

УДК 538.91+538.975

## АВТОГЕНЕРАЦИОННЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МАРТЕНСИТНОГО ПЕРЕХОДА В ПЛЁНКАХ $\text{Ni}_2\text{MnGa}$

*Н. Н. Крупа, Ю. Б. Скирта*

Институт магнетизма НАН и МОН Украины, г. Киев, Украина

С помощью метода автогенерации исследована электропроводность и температура мартенситного перехода в плёнках составов  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$  и  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ . Описана схема построения автогенератора на мартенситном переходе в плёнке  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$  и изучено влияние магнитного поля на работу такого генератора.

### ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнитный сплав Гейслера  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  является одним из наиболее исследуемых материалов. Это обусловлено тем, что в нём не только наблюдается термоупругий мартенситный переход и эффект памяти формы, но и тем, что параметры этого перехода можно изменять с помощью внешнего магнитного поля. Именно в этом сплаве впервые была зарегистрирована значительная деформация в магнитном поле [1], которая может достигать 10 % [2]. Влияние магнитного поля на мартенситный переход в ферромагнитных сплавах Гейслера обусловлено магнитоупругим взаимодействием структурных и ферромагнитных доменов [3]. При мартенситном переходе сплав  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  переходит из аустенитного состояния с кристаллической объёмно-центрированной кубической решёткой в мартенситное состояние с гранецентрированной кубической кристаллической решёткой. При таком переходе изменяются многие физические характеристики этого сплава, в том числе его электропроводность и магнитная проницаемость. Температура мартенситного перехода [3] для чистого монокристаллического сплава  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  составляет около 200 К, при нестехиометрических составах она может меняться от 4,2 до 626 К. Превращение из аустенита в мартенсит характеризуется температурой  $M_s$  начала перехода, когда образуются первые зародыши мартенсита, и температурой  $M_f$  полного завершения перехода. Для обратного превращения определяются температуры  $A_s$  и  $A_f$  соответственно. В сплаве  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  магнитный момент локализован в основном в атомах марганца ( $\mu_{\text{Mn}} \approx 4,17\mu_B$ ) и, в значительно меньшей степени, в атомах никеля ( $\mu_{\text{Ni}} \approx 0,3\mu_B$ ). Для большинства составов сплава его температура Кюри выше  $A_f$ , поэтому ферромагнитными являются оба состояния — как мартенситное, так и аустенитное. При мартенситном переходе наблюдается уменьшение намагниченности в слабых магнитных полях за счёт магнитокристаллической анизотропии, в сильных полях намагниченность насыщения больше в мартенситной, чем в аустенитной фазе. Когда температура Кюри близка к температуре мартенситного перехода, переход называется магнитоупругим, и влияние поля в этом случае будет максимальным [2]. Внешнее магнитное поле изменяет температуру мартенситного перехода и форму образца за счёт переориентации структурных доменов, что позволяет управлять формой образца не только при помощи нагрева, но и при помощи магнитного поля.

Основные особенности мартенситного перехода в сплаве  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  исследованы в монокристаллических и поликристаллических массивных образцах. Такие массивные образцы магнитных кристаллов с памятью формы могут быть использованы для создания миниатюрных двигателей или минизатворов с бесконтактным управлением магнитным полем [2]. Для использования в микроэлектронике нужны магнитные мартенситные плёнки. Понятно, что для плёнок  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$

также должна наблюдаться сильная зависимость их характеристик от температуры и магнитного поля, однако задача получения плёнок  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  с мартенситным переходом, а также их исследования является технологически более сложной.

