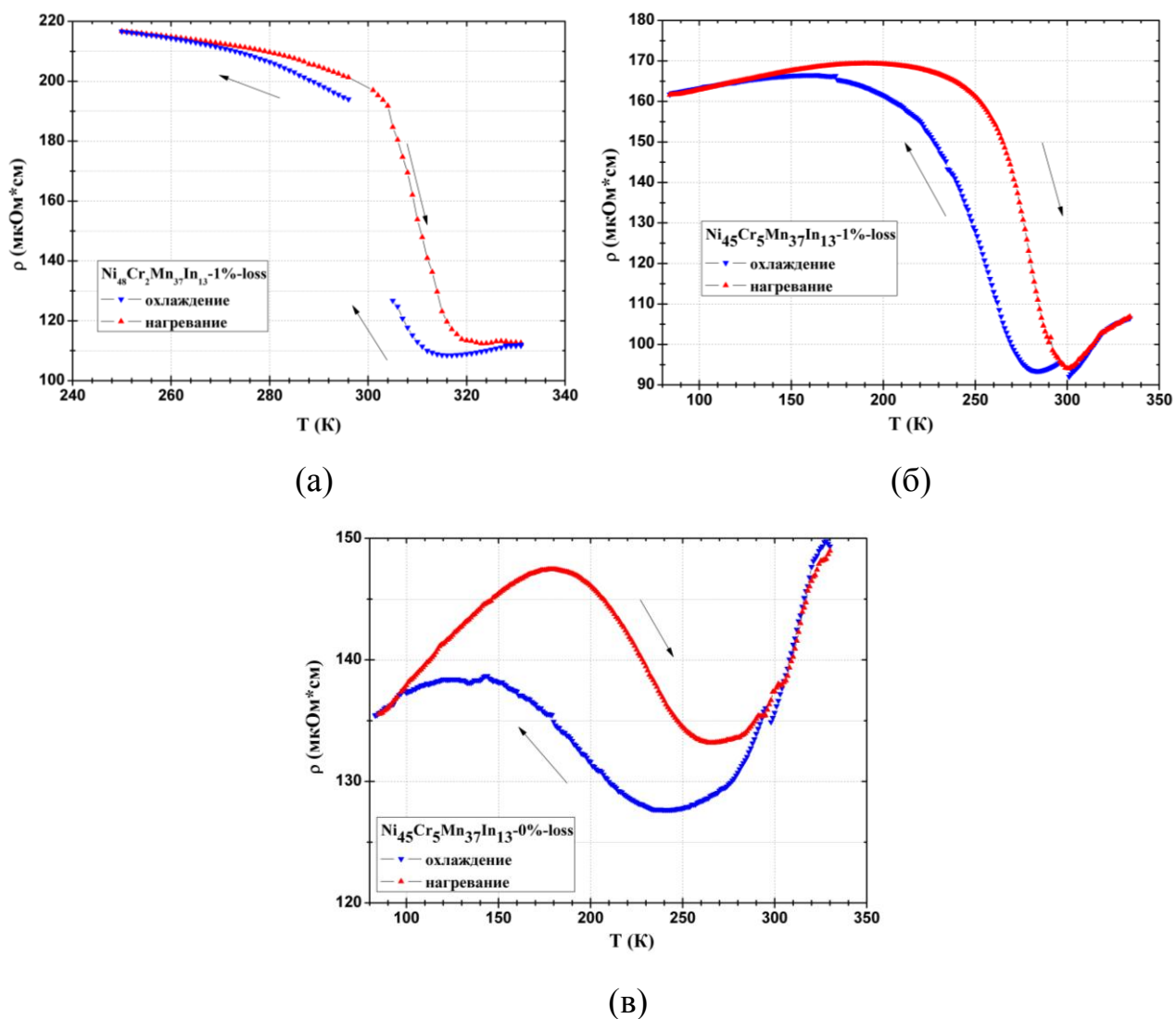


Рисунок 3.4 - Зависимости электросопротивления от температуры для сплавов (а)  $\text{Ni}_{48}\text{Cr}_2\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ -1%-loss, (б)  $\text{Ni}_{45}\text{Cr}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ -1%-loss и (в)  $\text{Ni}_{45}\text{Cr}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ -0%-loss

