

## ELECTRONIC STRUCTURE AND PROPERTIES

PACS numbers: 61.43.Dq, 68.55.Nq, 73.50.-h, 75.70.Ak, 78.20.-e

### Вплив кристалічної структури на деякі фізичні властивості масивних і плівкових зразків сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$

Ю. В. Кудрявцев, А. О. Перекос, А. К. Мельник\*, Ю. Б. Скирта\*\*

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна*

*\*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 13,  
03164 Київ, Україна*

*\*\*Інститут магнетизму НАН та МОН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 36<sup>б</sup>,  
03142 Київ, Україна*

Експериментально досліджено вплив кристалічної структури на магнітні, транспортні та оптичні властивості плівкових і частково масивних зразків сплаву  $\text{Ni-Mn-In}$ . Атомний безлад в плівках сплаву  $\text{Ni-Mn-In}$  практично не впливає на їх намагніченість при кімнатній температурі, але суттєво впливає на їх температурну залежність, а також змінює характер температурної залежності електроопору з металевої на напівпровідникову. Температурні залежності електроопору впорядкованих по типу  $L_{21}$  кристалічного плівкового та масивного зразків сплавів  $\text{Ni-Mn-In}$  якісно подібні, відрізняючись лише точкою зміни температурного коефіцієнта електроопору на лінійний в температурі Кюрі. Значні зміни оптичних властивостей як масивного, так і плівкового зразків сплавів  $\text{Ni-Mn-In}$ ,

Corresponding author: Yurii Volodymyrovych Kudryavtsev  
E-mail: kudr@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

*\*Institute for Sorption and Problems of Endoecology, N.A.S. of Ukraine,  
13 Generala Naumova Str., UA-03164 Kyiv, Ukraine*

*\*\*Institute of Magnetism under N.A.S. and M.E.S. of Ukraine,  
36b Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: Yu. V. Kudryavtsev, A. E. Perekos, A. K. Melnik, and Yu. B. Skirta, Effect of Crystalline Structure on Some Physical Properties of Bulk and Thin Film  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  Alloy Samples, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 12: 1549–1566 (2019) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.41.12.1549](https://doi.org/10.15407/mfint.41.12.1549).

викликаних як переходом від двофазної до однофазної структури (масивний сплав), так і переходом «безлад-лад» при кристалізації аморфних плівок і формуванні впорядкованої по типу  $L2_1$ -структури свідчать про суттєві зміни в електронній структурі сплавів. Запропоновано аналіз таких змін в термінах зонної структури сплаву.

**Ключові слова:** сплав Гейслера, тонкі магнітні плівки, структурні перетворення, транспортні властивості, магнітні властивості, оптичні властивості.

The effect of crystalline structure on the magnetic, transport and optical properties of thin film and partly bulk Ni-Mn-In alloy samples have been investigated. The atomic disorder practically does not effect on the magnetization of the Ni-Mn-In alloy films at room temperature but impact significantly on their temperature dependencies, and also changes the metallic-like temperature dependence of resistivity on semiconductor-like. The temperature dependencies of resistance of  $L2_1$  type ordered crystalline film and bulk samples look similar each other differing only by the point where the temperature coefficient of resistivity is changed at the Curie temperature. The significant changes in the optical properties of bulk and film Ni-Mn-In samples induced by structural ordering upon annealing (bulk sample) or crystallization of amorphous phase and formation of  $L2_1$  ordered phase indicate on drastic changes in the electronic structures of alloys. The analysis of the optical results in terms of band structure has been suggested.

**Key words:** Heusler alloys, thin magnetic films, structural transformations, transport properties, magnetic properties, optical properties.

Експериментально досліджено впливання кристалічної структури на магнітні, транспортні і оптичні властивості пліночних і частинно масивних образців сплавів Ni-Mn-In. Атомний беспорядок в плінках сплава Ni-Mn-In практично не впливає на величину намагніченості плінок при комнатній температурі, но существенно сказывается на их температурной зависимости, а также изменяет характер температурной зависимости электросопротивления с металлического на полупроводниковый. Температурные зависимости электросопротивления упорядоченных по типу  $L2_1$  кристаллических пліночного и массивного образцов сплавов Ni-Mn-In качественно подобны между собой, отличаясь только температурой изменения температурного коэффициента электросопротивления на линейный при температуре Кюри. Значительные изменения оптических свойств массивного и пліночного образцов сплавов Ni-Mn-In, обусловленные как переходом от двухфазной к однофазной структуре (массивный сплав), так и кристаллизацией аморфных плінок и формирования упорядоченной по типу  $L2_1$ -структуры, свидетельствуют о значительных изменениях в их электронной структуре. Предложен анализ таких изменений в терминах зонной структуры сплава.

**Ключевые слова:** сплавы Гейслера, тонкие магнитные плінки, структурные превращения, транспортные свойства, магнитные свойства, оптические свойства.

(Отримано 2 вересня 2019 р.)

## 1. ВСТУП

В останній час значний інтерес викликає вивчення сплавів  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$ , який обумовлений їх структурною нестабільністю і суттєво відмінними фізичними властивостями цих сплавів в різних структурних станах [1]. Встановлено, що сплави  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  з  $0 < x \leq 0,32$  є феромагнетиками зі структурою  $L2_1$ . В сплавах  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  з  $0,32 \leq x \leq 0,6$  спостерігається мартенситне перетворення (МП), при якому аустенітна кубічна  $L2_1$ -фаза при зменшенні температури перетворюється в немагнітну мартенситну фазу з тетрагональною, орторомбічною чи моноклінною структурами [2]. Пряме МП супроводжується також різким значним зростанням електроопору [3–5]. Шляхом проведення першопринципних розрахунків вільної енергії електронів встановлено, що кубічна  $L2_1$ -фаза в сплавах  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  з  $x = 0$  та  $0,25$  є найбільш енергетично вигідною [6]. В той же час при  $x = 0,5$  більш вигідною становиться вже тетрагональна фаза, що і обумовлює існування МП лише в нестехіометричних сплавах  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  [6]. Цікавими з фізичної та практичної точок зору є сплави  $\text{Ni-Mn-In}$ , в яких спостерігається МП, а саме сплави, які розташовані в околиці композиції  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,5}\text{In}_{0,5}$ . Відповідно до магнітної фазової діаграми для системи  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  температура Кюрі для аустенітної  $L2_1$ -фази практично не залежить від  $x$  в діапазоні  $0 < x \leq 0,32$  і становить  $315\text{--}320\text{ K}$ , в той час як температура початку прямого МП ( $M_s$ ) різко зростає від  $M_s \approx 100\text{ K}$  для  $x = 0,34$  ( $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33,5}\text{In}_{16,5}$ ) до  $M_s \approx 500\text{ K}$  для  $x = 0,60$  ( $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{In}_{10}$ ) [7]. З літературних джерел також випливає, що при номінально однакових чи близьких складах одні сплави  $\text{Ni-Mn-In}$  демонструють наявність МП, а інші — ні. Цей факт може свідчити про те, що існують додаткові фактори крім складу та температури, які можуть впливати на МП в цих сплавах. Так, наприклад, Рекарте та ін. показали, що при фіксованому складі сплаву  $M_s$  суттєво зростає із зростанням ступеню атомного порядку в сплаві [8]. Для характеристики стабільності чи схильності сплавів до структурних перетворень іноді вводять поняття кількості вільних електронів на формульну одиницю сплаву  $e/a$ . Кількість вільних електронів елементів, що утворюють сплав, становить:  $\text{Ni} — 3d^8 4s^2 = 10$ ;  $\text{Mn} — 3d^5 4s^2 = 7$ ;  $\text{In} — 5s^2 5p^1 = 3$ . Для сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$   $e/a$  становить:  $0,5 \cdot 10 + 0,35 \cdot 7 + 0,15 \cdot 3 = 7,9$  е/ф.о. В дисертаційній роботі Маширова досліджено багато сплавів  $\text{Ni-Mn-In}$  і показано, що МП спостерігаються в сплавах, в яких  $e/a$  змінюється в діапазонах  $7,805 < e/a < 7,828$  е/ф.о. та  $8,036 < e/a < 8,148$  е/ф.о. В той же час МП не було виявлено для сплавів  $\text{Ni-Mn-In}$  з  $7,05 < e/a < 8,10$  е/ф.о. [9]. Зрозуміло, що МП в сплавах  $\text{Ni-Mn-In}$ , яке супроводжується значною зміною їх фізичних властивостей, супроводжується (або обумовлено) зміною їх електронної структури при цьому структурному пере-