В данной работе мы хотим рассказать о некоторых технологических особенностях получения мартенситных плёнок  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  и показать, что такие плёнки можно использовать для построения низкочастотного генератора, частотой которого можно управлять с помощью нагрева и внешнего магнитного поля. Такое устройство может быть использовано не только для получения самой генерации, но и позволяет исследовать динамику мартенситного перехода.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В нашей работе исследовались структура и электропроводность плёнок  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  с толщиной 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 1 и 5 мкм, полученных магнетронным распылением на стеклянных и поликристаллических подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При напылении плёнок использовались сплавные мишени  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$  и  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ . В полученных после напыления плёнках мартенситный переход не наблюдался. По данным рентгенографического анализа [4] неотожжённые плёнки представляют собой твёрдый раствор замещения на основе гранецентрированной кристаллической решётки никеля с периодом  $h = 0,3620$  нм. Средний размер частиц на подложке из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет около 10 нм, плёнки на стеклянных подложках были ещё более субдисперсными. Для получения мартенситного перехода плёнки отжигались в вакууме в течение двух часов при температуре 873 К (стеклянная подложка) и 1273 К (подложка из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). После отжига размер кристаллических частиц увеличивался до 30 нм на стеклянных подложках и до нескольких микронов на подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  размер отдельных кристаллитов в отожжённых плёнках растёт с ростом толщины плёнки. Хотелось бы отметить также, что средний размер кристаллитов в плёнках состава  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$  намного больше, чем в плёнках, полученных на мишени  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ .

Измерения четырёхзондовым методом зависимости сопротивления плёнок от температуры при охлаждении и нагреве показали (рис. 1), что неотожжённые плёнки имеют небольшой отрицательный температурный коэффициент сопротивления, величина которого практически не зависит от состава и толщины плёнки в диапазоне от 273 до 373 К. Величина изменения сопротивления в этом диапазоне составляет около 2 %. Неотожжённые плёнки являются парамагнетиками.

После отжига все плёнки становятся ферромагнетиками, а зависимость их сопротивления от температуры имеет положительный температурный коэффициент за исключением узкой области 330÷350 К для плёнок  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$  и 325÷340 К для плёнок  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ , где на температурных зависимостях появляется характерный излом и зависимость сопротивления от температуры имеет N-образную форму. Такая форма кривой свидетельствует о происходящем в плёнках мартенситном переходе.

Для плёнок, отожжённых при 1273 К, глубина спадающей части зависимости сопротивления от температуры немного больше, чем для образцов с температурой отжига 873 К. Величина изменения сопротивления возрастает с толщиной и максимальное изменение сопротивления наблюдается у плёнок с толщиной 5 мкм, прошедших отжиг при температуре 1273 К. При нагреве и охлаждении плёнок с толщиной 5 мкм наблюдался гистерезис при температуре около 6 К для  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$  и около 3 К для  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ . При температурах вблизи 370 К для плёнок  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$  и 365 К для  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$  наблюдается изменение наклона кривой  $R(T)$ . Это соответствует точке Кюри, что подтверждается данными измерения намагниченности.

N-образная зависимость сопротивления плёнок от температуры даёт возможность использовать их для построения автогенератора. Подобные характеристики имеют некоторые терморези-