Для всех изучаемых в настоящей работе сплавов также были получены зависимости поперечного магнитосопротивления от приложенного внешнего

магнитного поля в интервале температур от 80 К до 300 К. На Рис. 3.5 - 3.7 приведены экспериментальные зависимости МС для сплавов  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$ ,  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$  и  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-0\%-loss$ . Во всем диапазоне магнитных полей и температур МС отрицательно. Из графиков видно, что для сплава, допированного двумя процентами хрома, значение МС при комнатной температуре и в магнитном поле 20 кЭ достигает 2,5%, в то время как для сплавов с 5% хрома МС составляет почти 2% для сплава  $-1\%-loss$  и 1,1% для сплава  $-0\%-loss$ .

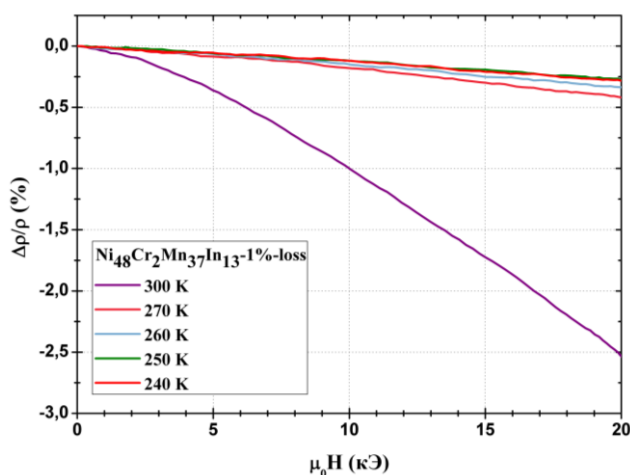


Рисунок 3.5 - Зависимости поперечного МС от внешнего магнитного поля при различных температурах для сплава  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$

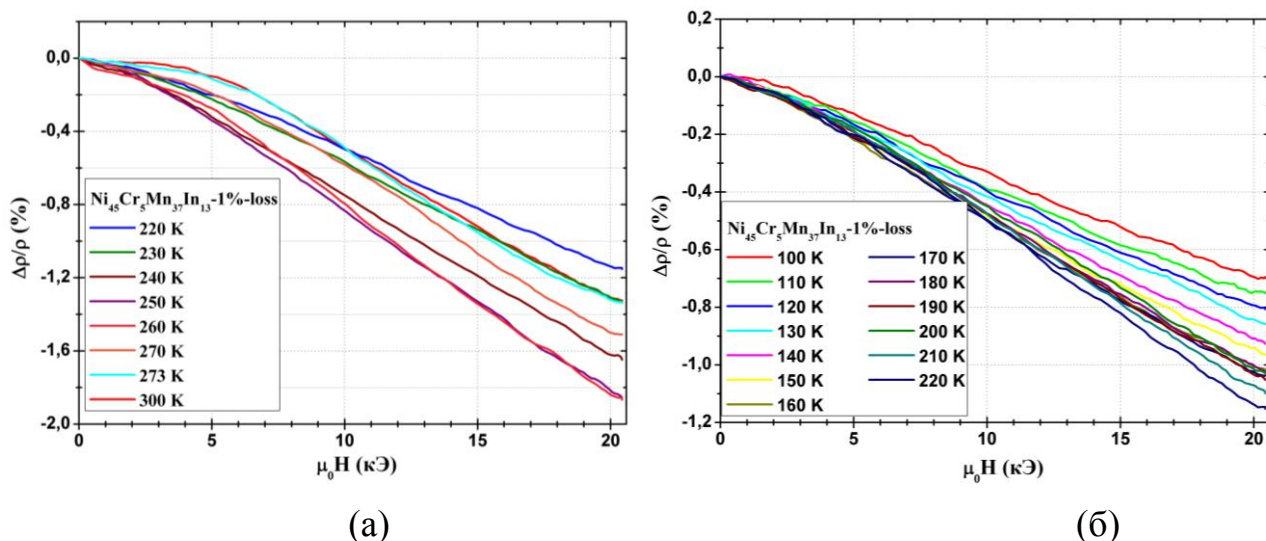


Рисунок 3.6 - Зависимости поперечного МС от внешнего магнитного поля при различных температурах для сплава  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$