творенні. МП спостерігали як в масивних, такі в плівкових зразках сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  [3, 10, 11].

Метою даної роботи є дослідження впливу кристалічної структури та атомного безладу в масивних та плівкових зразках сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  на їх фізичні властивості та особливості електронної структури.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

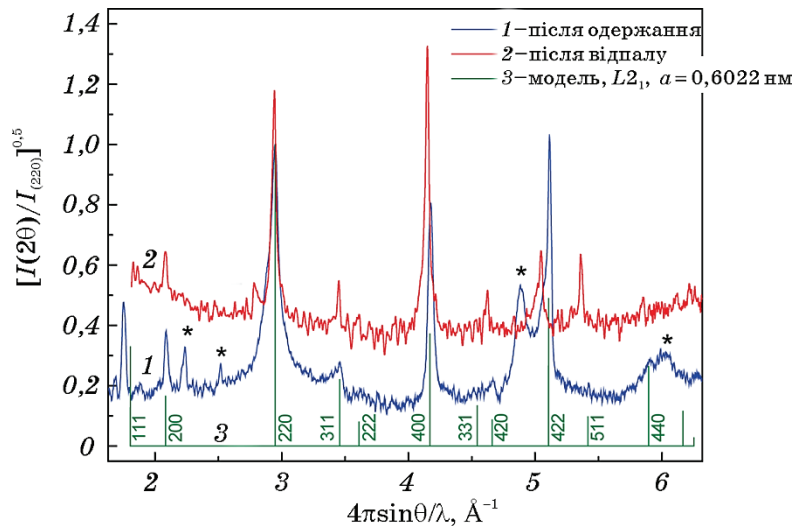
Масивний сплав  $\text{Ni-Mn-In}$  був виготовлений шляхом електродугової переплавки відповідних кількостей  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$  та  $\text{In}$ , чистота яких складала 99,99%. Для досягнення однорідності сплаву злитки були переплавлені 5 разів. Згідно з результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії склад виготовленого таким чином сплаву становив  $\text{Ni}_{50,00}\text{Mn}_{34,99}\text{In}_{15,01}$  (далі  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ). Зразки для вимірювання структури, магнітних, транспортних та оптичних властивостей відповідних розмірів вирізали електроіскровим способом. Поверхню зразків для дослідження кристалічної структури, оптичних та транспортних властивостей готували шляхом механічної поліровки з використанням алмазних паст. Плівки сплаву  $\text{Ni-Mn-In}$  одержували методом напіввибухового термічного випаровування (flash evaporation) з порошку сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  в умовах високого вакууму ( $1 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.) на скляні підкладки, які охолоджували рідким азотом ( $T_{\text{підкл.}} = 78 \text{ K}$ ). Частина плівок після одержання була відпалена без порушення вакууму (*in situ*) при температурі  $T = 750 \text{ K}$  протягом 1 години. Фактичний склад плівок становив  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$ . Метод спектральної еліпсометрії використовували для вивчення особливостей електронної структури як масивних, так і плівкових зразків сплавів в різних структурних станах. Для вивчення магнітних властивостей масивних та плівкових зразків застосовували магнітометрію за допомогою вібраційного магнітометру, спектроскопію феромагнітного резонансу (ФМР) та дослідження статичної магнітної сприйнятливості в слабкому магнітному полі. Транспортні властивості зразків досліджували за допомогою стандартної 4-х зондової методики в температурному інтервалі  $78 \leq T \leq 650 \text{ K}$ .

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Експериментальний спектр рентгенівської дифракції (РД) масивного сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  після виготовлення свідчить принаймні про його двофазність. Порівняння експериментальних даних з модельними, що були одержані для різних кристалічних структур, дозволяє зробити висновок, що превалюючою фазою є впорядкована структура типу  $L2_1$ , на що вказують інтенсивні надструктурні

рефлекси (111) та (311). На жаль, нам не вдалося ідентифікувати рефлекси (позначені зірочкою), які не належать фазі  $L2_1$ .

В результаті відпалу масивного зразка при температурі  $T_{\text{відп}} = 720$  К протягом 1 год в спектрі РД залишилися лише рефлекси від  $L2_1$  фази (рис. 1). Експериментально визначений параметр кристалічної ґратниці масивного сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  ( $a_{\text{експ.}} = 0,6022$  нм) добре узгоджується з літературними даними для сплавів відповідного складу ( $a = 0,6$  нм [7],  $a = 0,6006$  нм [12]). Показано, що температура фазового переходу «лад-безлад»  $L2_1$ -B2 в масивних сплавах  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  має параболічну залежність від вмісту індію і для сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  має становити  $T \approx 980$  К [13]. Результати диференційного термічного аналізу (ДТА) масивного сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  свідчать про те, що в інтервалі температур  $320 < T < 1750$  К спостерігаються лише фазові перетворення при температурах 1273 та 1221 К, які впевнено можна віднести до плавлення та кристалізації сплаву (рис. 2). Крім цього можна також відзначити незначні особливості в районі 1000 К, які, мабуть, обумовлені перетворенням «лад-безлад». Теплових ефектів, які б можна було віднести до МП в