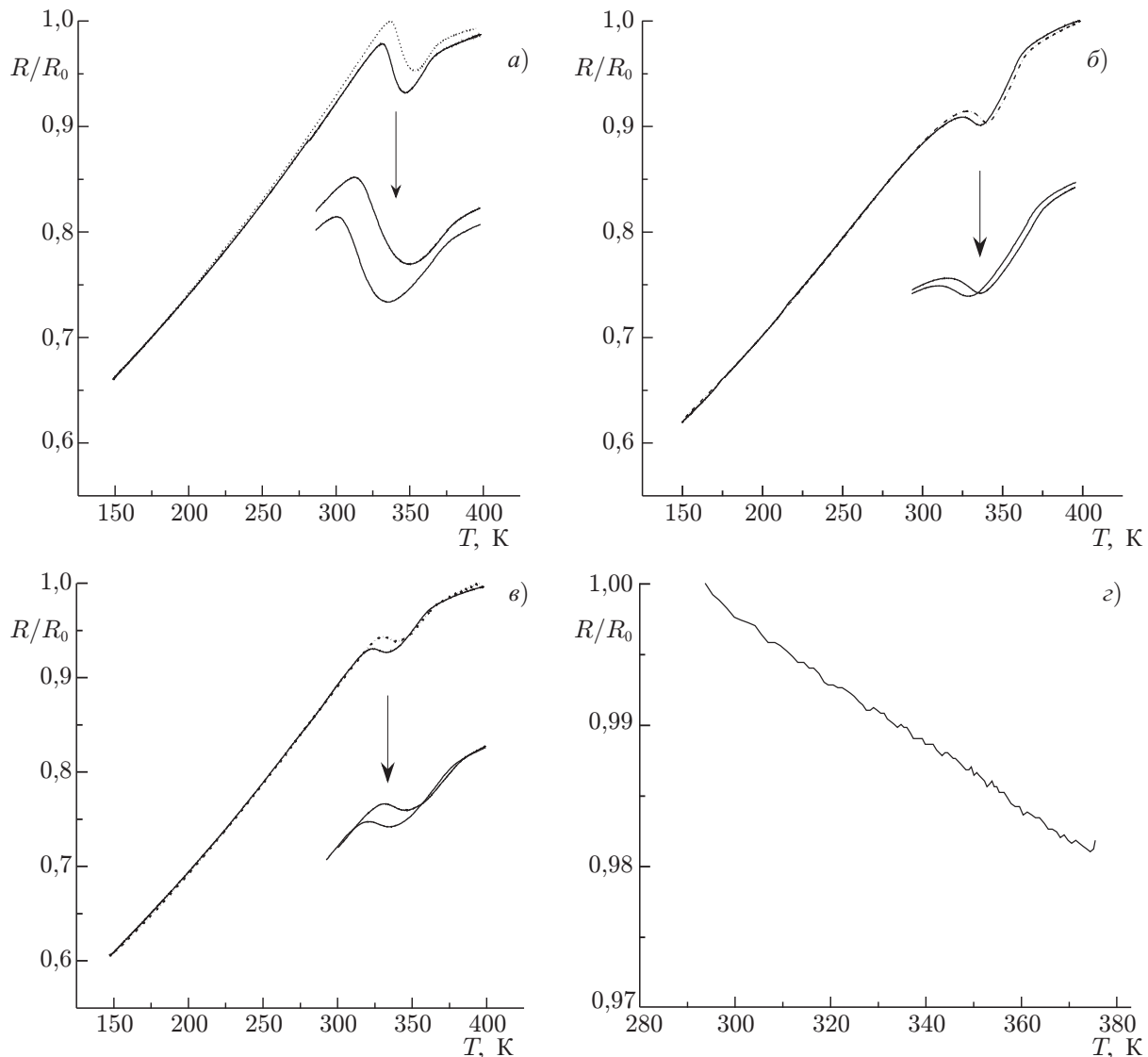


Рис. 1. Зависимость сопротивления плёнок от температуры: сплошная линия — нагрев, штриховая — охлаждение. Панель (а) отвечает плёнке  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$  с толщиной 5 мкм на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с температурой отжига  $T = 1273$  К, (б) —  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ , 5 мкм,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $T = 1273$  К, (в) —  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ , 5 мкм, стеклянной подложке,  $T = 873$  К, (г) —  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ , 0,4 мкм, стеклянной подложке, отсутствию отжига

сторы и полупроводниковые материалы. Как показано в работе [5], при определённых значениях плотности тока в узкозонных полупроводниках за счёт саморазогрева возникают автоколебания тока, частота которых определяется формой вольт-амперной характеристики и условиями теплообмена образца и окружающей среды.