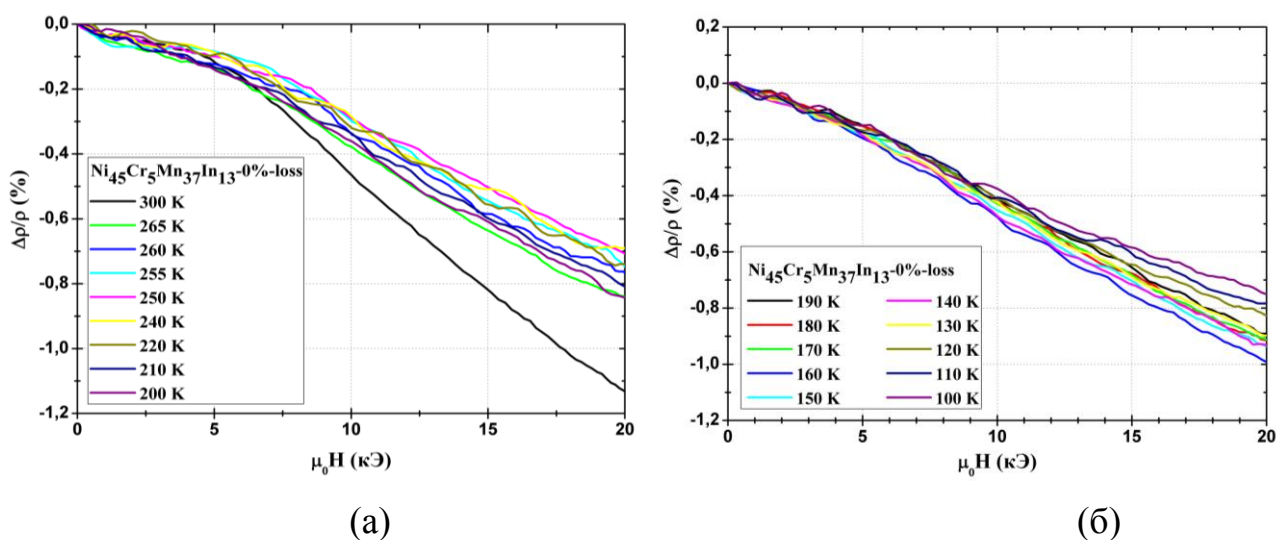
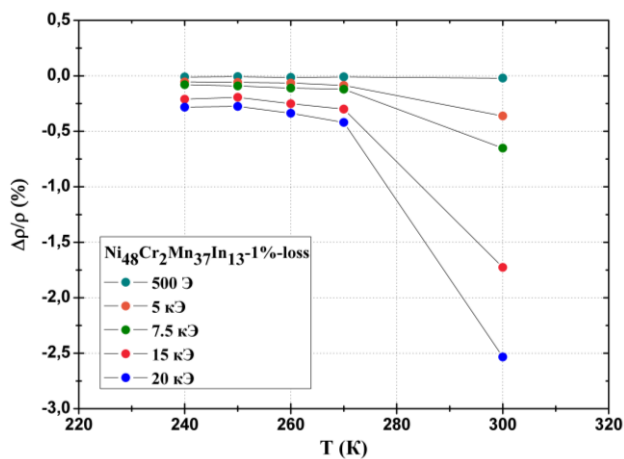


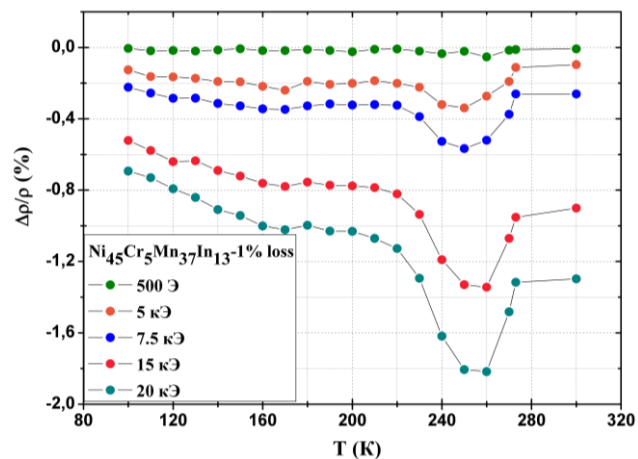
Рисунок 3.7 - Зависимости поперечного МС от внешнего магнитного поля при различных температурах для сплава  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-0\%-loss$