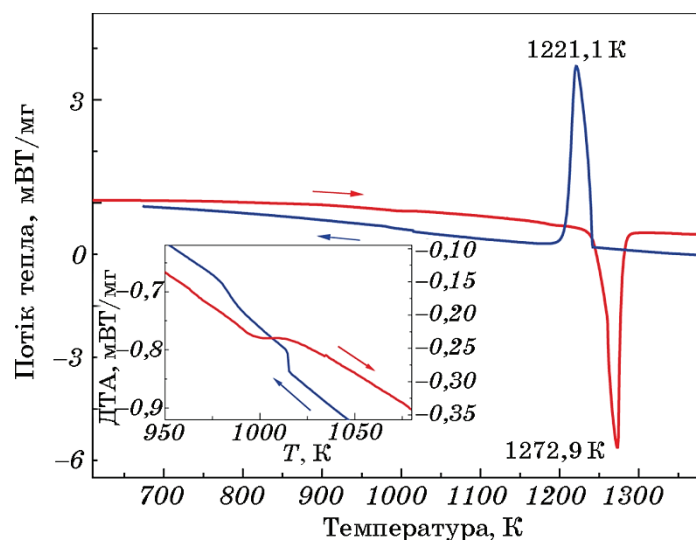
**Рис. 1.** Експериментальні спектри РД для масивного сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  після механічної поліровки (1) та після відпалу (2) при температурі  $T_{\text{відп.}} = 720$  К разом з модельним спектром (3), що був одержаний для стехіометричного сплаву  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$  зі структурою  $L2_1$  та параметром кристалічної ґратниці  $a = 0,6022$  нм.

**Fig. 1.** Experimental X-ray diffraction patterns for bulk  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  after mechanical polishing (1) and annealing (2) at  $T_{\text{ann}} = 720$  K together with modeled pattern (3) obtained for stoichiometric  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$  alloy with  $L2_1$  type of structure and lattice parameter of  $a = 0.6022$  nm.

дослідженій області температур не було виявлено. Результати дослідження теплових ефектів в масивному сплаві  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  добре узгоджуються з температурними залежностями його магнітних та транспортних властивостей. Температурні залежності як питомої намагніченості насичення ( $H_{\text{вим.}} = 5 \text{ кЕ}$ ), так і магнітної сприйнятливості ( $H_{\text{вим.}} = 5 \text{ Е}$ ) не демонструють ніяких особливостей нижче температури Кюрі ( $T_C = 314 \text{ К}$ ), які б свідчили про існування МП в області температур  $80 < T < 315 \text{ К}$  (рис. 3 та 4).

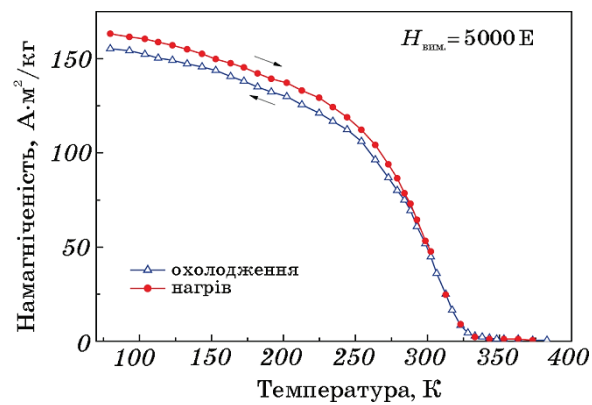
Температурна залежність електроопору масивного сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$   $R(T)$  добре корелює з літературними даними [4] для близьких по складу масивних сплавів  $\text{Ni-Mn-In}$ , в яких немає МП (рис. 4). Видно, що в залежності  $R(T)$  спостерігається дві суттєво різні ділянки: низькотемпературна в діапазоні  $80 < T < 300 \text{ К}$  із значним позитивним нелінійним коефіцієнтом електроопору (ТКЕ), і високотемпературна ділянка ( $T > 300 \text{ К}$ ), в якій ТКЕ є суттєво меншим і лінійним. Температура, при якій спостерігається зміна характеру  $R(T)$ , співпадає з  $T_C$  сплаву. Зменшення величини ТКЕ при  $T > T_C$  обумовлено виключенням спин-залежного механізму розсіювання електронів з всіх адитивних факторів розсіювання електронів, які формують результуючу температурну залежність електроопору сплаву.

Таким чином слід зробити висновок, що у впорядкованому по ти-



**Рис. 2.** Результати ДТА масивного сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ . Вставка наводить результати ДТА в районі 1000 К у збільшеному масштабі.

**Fig. 2.** DSC results for bulk  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  alloy. Insert shows an enlarged view of the DSC results near  $T = 1000 \text{ К}$ .

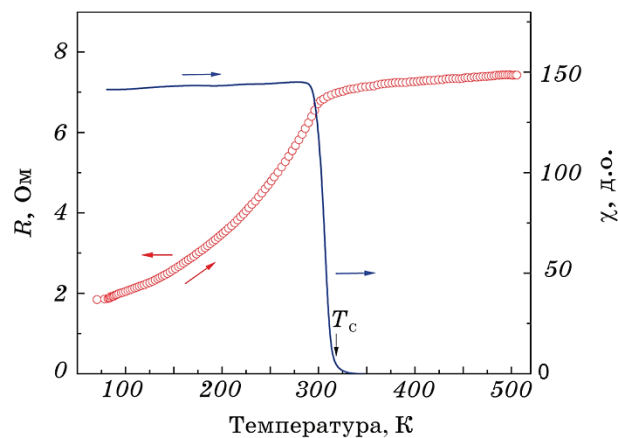


**Рис. 3.** Температурні залежності питомої намагніченості насичення масивного сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ , що були одержані при нагріві та охолодженні сплаву в магнітному полі  $H_{\text{взм.}} = 5000 \text{ E}$ .

**Fig. 3.** Effect of the temperature on the saturation magnetization of bulk  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  alloy obtained on sample heating and cooling at magnetic field of  $H = 5000 \text{ Oe}$ .

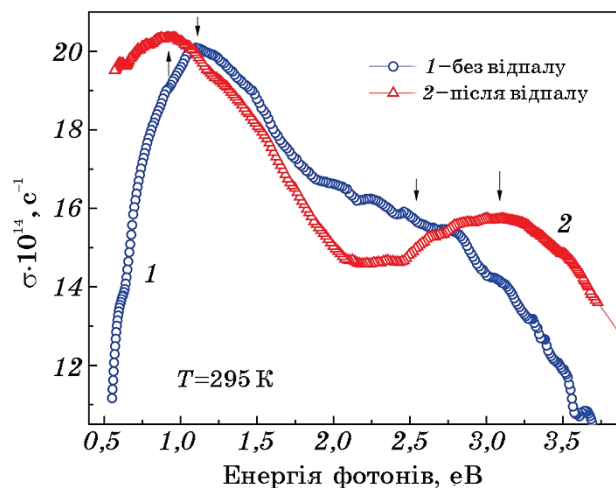
пу  $L2_1$ -однофазному чи двофазному масивному сплаві  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  МП не спостерігається, що не узгоджується з літературними результатами для масивних сплавів такого ж складу [3–5].