В работе [6] приведена простейшая схема сверхнизкочастотного генератора на терморезисторе с отрицательным температурным коэффициентом зависимости сопротивления от температуры, который состоит из балластного резистора, задающего начальный ток терморезистора, и параллельно соединённых терморезистора и конденсатора, образующих колебательный контур, в котором и возникают колебания. В сплаве  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  зависимость сопротивления от температуры значительно слабее, чем в полупроводниках, и отрицательный температурный коэффициент проявляется только на небольшом участке зависимости сопротивления от температуры. Поэтому для

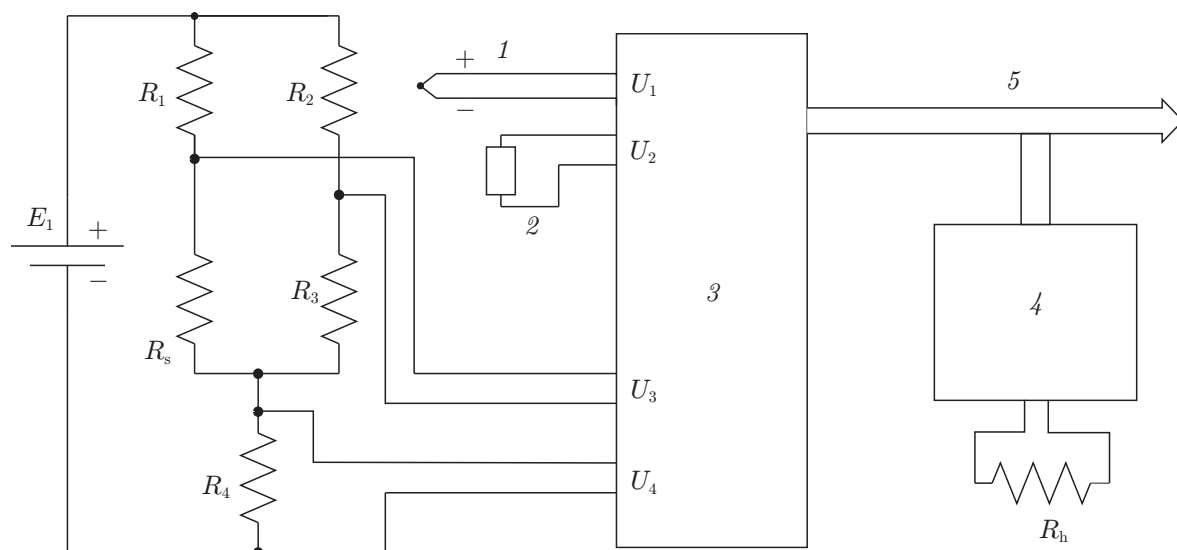


Рис. 2. Блок-схема автогенератора: 1 — термопара, 2 — полупроводниковый термометр LM335, 3 — модули аналого-цифрового преобразователя I-7017 и I-7018, 4 — модуль реле I-7060, 5 — интерфейс RS-485 для связи с компьютером,  $R_s$  — образец,  $R_h$  — нагреватель

создания генератора на этом сплаве необходимо использовать активные элементы — усилители и аналого-цифровые преобразователи. В нашем автогенераторе в качестве терморезистора с отрицательным температурным коэффициентом мы использовали плёнку с составом  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$  на подложке из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , поскольку плёнка этого состава имеет более глубокий спадающий участок характеристики, чем  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ . Блок-схема генератора представлена на рис. 2.

Автогенератор состоит из моста Уитстона на резисторах  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_s$  (мартенситная плёнка), опорного резистора  $R_4$ , нагревателя, датчиков температуры, модулей аналого-цифровых преобразователей и реле и персонального компьютера с управляющей программой. Для нагрева плёнки можно пропускать ток непосредственно через неё (прямой способ) или использовать дополнительный электрически изолированный от плёнки нагреватель (косвенный способ). Второй способ сложнее, но при его использовании понижается шум в измерительной цепи. Поэтому в качестве нагревателя мы применяли маломощные планарные резисторы, размещённые под плёночным образцом. Температура плёнки контролировалась термопарой медь—константан, температура окружающей среды — полупроводниковым термометром LM-335. Для измерения напряжений и управления нагревателем использовались модули ICP-CON, аналого-цифровые преобразователи I-7017 и I-7018 и релейный модуль I-7060. Реальные значения сопротивления  $R$  образца вычислялись через напряжения в диагонали моста и на опорном резисторе согласно формуле