Фиксируя МС при определенном значении поля, можно построить зависимости МС от температуры, которые представлены на Рис. 3.8 (а)-(в). Эти данные хорошо согласуются с зависимостями намагниченности (Рис. 3.1-3.3) и электросопротивления (Рис. 3.4(а)-(в)) от температуры. В окрестностях температур мартенситного перехода наблюдаются локальные экстремумы МС. В окрестности мартенситного перехода сказывается метамагнитный характер этого превращения – магнитное поле изменяет объемное содержание аустенита и мартенсита, а так как сопротивления этих фаз значительно отличаются, то имеет место и значительное МС до 2,5% в сплаве  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$ . Величины МС достигают максимальных значений в окрестности температур перехода вследствие того, что значения электросопротивления мартенситной и аустенитной фаз отличаются в 2 раза для сплава с 2% хрома и в 1,5 – для сплава с 5% хрома. Из Рис. (в) видно, что для сплава  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-0\%-loss$  величина МС меняется незначительно с температурой. Это обусловлено тем, что в данном сплаве МП слабовыраженный.

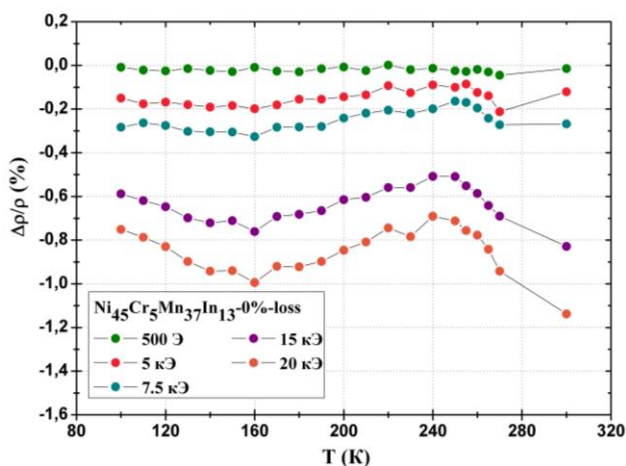




(a)



(б)



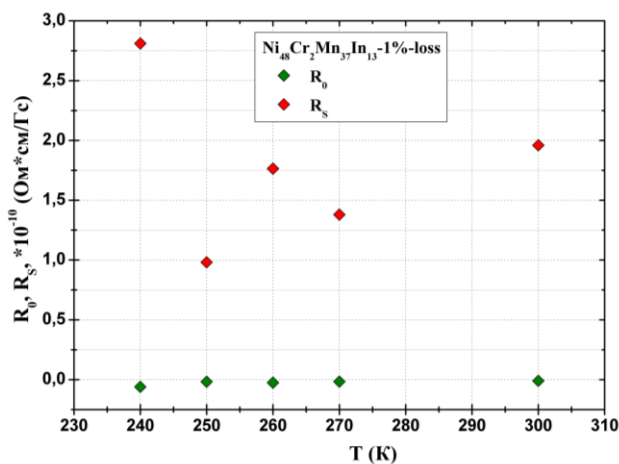
(в)

Рисунок 3.8 - Зависимости поперечного МС от температуры в различных магнитных полях для сплавов (а)  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$ , (б)  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$  и (в)  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}-0\%-loss$