Відпал масивного сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ , в результаті якого в ньому



**Рис. 4.** Температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi$  (лінія, права шкала) та електроопору  $R$  (символи, ліва шкала) масивного сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ .

**Fig. 4.** Temperature dependencies of magnetic susceptibility  $\chi$  (line, right scale) and resistance  $R$  (symbols, left scale) of bulk  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  alloy.



**Рис. 5.** Спектри оптичної провідності масивного сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  після механічної поліровки (1) та після відпалу при температурі  $T = 720 \text{ K}$  (2).

**Fig. 5.** Optical conductivity spectra for bulk  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  alloy after mechanical polishing (1) and annealing at  $T = 720 \text{ K}$  (2).

формується однофазна  $L2_1$ -структура, викликає значні зміни в спектрах його оптичної провідності (рис. 5). Аналіз оптичних даних буде проведено далі разом з аналізом оптичних даних для плівкових зразків.

Згідно з результатами аналізу структури плівки сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  після осадження знаходились в аморфному стані. Відпал аморфних плівок призводив до формування в них кристалічної впорядкованої по типу  $L2_1$ -структури з параметром кристалічної ґратниці  $a = 0,6056 \text{ nm}$  (рис. 6).

Результати дослідження статичних (за допомогою вібраційного магнітометру) магнітних властивостей аморфних та кристалічних плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  свідчать про те, що при кімнатній температурі їх намагніченості насичення близькі за величиною (рис. 7).

Подібний висновок можна також зробити на підставі результатів дослідження височастотних магнітних властивостей за допомогою спектроскопії ФМР. На рис. 8. наведені температурні залежності спектрів ФМР аморфних та кристалічних плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$ . Умови виникнення ФМР в плівках при відсутності в них магнітної анізотропії можна представити як:

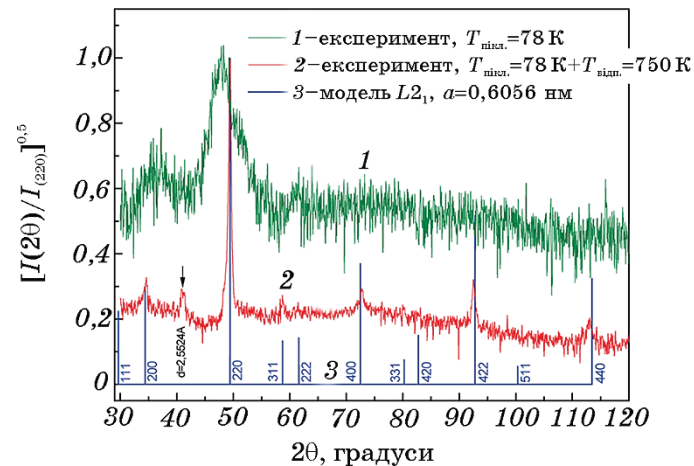
$$\omega/\gamma = H_{\text{res}}^{\text{prp}} - 4\pi M_{\text{eff}}, \quad (1)$$

$$\omega/\gamma = \sqrt{H_{\text{res}}^{\text{prl}} \times (H_{\text{res}}^{\text{prl}} + 4\pi M_{\text{eff}})}, \quad (2)$$



де  $\omega$  — частота електромагнітного випромінювання,  $\gamma$  — гіромагнітний фактор  $\gamma = eg/(2m)$  (тут  $e$  та  $m$  відповідно заряд та маса електрону,  $g$  — фактор Ланде),  $H_{\text{res}}^{\text{prl}}$  та  $H_{\text{res}}^{\text{prp}}$  — резонансні магнітні поля для випадків зовнішнього магнітного поля, прикладеного відповідно паралельно та перпендикулярно до площини плівок,  $M_{\text{eff}}$  — ефективна намагніченість плівок [14]. Отже, знаючи експериментальні значення резонансних магнітних полів та частоту  $\omega$ , можна визначити як величину ефективної намагніченості плівок, так і значення  $g$ -фактору.

Видно, що збільшення температури від 295 до 450 К практично не впливає як на півширину, так і положення смуг поглинання в спектрах ФМР аморфних плівок, в той же час як для кристалічних впорядкованих по типу  $L2_1$ -плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  вплив температури є суттєвим. Спектр ФМР кристалічної плівки при температурі  $T = 350$  К можна інтерпретувати як такий, що містить дві смуги поглинання. Це може свідчити про існування двох магнітних фаз при такій температурі. При температурах  $T \geq 400$  К смуги поглинання в спектрах ФМР кристалічної фази для двох орієнтацій



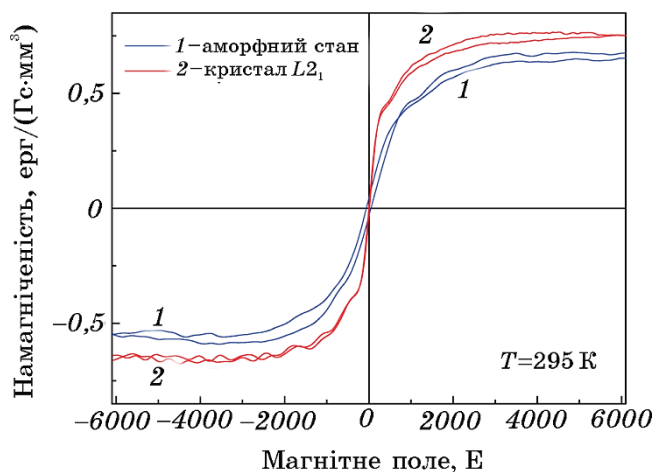
**Рис. 6.** Експериментальні спектри РД плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$ , одержаних шляхом гартування з парової фази при конденсації на охолоджувані рідким азотом підкладки ( $T_{\text{підкл}} = 78$  К) (1) та відпалених після цього при високій температурі (2). 3 — модельний спектр РД для стехіометричного сплаву  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$  зі структурою типу  $L2_1$  та параметром кристалічної ґратниці  $a = 0,6056$  нм.

**Fig. 6.** Experimental XRD patterns for  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  films obtained by vapour quenching deposition onto cooled by liquid nitrogen substrates ( $T_{\text{sub}} = 78$  K) (1) and annealed at high temperature (2). 3—simulated XRD pattern for stoichiometric  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$  alloy with  $L2_1$  type of structure and lattice parameter of  $a = 0.6056$  nm.

магнітного поля практично співпадають, а їх напівширини значно зростають.