$$R_s = \frac{I_1 (R_3 + R_2)}{I - I_1} - R_1, \quad (1)$$

где  $I = U_4/R_4$  и  $I_1 = (U_3 + IR_1)/(R_2 + R_1)$ . В управляющей программе мы задавали нижний и верхний пределы рабочих температур для данного образца, при которых происходят прямой и обратный мартенситные переходы. Это позволяло осуществить предварительный подогрев плёнки и защищало её от перегрева в случае сбоя. После подогрева образца до рабочей температуры генератор начинает отслеживать зависимость его сопротивления от времени для нахождения точки перегиба, соответствующей окончанию обратного мартенситного перехода. В этот момент нагреватель отключается. Далее плёнка охлаждается, в ней происходит прямой мартенситный

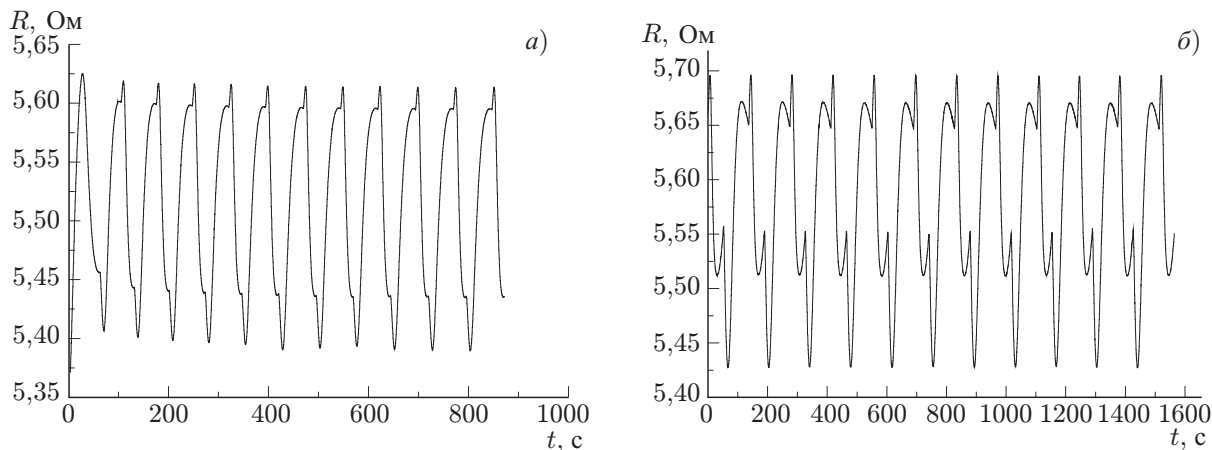


Рис. 3. Зависимость сопротивления отожжённой плёнки  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$  с толщиной 5 мкм на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от времени при мощности нагревателя 1,125 Вт: режим работы с переключением нагревателя в точках мартенситного перехода (а) и режим простого циклического переключения нагревателя (б)

переход, находится точка перегиба, соответствующая окончанию прямого перехода, включается нагреватель, и цикл работы генератора повторяется. Период повторения циклов и форма сигнала зависят от свойств плёнки, мощности нагревателя и температуры окружающей среды. Кроме этого, на них могут влиять внешние факторы, такие, как давление и магнитное поле. Кроме этого, предусмотрен режим, при котором включение и выключение нагревателя происходит просто при заданной температуре. Этот режим позволяет с хорошей точностью определять точки мартенситного перехода в плёнке.