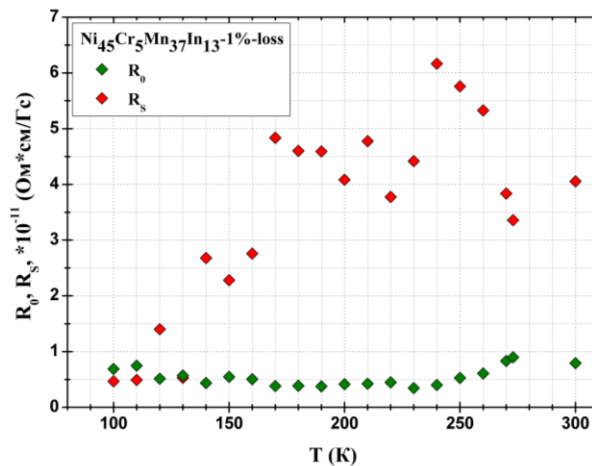
Обратимся теперь к анализу полученных данных для коэффициентов нормального и аномального эффектов Холла. На Рис. 3.9(а)-(в) изображены температурные зависимости коэффициентов НЭХ и АЭХ, рассчитанные с применением компьютерной программы на основе метода, описанного в пункте 2.3. Коэффициент НЭХ слабо зависит от температуры во всех исследованных сплавах и не испытывает резких изменений при мартенситном переходе. Это



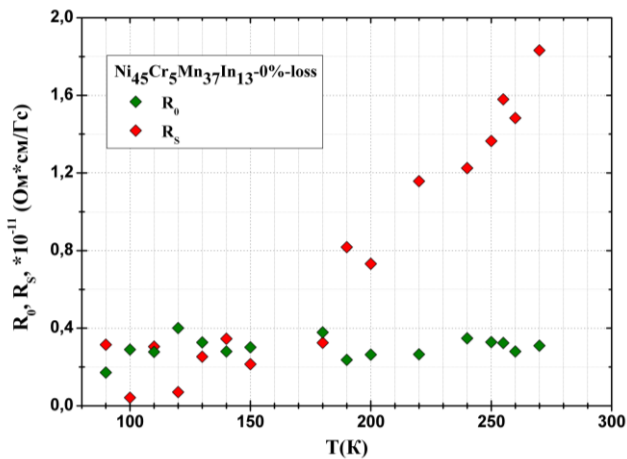
свидетельствует о том, что при мартенситном переходе изменения плотности состояний на уровне Ферми незначительны и не могут быть ответственны за мартенситный переход или изменение сопротивления. Но с увеличением концентрации хрома знак коэффициента НЭХ меняется с отрицательного на положительный. Это подтверждает сделанный выше вывод из данных по намагниченности о значительном изменении электронной структуры при изменении концентрации Cr.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.9 - Зависимости коэффициентов НЭХ и АЭХ от температуры для сплавов (а)  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}$ -1%-loss, (б)  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}$ -1%-loss и (в)  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}$ -0%-loss

Несмотря на некоторый разброс определенных значений коэффициента АЭХ, из Рис. 3.9(а)-(в) видно, что этот коэффициент возрастает с температурой, а корреляции между зависимостью коэффициента АЭХ и сопротивлением нет. Особенно наглядно это выглядит для случая сплава  $Ni_{45}Cr_5Mn_{37}In_{13}$ -0%-loss (Рис. 3.9(в)). Таким образом, современная теория АЭХ не позволяет объяснить результаты эксперимента. Возможная причина такого поведения коэффициентов Холла состоит в том, что АЭХ и НЭХ определяются разными группами электронов, а именно АЭХ d-подобными электронами, испытывающими сильное спин-орбитальное взаимодействие, тогда как НЭХ связан в основном с s-подобными носителями. С другой стороны, не исключено, что обнаруженные особенности связаны с антиферромагнитными корреляциями. Заметим, что для сплава с 2% Cr значение коэффициента АЭХ при 270 К меньше, чем для сплава с 5% Cr при той же температуре, тогда как сопротивление, наоборот, значительно меньше в последнем случае. Это также подтверждает отсутствие какой-либо корреляции между коэффициентом АЭХ и сопротивлением, не только при изменении температуры, но и при изменении концентрации Cr.

