

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

Физический факультет

На правах рукописи

Новиков Андрей Игоревич

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
Ni-Mn-СОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА
И РАЗБАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
GaMnAs(Sb) И TiO₂:V

Специальность 01.04.11 — физика магнитных явлений

Диссертация
на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Е. А. Ганьшина

Москва, 2016

Содержание

Введение	4
Глава 1. Сплавы Гейслера как магнитные материалы	14
§ 1.1. Сплавы Гейслера	14
§ 1.2. Оптические и магнитооптические свойства сплавов Гейслера	19
§ 1.3. Мартенситный переход в сплавах Гейслера	24
1.3.1. Механизм мартенситного перехода	24
1.3.2. Изменение электронной структуры сплавов Гейслера при мартенситном переходе	29
1.3.3. Магнитные свойства сплавов Гейслера при мартенситном переходе	34
1.3.4. Образование ферромагнитных кластеров при мартенситном переходе	39
§ 1.4. Постановка задачи	41
Глава 2. Магнитные полупроводники	43
§ 2.1. Разбавленные магнитные полупроводники GaMnZ	43
2.1.1. Основные свойства и методы получения	43
2.1.2. Оптические и магнитооптические свойства	46
2.1.3. Постановка задачи	55
§ 2.2. Магнитные полупроводники TiO ₂ :V	55
Глава 3. Магнитооптические эффекты и методика измерений	59
§ 3.1. Феноменология магнитооптических эффектов	59
3.1.1. Магнитооптические эффекты	59
3.1.2. Экваториальный эффект Керра	62
3.1.3. Теоретическое описание магнитооптических свойств гранулированных материалов	65
§ 3.2. Методика измерений	66
3.2.1. Экспериментальная установка	66
3.2.2. Измерения при низких и высоких температурах	68

3.2.3. Источники ошибок	70
Глава 4. Магнитооптические свойства тройных и четверных Ni-Mn-содержащих сплавов Гейслера	72
§ 4.1. Исследуемые образцы	72
§ 4.2. Полные сплавы Гейслера	77
4.2.1. Тонкая плёнка $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$	77
4.2.2. Тонкая плёнка $\text{Ni}_{49,44}\text{Fe}_{18,64}\text{Co}_{4,09}\text{Ga}_{27,83}$	81
4.2.3. Поликристалл $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$	84
§ 4.3. Нестехиометрические сплавы Гейслера	91
4.3.1. Лента $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$	91
4.3.2. Тонкая плёнка $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	94
4.3.3. Монокристаллы $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13,3}\text{Co}_5$	94
4.3.4. Тонкие плёнки $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{34}\text{In}_{12}\text{Si}_2$ и $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{34}\text{In}_{11}\text{Si}_2$	101
§ 4.4. Заключение к главе 4	106
Глава 5. Магнитооптические свойства магнитных полупроводников ..	108
§ 5.1. Разбавленные магнитные полупроводники	
GaMnAs, GaMnSb	108
5.1.1. Исследуемые образцы	108
5.1.2. Серия GaMnAs	109
5.1.3. Серия GaMnSb	114
§ 5.2. Магнитные полупроводники $\text{TiO}_2\text{:V}$	117
§ 5.3. Заключение к главе 5	122
Основные результаты	124
Список сокращений и условных обозначений	127
Список использованной литературы	128

Введение

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Поиск новых многофункциональных магнитных материалов, обладающих уникальными свойствами, является одной из центральных задач физики конденсированного состояния, физики магнитных явлений, материаловедения, и прогресс в этом направлении во многом определяет как развитие электроники, спинтроники, магноники, магнитофотоники, так и многочисленные применения магнитных материалов и магнитных сенсоров в науке и технике. Сплавы Гейслера и разбавленные магнитные полупроводники (РМП) относятся именно к классу многофункциональных магнитных материалов.