На рисунку 9 наведено температурні залежності резонансних магнітних полів та ефективних намагніченостей аморфних та кристалічних плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$ , розрахованих за допомогою формул (1) та (2). З наведених даних видно, що ефективні намагніченості аморфних і кристалічних плівок сплаву при кімнатній температурі є досить близькими, в той час як їх температурні залежності і відповідно температури Кюрі для них значно відрізняються:  $T_{\text{С}}^{\text{крист.}} \approx 400 \text{ К}$ ,  $T_{\text{С}}^{\text{аморфн.}} \gg 450 \text{ К}$ .

Особливості магнітних властивостей сплавів  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  обумовлені надзвичайною великою чутливістю характеру взаємодії між атомами Mn від відстані між ними  $r$ . Згідно результатами першопринципних розрахунків результуючий магнітний момент стехіометричного  $L2_1$ -впорядкованого сплаву  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$  становить  $\mu_{\text{рез}} = 4,208 \mu_{\text{Б}}/\text{ф.о.}$ , який формується з магнітних моментів на вузлах нікелю  $\mu_{\text{Ni}} = 0,277 \mu_{\text{Б}}$ , марганцю  $\mu_{\text{Mn}} = 3,719 \mu_{\text{Б}}$  та індію  $\mu_{\text{In}} = -0,066 \mu_{\text{Б}}$  [15]. В роботах [16, 17] було показано, що в стехіометричних сплавах  $\text{Ni}_2\text{MnZ}$  величина обмінної взаємодії між атомами Mn на вузлах марганцю  $J(r)$  є знакоперемінною осцилюючою функцією в залежності від відстані між атомами Mn, досягаючи позитивного (феромагнітна взаємодія) максимуму при  $r \approx 0,37 \text{ нм}$ , з подальшим різким падінням величини  $J$  при зменшенні  $r$ . При  $r \leq 0,3 \text{ нм}$  взаємодія

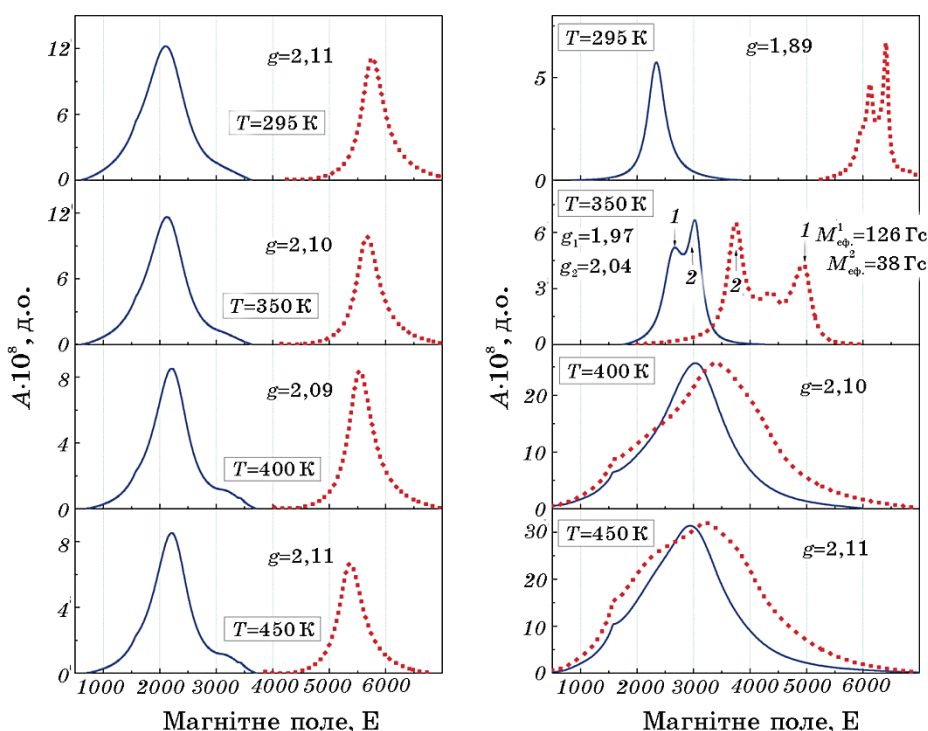


**Рис. 7.** Петлі гістерезису намагніченості аморфних (1) та кристалічних (2) плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$ , одержані для геометрії «магнітне поле в площині плівок».

**Fig. 7.** In-plane magnetization hysteresis loops for amorphous (1) and crystal-line (2)  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  alloy films.

між атомами Mn змінюється з феромагнітної на антиферомагнітну. Період осциляцій становить приблизно  $r \approx 0,2$  нм [16, 17].

В  $L2_1$ -впорядкованій фазі стехіометричного сплаву  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$  атоми марганцю є третіми найближчими сусідами між собою, відстань між якими складає  $r_{3nn} = 0,4243$  нм (для параметра кристалічної ґратниці  $a = 0,6$  нм). Відстань між першими найближчими сусідами становить  $r_{1nn} = 0,2598$  нм (в  $L2_1$ -структурі такими сусідами є атоми Ni з атомами Mn та In), між другими —  $r_{2nn} = 0,3000$  нм (це атоми Ni між собою, або атоми Mn та In). Каномата та ін. показали, що при відхиленні від стехіометричного 2:1:1 складу в сплавах  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  надлишкові атоми Mn займають вакансії In [7]. При зміні  $x$  в сплавах  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  від 0 до 0,40 параметр кристалічної ґратниці лінійно зменшується від  $a = 0,6073$  ( $r_{3nn} = 0,4295$  нм) до  $a =$

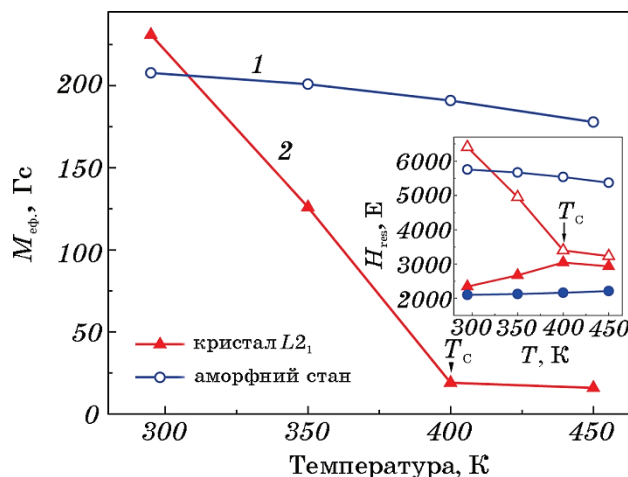


**Рис. 8.** Залежність від температури спектрів ФМР для аморфних (ліва панель) та кристалічних (права панель) плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$ , одержаних в геометрії магнітне поле в площині плівки (суцільні лінії) та перпендикулярно до площини плівки (пунктирні лінії).