## Основные результаты и выводы

1. В интервале температур  $T = 80-400$  К и в магнитных полях до 16 кЭ в различных режимах исследованы температурные зависимости намагниченности метамагнитных сплавов Гейслера  $Ni_{50-x}Cr_xMn_{37}In_{13}$  с концентрацией хрома  $x = 2, 5$  %. Полученные данные демонстрируют необычно высокую чувствительность магнитных свойств исследованных сплавов, а именно температуры Кюри аустенитной фазы, характерных температур мартенситного перехода, удельной намагниченности, ширины температурного гистерезиса от концентрации легирующего элемента и от испарения марганца в процессе изготовления сплавов.
2. Изменение намагниченности при мартенситном переходе при легировании хромом меньше, чем при легированных кобальтом, а мартенситный переход не является резким и происходит при температурах ниже комнатных. Легирование хромом не может привести к улучшению магнитокалорических параметров сплавов Ni-Mn-In.
3. Температурная зависимость электросопротивления высокорезистивного сплава  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$  в мартенситной фазе подчиняется корреляции Муиджи, то есть сопротивление уменьшается при повышении температуры, тогда как для сплавов с 5% Cr электросопротивление уменьшается с понижением температуры, что указывает на то, что корреляция Муиджи не является универсальным в магнитных сплавах.
4. В интервале температур  $T = 80-300$  К и в магнитных полях до 20 кЭ получены температурные и полевые зависимости поперечного магнитосопротивления. Для сплава  $Ni_{48}Cr_2Mn_{37}In_{13}-1\%-loss$  отрицательное магнитосопротивление вблизи мартенситного перехода достигает 2.5%. Температурные зависимости магнитосопротивления всех сплавов хорошо согласуются с данными по удельной намагниченности и электросопротивлению.

5. В интервале температур  $T = 80-300$  К и в магнитных полях до 20 кЭ измерено сопротивление Холла сплавов Гейслера  $\text{Ni}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$  и определены коэффициенты нормального и аномального эффектов Холла. Полученные данные указывают на незначительное изменение электронной структуры при мартенситном переходе, но сильное изменение плотности электронных состояний на уровне Ферми при изменении концентрации хрома. Не имеет место корреляция между коэффициентом аномального эффекта Холла и электросопротивлением как при варьировании температуры, так и при изменении концентрации хрома.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выполнено экспериментальное исследование влияния замещения атомов никеля атомами хрома на магнитные и магнитотранспортные свойства метамагнитных сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In. Полученные данные указывают на то, что внедрение хрома в решетку тройного сплава кардинально изменяет все основные характеристики сплава, причем немонотонным образом с увеличением концентрации хрома. Баланс между ферромагнитным и антиферромагнитным обменом в тройных сплавах Гейслера смещается, и это является основной причиной изменения как магнитных свойств, так и электронной структуры при увеличении концентрации хрома.

Резких изменений коэффициентов нормального и аномального Холла в окрестности магнитоструктурного перехода не было обнаружено. Это свидетельствует о том, что плотность состояний на уровне Ферми при этом переходе значительно не изменяется.

Некоторые из полученных результатов относительно поведения аномального эффекта Холла не находят объяснения в рамках современных теорий. Также остается неясным увеличение температуры Кюри аустенитной фазы при добавлении хрома. Эти вопросы требуют проведения дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Kazakov, A. Phase transitions, magnetotransport and magnetocaloric effect in a new family of quaternary Ni-Mn-In-Z Heusler alloys / A. Kazakov, V. Prudnikov, A. Granovsky et al. - Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, V. 12, p. 1-6
- [2] Gottschall, T. Contradictory role of the magnetic contribution in inverse magnetocaloric Heusler materials / T. Gottschall, K. P. Skokov, D. Benke, et al. - Phys. Rev. Lett., 2016, V. 93, p. 184431(6)
- [3] Kopnov, G. MegaOhm extraordinary Hall effect in oxidized CoFeB / G. Kopnov, A. Gerber - APL, 2016, V. 109, p. 022404(4)
- [4] Stern-Taulats, E. Magnetocaloric effect in the low hysteresis Ni-Mn-In metamagnetic shape-memory Heusler alloy / E. Stern-Taulans, P. O. Castillo-Villa, L. Mañosa, et al. - Journal of App. Ph., 2014, V. 115, p. 173907(8)
- [5] Yu, B.F. Review on research of room temperature magnetic refrigeration B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, et al. - Int. Journal of Refrigeration, 2003, V. 26, p. 622–636
- [6] Heusler, F. Über magnetische Manganlegierungen / F. Heusler - Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 1903, V. 5, p. 219
- [7] de Groot, R.A. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets / R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, et al. - Phys. Rev. Lett., 1983, V. 50, p. 2024–2027
- [8] Ullakko, K. Large magnetic field induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals / K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, et al. - APL, 1996, V. 69, p. 1966–1968
- [9] Graf, T. Simple rules for the understanding of Heusler compounds / T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin - Progress in Solid State Chemistry, 2011, V. 39, p. 1–50
- [10] Павлочев, С. Ю. Особенности магнитокалорического эффекта в области магнитоструктурного перехода в сплавах Гейслера на основе никеля, марганца