На рис. 3 показано несколько циклов работы генератора в обоих режимах. Видно, что при постоянной температуре окружающей среды, мощности нагревателя и отсутствии внешних воздействий работа устройства становится стабильной, амплитуда, форма и период зависимости  $R(T)$  повторяются каждый цикл. Кривая на рис. 3а получена при переключении нагревателя в точках мартенситного перехода. Кривая рис. 3б получена в режиме простого циклического переключения нагревателя: включение нагревателя при температуре  $T_{\text{он}} = 308,16$  К, что на несколько градусов ниже температуры окончания прямого перехода  $M_f$ , и выключение при  $T_{\text{оф}} = 328,16$  К, что на несколько градусов выше температуры окончания обратного мартенситного перехода  $A_f$ .

На рис. 4 показано изменение сопротивления плёнки для одного цикла работы автогенератора от времени и температуры при включённом и выключенном нагревателе. Из рисунка видно, что переключение происходит в точках перегиба зависимостей сопротивления. Из-за конечной теплопроводности существует небольшая задержка между переключением нагревателя и изменением температуры плёнки. В общем случае величина этой задержки, а также период колебаний автогенератора должны зависеть от температуры окружающей среды и мощности нагревателя. За счёт усреднения по большому числу циклов можно с высокой точностью определить температуры окончания прямого и обратного мартенситных переходов  $M_f$  и  $A_f$  для исследуемого образца.

Мы провели измерения характеристик автогенерации на отожжённой плёнке  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$  с толщиной 5 мкм на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в режиме переключения в точках мартенситного перехода при трёх различных значениях мощности нагревателя  $P_1 = 1,125$  Вт,  $P_2 = 0,91$  Вт и  $P_3 = 0,72$  Вт и температуре окружающей среды  $T = 296$  К. Обработка результатов измерения проводилась с усреднением по 25 циклам генератора с исключением первого цикла, при котором происходит нагрев плёнки от комнатной температуры и поэтому форма сигнала искажена. Полученные значения показали, что при  $P_1 = 1,125$  Вт период генератора  $T_1 = 71,2 \pm 1,7$  с, при  $P_2 = 0,91$  Вт