**Fig. 8.** Temperature dependencies of FMR spectra for amorphous (left panel) and crystalline (right panel)  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  alloy films obtained for magnetic field in-plane (solid lines) and out-of-plane (dashed lines) geometries.

$= 0,5997$  нм ( $r_{3nn} = 0,4240$  нм), при цьому магнітний момент формульної одиниці зростає від 4,1 до 5,8  $\mu_B/\text{ф.о.}$  [7]. Це відбувається переважно за рахунок зменшення  $r_{3nn}$  (тобто за рахунок збільшення величини  $J$ ). При цьому надлишкові атоми марганцю мають змінювати характер взаємодії з підґратницею Mn з феромагнітної на антиферомагнітну, так як  $r_{2nn}$  зменшується з  $r_{2nn} = 0,3036$  до  $r_{2nn} = 0,2998$  нм.

Видно (див. рис. 9), що температурні залежності ефективної намагніченості для аморфних та кристалічних впорядкованих по типу  $L2_1$ -плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  є суттєво різними. Тобто плівки одного складу, але різної кристалічної структури, мають суттєво відмінні значення температур Кюрі. На нашу думку це обумовлено наступним. Для кристалічних плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  параметр кристалічної ґратниці при кімнатній температурі становить  $a = 0,6056$  нм, що відповідає  $r_{1nn} = 0,2622$  нм,  $r_{2nn} = 0,3028$  нм,  $r_{3nn} = 0,4283$  нм. Виходячи з положення дифракційного максимуму в спектрі РД аморфних плівок, а також припускаючи, що в аморфних плівках зберігається ближній порядок, характерний для кристалі-



**Рис. 9.** Температурна залежність ефективної намагніченості аморфних (1) та кристалічних (2) плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$ . Вставка наводить температурні залежності резонансних магнітних полів для спектрів ФМР аморфних (кола) та кристалічних (трикутники) плівок сплаву, одержаних для геометрії магнітне поле в площині (суцільні символи) та перпендикулярно (відкриті символи) до площини плівки.

**Fig. 9.** Temperature dependencies of effective magnetization for amorphous (1) and crystalline (2)  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  alloy films. Insert shows the temperature dependencies of the resonance magnetic fields for amorphous (circles) and crystalline (triangles) films obtained for in-plane (solid symbols) and out-of-plane (open symbols) magnetic field geometries.

чного стану, відповідні відстані для аморфного стану становитимуть  $r_{1nn} \approx 0,2687$  нм,  $r_{2nn} \approx 0,3103$  нм,  $r_{3nn} \approx 0,4388$  нм. Відстані  $r_{2nn}$  та  $r_{3nn}$  знаходяться по різні боки від першого максимуму залежності  $J(r)$ . Отже збільшення з температурою сталої ґратниці  $a$  (і відповідно  $r_{2nn}$  та  $r_{3nn}$ ) викликає зменшення величини феромагнітної взаємодії між атомами Mn на вузлах Mn ( $\text{Mn}_{\text{Mn}} - \text{Mn}_{\text{Mn}}$ ) і збільшення величини феромагнітної взаємодії надлишкових атомів Mn на вузлах In з атомами Mn на вузлах Mn ( $\text{Mn}_{\text{In}} - \text{Mn}_{\text{Mn}}$ ). За рахунок того, що середні міжатомні відстані в аморфних та кристалічних плівках сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  є різними,  $r_{2nn}$  та  $r_{3nn}$  відповідають різним частинам залежності  $J(r)$ , через це і температурні залежності намагніченості для цих станів також мають бути різними.

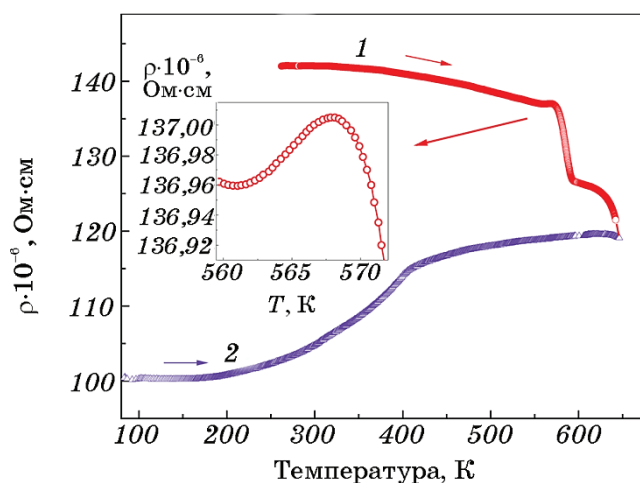
Наші попередні дослідження плівок стехіометричного сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$  показали, що в аморфному стані вони не є феромагнітними навіть при температурах рідкого гелію [18, 19]. На відміну від плівок стехіометричного сплаву  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$ , плівки сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  навіть при кімнатній температурі як в аморфному, так і в кристалічному станах мають приблизно однакову ненульову намагніченість (див. рис. 7 та 9). Причину такої відмінності ми пов'язуємо із вищерозглянутим механізмом, який працює при значній кількості надлишкових над стехіометрією атомів Mn.

Як відомо, пряме МП в масивних сплавах  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{In}_x$  викликає значне зростання опору в  $M_s$ , як це було показано, наприклад, для масивних сплавів  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  [4] та  $\text{Ni}_{50,0}\text{Mn}_{33,7}\text{In}_{16,3}$  [20]. На відміну від масивних сплавів літературні результати дослідження транспортних властивостей плівок сплавів  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{In}_x$  є досить суперечливими. Так, наприклад, Лянге та ін. було показано, що формування кристалічної структури типу  $L2_1$  в результаті відпалу неупорядкованих плівок сплаву  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{40}\text{In}_{15}$  викликає перехід від напівпровідникового до металевого типу провідності без особливостей, характерних для МП [21]. В той же час кристалічні плівки сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ , які були осаджені на монокристалічні підкладки з  $\text{MgO}$  або  $\text{SrTiO}_3$ , в діапазоні температур  $50 < T < 350$  К мали негативний температурний коефіцієнт електроопору (ТКЕ) і також не проявляли особливостей типових для МП [22].

На рисунку 10 наведені залежності величини електроопору  $R$  плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  від температури відпалу  $T_{\text{відп.}}$  при їх нагріві зі сталою швидкістю  $4,7$  К/хв. З початку відпалу електроопір аморфних плівок сплаву поступово зменшується при збільшенні температури відпалу від кімнатної до  $T_{\text{відп.}} \approx 560$  К. Існування негативного ТКЕ в цьому діапазоні температур може бути наслідком як досить високого питомого електроопору аморфного стану, так і, можливо, певної структурної релаксації аморфного стану в плівках, яка викликана їх відпалом. При подальшому збільшенні  $T_{\text{відп.}}$  спостерігається незначне зростання електроопору, природа якого

поки є нез'ясованою, яке змінюється різким двостадійним падінням величини  $R$ , що починається відповідно при температурах  $T = 580$  та  $630$  К.