- и индия / С. Ю. Павлочев - Дипломная работа, Москва, МГУ им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, 2014, стр. 1-54
- [11] Buchelnikov, V. D. Theoretical modeling of magnetocaloric effect in Heusler Ni-Mn-In alloy by Monte Carlo study / V. D. Buchelnikov, V. V. Sokolovskiy, S. V. Taskaev et al. - Materials Science Forum, 2010, V. 635, p. 137-142
- [12] Titov, I. S. Influence of magnetism on the martensitic transition and related magnetocaloric effect in NiMn-based Heusler alloys / I. S. Titov - Dissertation, Duisburg, 2014, p. 1-128
- [13] Васильев, А.Н. Ферромагнетики с памятью формы / А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги и др. - Успехи физ. наук, 2003, Т. 173, № 6, стр. 577-608
- [14] Webster, P. J. Magnetic order and phase transition in Ni<sub>2</sub>MnGa / P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, et al. - Philos. Mag. B, 1984, V. 49, p. 295–310
- [15] Мoya, X. Martensitic transition and magnetic properties in Ni–Mn–X alloys / X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, et al. - Materials Science and Engineering A, 2006, V. 438–440, p. 911–915
- [16] Божко, А.Д. Магнитные и структурные фазовые переходы в ферромагнитных сплавах Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga с памятью формы / А.Д. Божко, А.Н. Васильев, В.В. Ховайло и др. - ЖЭТФ, 1999, Т. 115, № 5, стр. 1740–1755
- [17] Dubenko, I. Magnetocaloric effects in Ni–Mn–X based Heusler alloys with X = Ga, Sb, In / I. Dubenko, M. Khan, A.K. Pathak, et al. - JMMM, 2009, V. 321, p. 754–757
- [18] Acet, M. Magnetic-Field-Induced Effects in Martensitic Heusler-Based Magnetic Shape Memory Alloys / M. Acet, L. Mañosa, A. Planes - Handbook of Magnetic Materials, 2011, V. 19, p. 231–289
- [19] Казаков, А. П. Тепловые, магнитные и магнитотранспортные свойства сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In / А. П. Казаков - Диссертация на

соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Москва, МГУ им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, 2012

[20] Прудников, В. Н. Гальваномагнитные явления в ферромагнитных металлах и сплавах / В.Н. Прудников, А.Б. Грановский, А.П. Казаков и др. - Специальный физический практикум, Москва, Физический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012

[21] Grünberg, P. Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers / P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang et al. - Phys. Rev. Lett., 1986, V. 57, p. 2442

[22] Coehoorn, R. Giant magnetoresistance and magnetic interactions in exchange-biased spin-valves / R. Coehoorn - Novel Magnetoelectronic Materials and Devices, 2003

[23] Нагаев, Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением / Э. Л. Нагаев - Успехи физических наук, 1996, т. 166, № 8

[24] Hall, E. On a new action of the magnet on electric currents / E. Hall - Philos. Mag., 1880, V. 10, p. 301

[25] Hall, E. On the rotational coefficient in nickel and cobalt / E. Hall - Phil. Mag., 1881, V. 12, p. 157

[26] Pugh, E. M. Hall e.m.f. and Intensity of Magnetization / E. M. Pugh, T. W. Lippert - Phys. Rev., 1932, V. 42, p. 709–713

[27] Joseph, R. I. Demagnetizing field in nonellipsoidal bodies / R. I. Joseph, E. Schlömann - Journal of App. Ph., 1965, V. 36, № 5