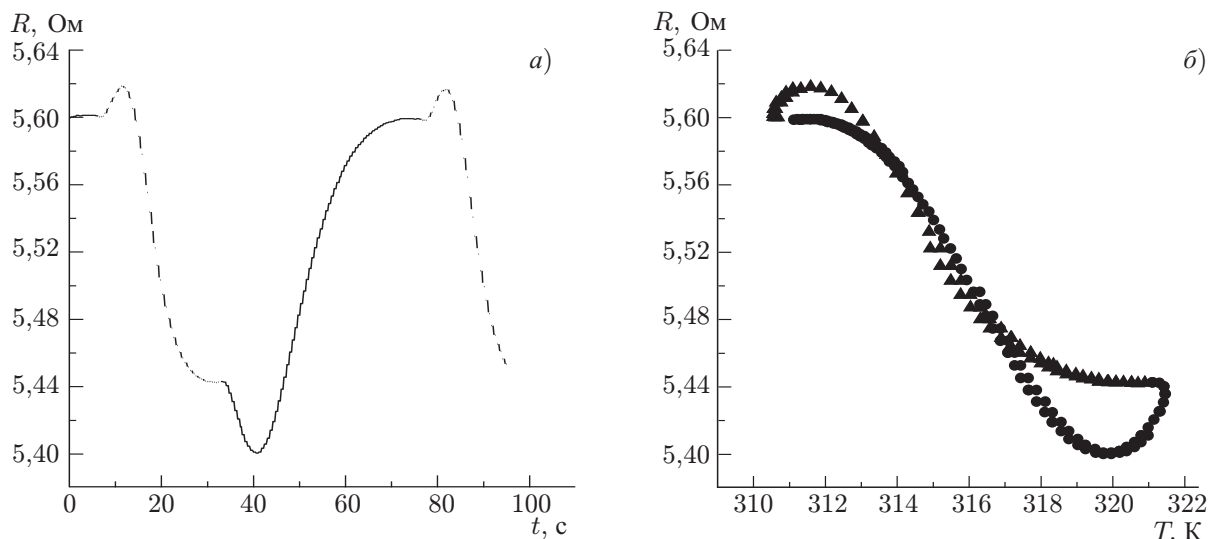


Рис. 4. Зависимости сопротивления отожжённой плёнки  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$  с толщиной 5 мкм на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от времени (а) и температуры (б) на одном периоде колебаний. Пунктир и треугольники отвечают включённому, сплошная кривая и кружки — выключенному нагревателю

период  $T_2 = 91,2 \pm 1,8$  с и при  $P_3 = 0,72$  Вт  $T_3 = 129,8 \pm 2,6$  с, а соответствующие частоты равны 0,014, 0,011 и 0,008 Гц. Найденные по этим данным значения характерных температур были следующие: температура окончания прямого перехода (включение нагревателя)  $M_f = 313,2$  К и температура обратного перехода (выключение нагревателя)  $A_f = 323,3$  К.

Автогенератор также позволяет достаточно хорошо исследовать влияние магнитного поля на характерные температуры мартенситного перехода. В наших экспериментах магнитное поле  $H = 17,5$  кЭ прикладывалось перпендикулярно к плоскости плёнки  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$  и регистрировалась работа автогенератора (последовательно 10 циклов) без магнитного поля и с магнитным полем. На рис. 5 показан фрагмент колебаний автогенератора без поля и с включённым магнитным полем.

Проведённые по данным измерения вычисления позволили определить влияние магнитного поля на температуру мартенситного перехода. В магнитном поле наблюдался сдвиг точки прямого перехода  $\Delta M_f = 0,48 \pm 0,16$  К и точки обратного перехода  $\Delta A_f = 1,43 \pm 0,7$  К в сторону более высоких температур. Кроме этого, в магнитном поле происходит уменьшение абсолютных значений сопротивления образца плёнки в точках перехода. При прямом переходе сопротивление уменьшается на 0,66 %, при обратном переходе — на 0,93 %. Период колебаний автогенератора в магнитном поле возрастает на 7,7 с, или на 9,45 %.

Эти результаты позволили нам определить и изменение намагниченности плёнки при мартенситном переходе. Мы использовали результаты работы [7], где приведено выражение, описывающее влияние сильного магнитного поля (выше поля насыщения, равного 10 кЭ) на температуру мартенситного перехода в монокристаллах состава  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{25,4}\text{Ga}_{25,1}$ :

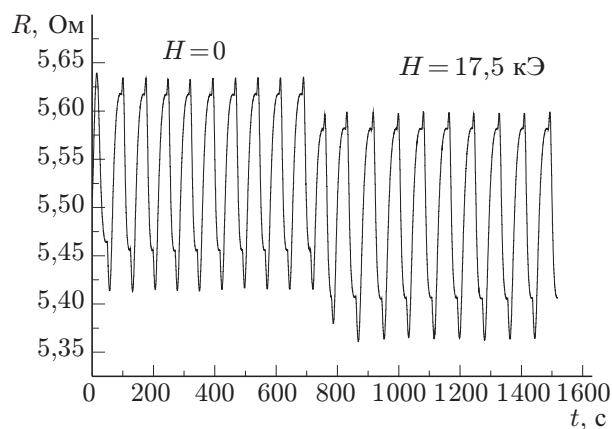


Рис. 5. Зависимость сопротивления плёнки от времени без поля и с полем  $H = 17,5$  кЭ, мощность нагревателя 1,125 Вт

$$\Delta T_m = T_m(H) - T_m(0) = \frac{3H \Delta M}{4(dC/dT)(1 - c/a)^2}, \quad (2)$$