Базуючись на результатах дослідження структури плівок, можна вважати, що перший етап різкого зменшення електроопору обумовлений кристалізацією аморфних плівок, а другий — з атомним впорядкуванням в кристалічній фазі із формуванням структури типу  $L2_1$  (див. рис. 6 та 10). Характер температурної залежності електроопору кристалічних впорядкованих по типу  $L2_1$ -плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  області низьких температур ( $120 < T < 380$  К) значно відрізняється від  $R(T)$  залежності для аморфних плівок — збільшення температури викликає значне нелінійне зростання електроопору, при  $T \approx 380$  К спостерігається перехід до практично лінійної температурної залежності  $R(T)$  із меншим позитивним ТКЕ. Варто нагадати, що температура зміни ТКЕ співпадає з температурою Кюрі для кристалічних плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  (див. рис. 9 та 10). Слід зазначити, що характер температурної залежності електроопору масивних та кристалічних плівкових зразків, досліджених в даній роботі, є однаковим, відрізняючись лише величиною

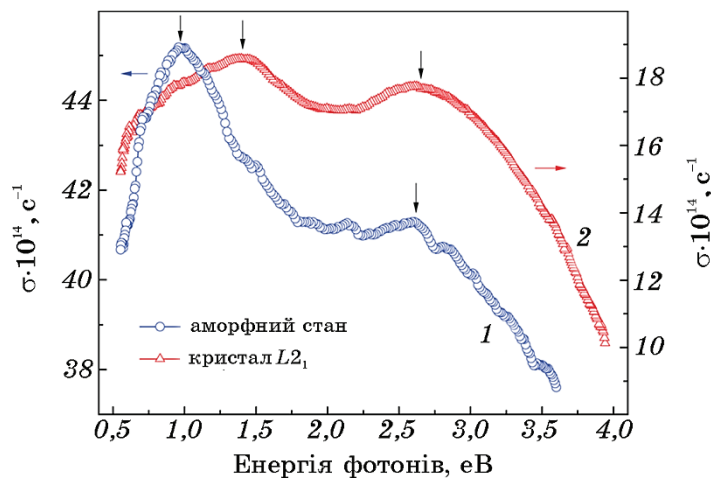


**Рис. 10.** Вплив температури відпалу на питомий електроопір аморфних плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  (1). Температурна залежність питомого електроопору кристалічних впорядкованих по типу  $L2_1$ -плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  (2). Вкладка наводить у збільшеному форматі ділянку залежності  $\rho(T)$  перед кристалізацією плівок.

**Fig. 10.** Effect of the temperature on resistivity of amorphous  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  alloy films (1). 2—the temperature dependence of resistivity for crystalline  $L2_1$  type ordered  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  alloy films. The insert shows an enlarged view part of the  $\rho(T)$  dependence before crystallization.

температури зміни величини ТКЕ (тобто температурами Кюрі). На жаль, нам не вдалося витримати охолодження зразків з постійною швидкістю. Через це температурні залежності  $R(T)$  як для масивного, так і для плівкового зразків, які були одержані при охолодженні зразків, не були наведені.

Відпал як масивних, так і плівкових зразків сплавів  $\text{Ni-Mn-In}$ , який викликав формування в них впорядкованої по типу  $L2_1$ -фази, значно вплинув на їх спектри оптичної провідності (ОП) (див. рис. 5 та 11). Спектр ОП  $L2_1$  впорядкованих масивного  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  та плівкового  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  зразків сплавів характеризуються існуванням двох смуг поглинання, максимума яких розташованих відповідно в області 0,8 і 3,1 еВ, а також в районі 1,4 та 2,6 еВ. Для коректної інтерпретації одержаних експериментальних оптичних даних слід було б залучити результати першопринципних розрахунків як електронної структури, так і оптичних властивостей таких нестехіометричних сплавів  $\text{Ni-Mn-In}$ . За браком таких можна звернутись до результатів, які були одержані нами раніш для стехіометричного сплаву  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$  [18]. Спектр оптичної провідності стехіометричного масивного впорядкованого по типу  $L2_1$ -сплаву  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$  також характеризується двома основними смугами поглинання, максимума яких розташовані в районі 1,5 та 3,0 еВ. Згідно з результатами теоретичних розрахунків смуга поглинання в районі 1,5 еВ обумовлена збудженням електронів з  $10\text{-ї}$  в  $14\text{-у}$  зону в спіновій підсистемі проти намагніченості біля напрямку  $\Gamma\text{-X}$  в зоні Бріллюена, а смуга в



**Рис. 11.** Спектри оптичної провідності аморфних (ліва шкала) та кристалічних (права шкала) плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$ .

**Fig. 11.** Optical conductivity spectra for amorphous (circles, left scale) and crystalline (triangles, right scale)  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  alloy films.

районі 3,0 еВ — переходами електронів з 7-ї в 14-у зону в спіновій підсистемі проти намагніченості в напрямку  $X-W-K$  в зоні Бріллюена [18]. В роботі [23] було проведено теоретичний розрахунок спектрів ОП сплавів  $Ni_3Mn_{1-x}Al_x$  ( $x = 0,00; 0,25; 0,50$  та  $0,75$ ) і показано, що зміна складу сплаву залишає незмінним спектр ОП з двома смугами поглинання, впливаючи лише на незначний їх зсув по енергії. Подібний результат був також одержаний для теоретично обчислених спектрів екваторіального ефекту Керра (ЕЕК) і показано, що зміна складу сплавів  $Ni_8Mn_XIn_Y$  ( $X = 4, 5, 6; Y = 2, 3, 4$ ) викликає зсув по енергії максимумів поглинання, залишаючи практично незмінною саму двосмугову форму спектрів ЕЕК [24]. На підставі цього можна, мабуть, припустити, що і в нашому випадку нестехіометричні масивні та плівкові зразки сплавів  $Ni-Mn-In$  мають подібну до стехіометричного сплаву  $Ni_2MnIn$  природу смуг міжзонного поглинання. Отже на прикладі плівкових зразків можна зробити висновок, що атомний безлад в аморфному стані призводить до зменшення енергетичного інтервалу між станами, відповідальними за формування низькоенергетичної смуги поглинання з 1,4 до 1,0 еВ, в той час як на стани, відповідні за формування високоенергетичної смуги поглинання, практично не впливає. Для металів товщина скін шару  $\delta$  в залежності від довжини хвилі та провідності в оптичному діапазоні складає  $\delta \approx 30-50$  нм, що на порядки менше товщини поверхневого шару зразка, структура якого спотворена механічною полірою. Відпал у високому вакуумі масивного зразка в певній мірі відновлює «кристалічність» поверхні. Отже значна зміна спектрів ОП масивного зразка в результаті його відпалу (див. рис. 4) є наслідком змін в електронній структурі сплаву принаймні в тих енергетичних станах, які є відповідальними за формування смуг поглинання.