[28] Прудников, В. Н. Исследование влияния размагничивающего магнитного поля ферромагнитного образца на кривую намагничивания / В. Н. Прудников, А. Б. Грановский, И. Д. Родионов и др. - Специальный физический практикум, Москва, Физический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, 2017



- [29] Nagaosa, N. Anomalous Hall Effect - A New Perspective / N. Nagaosa - J. Phys. Soc. Japan, 2006, V. 75, p. 042001–042012
- [30] Nagaosa, N. Anomalous Hall effect / N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, et al. - Reviews of Modern Physics, 2010, V. 82, p. 1539–1592
- [31] Ведяев, А. Н. Кинетические явления в неупорядоченных ферромагнитных сплавах / А. Н. Ведяев, А. Б. Грановский, О. А. Котельникова, Издательство МГУ, Москва, 1992, стр. 160
- [32] Hirsch, J.E. Overlooked contribution to the Hall effect in ferromagnetic metals / J.E. Hirsch - Phys. Rev. B., 1999, V. 60, p. 14787–14792
- [33] Karplus, R. Hall Effect in Ferromagnetics / R. Karplus, J. M. Luttinger - Phys. Rev., 1954, V. 95, p. 1154–1160
- [34] Smith, J. The spontaneous Hall effect in ferromagnetics 1 / J. Smith – Physica, Amsterdam, 1955, V. 21, p. 877–887
- [35] Smith, J. The spontaneous Hall effect in ferromagnetics 2 / J. Smith - Physica, Amsterdam, 1958, V. 24, p. 39-51
- [36] Ведяев, А. Н. ФММ / А. Н. Ведяев, А. Б. Грановский, Е. И. Кондорский - ФММ, 1975, т. 40, стр. 455
- [37] Berger, L. 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, V. 30, № 6, p. 1141–1159
- [38] Tishin, A. M. The magnetocaloric effect and its applications / A. M. Tishin, Y. I. Spichkin – Institute of Physics, 2003, p. 1-476
- [39] Грановский, А. Б. Определение коэффициентов нормального и аномального эффектов Холла в ферромагнитных сплавах Гейслера

- $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15-x}\text{Si}_x$  при мартенситном превращении / А. Б. Грановский, В. Н. Прудников, А. П. Казаков и др. - ЖЭТФ, 2012, Т. 142, Вып. 5(11), стр. 916-927
- [40] Pandey, S. Effects of the partial substitution of Ni by Cr on the transport, magnetic, and magnetocaloric properties of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$  / S. Pandey, A. Quetz, A. Aryal et al. – AIP Advances, 2017, V. 7, p. 056433(7)
- [41] Tishin, A. M. The magnetocaloric effect and its applications / A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, Bristol, Philadelphia: Inst. Of Physics Publishing, 2003, p.475
- [42] Пристинская, Н. Ф. Магнитотранспортные свойства сплавов Гейслера на основе никеля, марганца и индия / Н. Ф. Пристинская – Бакалаврская работа, Москва, МГУ им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, 2015, стр. 1-42
- [43] Прудников, В. Н. Экспериментальные методы в магнетизме. Лекции. Часть 1 / В. Н. Прудников - Москва, МГУ им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, 2009, стр. 1-235
- [44] Перов, Н. С. Вибрационный магнитометр / Н. С. Перов, В. В. Родионова, М. В. Прудникова и др. - Специальный физический практикум, Москва, Физический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, 2016
- [45] Mooij, J. H. Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys / J.H. Mooij - Phys. Stat. Sol. (a), 1973, V. 17, p. 521–530

## **Благодарности**

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Грановскому Александру Борисовичу за выбор темы магистерской диссертации, чуткое руководство и оказанную помощь в ходе написания работы; Прудникову Валерию Николаевичу за ценные советы, а также помощь в интерпретации полученных данных; Андреевко Александру Степановичу за внимательное прочтение работы и ценные замечания; Родионову Игорю Дмитриевичу за помощь в получении экспериментальных результатов и полезные комментарии; Дубенко Игорю Сергеевичу за предоставленные образцы; Гейдт Павлу Викторовичу за предоставленные результаты исследования поверхности образцов; всем сотрудникам и студентам кафедры магнетизма физического факультета за дружескую поддержку и помощь.