где  $\Delta T_m$  — сдвиг температуры перехода,  $H$  — напряжённость поля,  $\Delta M$  — изменение намагниченности при переходе,  $dC/dT$  — производная модуля сдвига по температуре,  $c/a \approx 0,94$  — отношение сторон тетрагональной ячейки монокристалла в мартенситном состоянии. Подставив в формулу (2) полученные нами усреднённые значения  $\Delta T_m = 0,96$  К и  $H = 17,5$  кЭ, а также используя взятые из этой работы значения для  $dC/dT = 43$  МПа/К, мы определили для нашей плёнки величину  $\Delta M = 11,3$  Гс. Видно, что полученное нами значение  $\Delta M$  для плёнки значительно меньше, чем соответствующая величина  $\Delta M = 43$  Гс, найденная в работе [7] для монокристалла  $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{25,4}\text{Ga}_{25,1}$ . Такое большое отличие в величине  $\Delta M$  для поликристаллической плёнки на подложке из монокристалла может быть обусловлено различием в величине производной модуля сдвига по температуре  $dC/dT$ , а также меньшим значением действующего магнитного поля за счёт того, что ось анизотропии наших плёнок направлена примерно под углом  $60^\circ$  к плоскости плёнки [8].

Полученные результаты показывают, что на плёнках  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  с мартенситным переходом с N-образной зависимостью сопротивления от температуры может быть построен автогенератор, работающий в сверхнизкочастотном диапазоне частот порядка 0,01 Гц. Такой генератор позволяет с высокой точностью провести измерения температур мартенситного перехода с помощью усреднения по заданному количеству циклов, определить сдвиг этой температуры под действием внешнего магнитного поля и зарегистрировать слабые пульсации проводимости плёнок при мартенситном переходе. Погрешность измерения этих величин убывает при увеличении количества циклов усреднения. Поэтому достигнутая нами точность измерения температуры порядка 1 К может быть повышена при увеличении количества циклов. Поскольку при мартенситном переходе в большинстве случаев наблюдаются изменения зависимости сопротивления от температуры при повторении циклов нагрева и охлаждения [9], то использование описанного метода автогенерации позволяет более точно определять характеристики мартенситного перехода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ullakko K., Huang J. K., Kantner C., et al. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 1966.
2. Бучельников В. Д., Васильев А. Н., Коледов В. В. и др. // УФН. 2006. Т. 176, № 8. С. 900.
3. Васильев А. Н., Бучельников В. Д., Такаги Т. и др. // УФН. 2003. Т. 173, № 6. С. 577.
4. Андреева А. Ф., Крупа Н. Н., Крысюк Е. И. и др. // Труды института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. Электронное строение и свойства тугоплавких соединений и сплавов, наносистемы и их роль в физическом материаловедении. Киев, 2004. С. 121.
5. Мелких А. В., Повзнер А. А. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 6. С. 14.
6. Мэклин Э. Д. Терморезисторы. М.: Радио и связь, 1983. 208 с.
7. Chernenko V. A., Lvov V. A., Kanomata T., et al. // Materials Transactions. 2006. V. 47, No. 3. P. 635.
8. Golub V., Reddy K. M., Chernenko V., et al. // J. Appl. Physics. 2009. V. 105. Art. no. 07A942.
9. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Материалы с памятью формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.

Поступила в редакцию 21 декабря 2011 г.; принята в печать 27 сентября 2012 г.

**SELF-GENERATION METHOD OF STUDYING THE MARTENSITIC  
TRANSITION IN  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  FILMS***N. N. Krupa and Yu. B. Skirta*

We use the self-generation method to study conductivity and temperature of the martensitic transition in the films of  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$  and  $\text{Ni}_{49.5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22.5}$ . The scheme of self-oscillator construction on the martensitic transition in a  $\text{Ni}_{49.5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22.5}$  film is described, and the influence of the magnetic field on the operation of such a generator is studied.