Відповідно до результатів дослідження магнітних та транспортних властивостей як аморфних, так і кристалічних впорядкованих плівок сплаву  $Ni_{43}Mn_{32}In_{25}$ , МП в них не було виявлено. Через це встановити вплив власне МП на оптичні властивості і, відповідно особливості електронної структури сплаву  $Ni-Mn-In$ , нам, на жаль, не вдалося.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Незважаючи на номінальну ідентичність складів масивних сплавів, досліджених в даній роботі і літературі, в упорядкованому по типу  $L2_1$ -сплаві  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  МП в діапазоні температур  $78 < T < 1000$  К не було виявлено. Це може свідчити про те, що крім складу, температури та ступеню атомного порядку існують, мабуть, ще додаткові фактори, які обумовлюють існування МП в цьому сплаві.
2. Експериментально досліджено вплив кристалічної структури на



магнітні, транспортні та оптичні властивості плівок і частково масивного сплаву  $\text{Ni-Mn-In}$ .

3. Експериментально встановлено, що атомний безлад в плівках сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  значно змінює температурну залежність ефективною намагніченості в порівнянні з такою для кристалічних впорядкованих по типу  $L2_1$ -плівок. Запропоновано механізм, який може пояснити причину такої відмінності.

4. Температурні залежності електроопору масивного та плівкового впорядкованих по типу  $L2_1$ -зразків якісно подібні, відрізняючись лише точкою зміни характеру ТКЕ на лінійний в температурі Кюрі.

5. Відпал аморфних плівок сплаву  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{32}\text{In}_{25}$  викликає при  $T \geq 580$  К двостадійне зменшення електроопору, яке обумовлене, на нашу думку, відповідно кристалізацією та атомним впорядкуванням в них.

5. Значні зміни оптичних властивостей як масивного, так і плівкового зразків сплавів  $\text{Ni-Mn-In}$  свідчать про суттєві зміни в електронній структурі сплавів, викликаних як відновленням «кристалічності» при переході від двофазної до однофазної структури (масивний сплав), так і переходом «безлад-лад» при кристалізації аморфних плівок і формуванні в них впорядкованої по типу  $L2_1$ -структури.

Автори роботи щиро вдячні С. М. Рябченку за допомогу в дослідженні магнітних властивостей плівкових зразків сплавів  $\text{Ni-Mn-In}$ .

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa, *Appl. Phys. Lett.*, **85**: 4358 (2004).
2. R. Kainuma, K. Ito, W. Ito, R. Y. Umetsu, T. Kanomata, and K. Ishida, *Mater. Sci. Forum*, **635**: 23 (2009).
3. A. P. Kazakov, V. N. Prudnikov, A. B. Granovsky, A. P. Zhukov, J. Gonzalez, I. Dubenko, A. K. Pathak, S. Stadler, and N. Ali, *Appl. Phys. Lett.*, **98**: 131911 (2011).
4. A. K. Pathak, B. R. Gautam, I. Dubenko, M. Khan, S. Stadler, and N. Ali, *J. Appl. Phys.*, **103**: 07F315 (2008).
5. S. Pandey, A. Quetz, I. D. Rodionov, A. Aryal, M. I. Blinov, I. S. Titov, V. N. Prudnikov, A. B. Granovsky, I. Dubenko, S. Stadler, and N. Ali, *J. Appl. Phys.*, **117**: 183905 (2015).
6. C. L. Tan, Y. W. Huang, X. H. Tian, J. X. Jiang, and W. Cai, *Appl. Phys. Lett.*, **100**: 132402 (2012).
7. T. Kanomata, T. Yasuda, S. Sasaki, H. Nishihara, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, K. Ishida, K.-U. Neumann, and K. R. A. Ziebeck, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**: 773 (2009).
8. V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, and J. A. Rodríguez-Velamazán, *Acta Mater.*, **60**: 1937 (2012).
9. A. V. Mashirov, *Metamagnitnostrukturnyy Fazovyy Perekhod v Splavakh*

- Heuslera Semeystva Ni–Mn–In* [Metamagnetostructural Phase Transition in Ni–Mn–In Heusler Alloys] (Thesis of Disser. for Cand. Phys.-Math. Sci.) (Moscow: 2017) (in Russian).
10. A. K. Pathak, M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, and N. Ali, *Appl. Phys. Lett.*, **90**: 262504 (2007).
  11. A. Sokolov, Le Zhang, I. Dubenko, T. Samanta, S. Stadler, and N. Ali, *Appl. Phys. Lett.*, **102**: 072407 (2013).
  12. B. Zhang, X. X. Zhang, S. Y. Yu, J. L. Chen, Z. X. Cao, and G. H. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 012510 (2007).
  13. T. Miyamoto, W. Ito, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, T. Kanomata, and K. Ishida, *Scr. Mater.*, **62**: 151 (2012).
  14. M. Farley, *Rep. Prog. Phys.*, **61**: 755 (1998).
  15. E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, and P. Bruno, *Phys. Rev. B*, **70**: 024427 (2004).
  16. G. Malström, D. J. W. Geldart, and C. Blomberg, *J. Phys. F.: Met. Phys.*, **6**: 233 (1976).
  17. L. D. Khoi, P. Veillet, and I. A. Campbell, *J. Phys. F.: Met. Phys.*, **7**: L237 (1977).
  18. Y. V. Kudryavtsev, Y. P. Lee, and J. Y. Rhee, *Phys. Rev. B*, **69**: 195104 (2004).
  19. J. Dubowik, Y. Kudryavtsev, Y. P. Lee, N. N. Lee, and B. S. Hong, *Molecular Physics Reports*, **40**: 55 (2004).
  20. B. Zhang, X. X. Zhang, S. Y. Yu, J. L. Chen, Z. X. Cao, and G. H. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 012510 (2007).
  21. M. V. Lyange, M. V. Gorshenkov, A. V. Bogach, M. Ohtsuka, H. Miki, T. Takagi, and V. V. Khovaylo, *Solid State Phenom.*, **233–234**: 670 (2015).
  22. A. Sokolov, E. Kirianov, A. Zlenko, A. Quetz, A. Aryal, S. Pandey, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, N. Al-Aqtash, and R. Sabirianov, *AIP Advances*, **6**: 056211 (2016).
  23. L. Mezhoudi and A. Meddour, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **29**: 1665 (2016).
  24. A. Novikov, A. Sokolov, E. A. Gan'shina, A. Quetz, I. S. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, I. S. Titov, I. D. Rodionov, E. Lähderanta, A. Zhukov, A. B. Granovsky, and R. Sabirianov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **432**: 455 (2017).