Стехиометрические сплавы Гейслера с общей формулой X_2YZ и XYZ , где X и Y обозначают переходные металлы, а Z — элемент основной группы, нестехиометрические соединения и допированные четвертым элементом сплавы Гейслера обладают в зависимости от их состава разнообразными электрическими свойствами (металлы, полупроводники, сверхпроводники и топологические изоляторы), магнитными свойствами, структурными и магнитными фазовыми переходами первого и второго рода, спиновой поляризацией вплоть до 100%, магнитной памятью формы и др. В частности, сравнительно недавно открытые сплавы Гейслера Ni-Mn-In проявляют большое разнообразие магнитных, электрических, оптических и механических свойств. В некоторых из них наблюдается магнито-структурный (мартенситный) переход, т.е. одновременное изменение кристаллической структуры и магнитного состояния, что приводит к возникновению ряда перспективных для применений свойств, таких как гигантский магнитокалорический эффект, большое магнитосопротивление, сильные механические деформации, обменный сдвиг и т.д. [1].

Несмотря на значительные усилия последних лет в исследовании свойств Ni-Mn-содержащих сплавов Гейслера, механизмы, ответственные за мартенситный переход, далеки от полного понимания. Из-за тонкого баланса между электронной, ионной и магнитной энергией в непосредственной близости от мартенситного перехода, свойства этих сплавов очень чувствительны к изменениям их собственных параметров. Имеют значение химический состав, тип кристаллической структуры, тип и объёмная доля дополнительных легирующих элементов, а также внешние параметры (методы и условия изготовления, температура отжига, приложенное магнитного поля, давление, скорости нагрева и охлаждения, последовательность измерений).

Большинство результатов о многофункциональных свойствах Ni-Mn-содержащих сплавах Гейслера получено для объёмных поликристаллических образцов. Однако для многих приложений желательно реализовать те же самые свойства в лентах, микропроводах и тонких плёнках.

Создание разбавленных магнитных полупроводников (РМП) с температурой Кюри выше комнатной может оказать значительное воздействие на развитие современной техники и в первую очередь на развитие спинтроники и магнитофотоники [2]. Такие материалы могут быть использованы как эффективные инжекторы спин-поляризованного тока, и открывают принципиально новые возможности для управления магнитными свойствами электрическим полем или излучением. Однако решение этой задачи связано с преодолением многих трудностей и в первую очередь с достижением так называемого собственного ферромагнетизма, не связанного с образованием ферромагнитных кластеров.

Модельными объектами для исследования РМП являются система (Ga,Mn)As и оксиды TiO_2 , допированные кобальтом или ванадием. Для первой системы детальные исследования выполнены на образцах, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, однако импульсная лазерная абляция является более дешёвым методом по сравнению с молекулярно-лучевой эпитаксией и также позволяет получать образцы с

высокой температурой Кюри. Однако вопрос о собственном ферромагнетизме в образцах $(\text{Ga,Mn})\text{As}$, полученных этим методом при различной концентрации марганца не получил решения. Относительно природы ферромагнетизма в $\text{TiO}_2\text{:V}$ и $\text{TiO}_2\text{:Co}$ также существуют противоположные мнения.

В данной работе для решения указанных выше вопросов используется магнитооптическая спектроскопия. Изучение магнитооптических параметров является эффективным неразрушающим методом для понимания свойств сплавов Гейслера и магнитных полупроводников. Хорошо известно [3], что исследование магнитооптических свойств параметров позволяет получить уникальную информацию об электронной и магнитной структуре, о характере межзонных переходов. Сравнение магнитооптических спектров при изменении состояния или состава образцов позволяет получить сведения об изменениях, произошедших в электронной структуре образцов. Исследование магнитооптических спектров РМП позволяет разделить особенности, связанные с возникновением собственного ферромагнетизма, т. е. выделить спин-зависимые межзонные переходы между валентной зоной и зоной проводимости полупроводниковой матрицы, переходы из примесной зоны марганца, и особенности, связанные с присутствием различных магнитных включений (кластеров MnAs , Mn -атомных кластеров, и т.д).

Таким образом, изучение магнитооптических свойств Ni-Mn -содержащих сплавов Гейслера и разбавленных магнитных полупроводников является актуальной на сегодняшний день задачей, как с практической, так и с фундаментальной точки зрения.

Цель работы

Цель данной работы заключалась в изучении особенностей изменения электронной структуры и магнитных свойств при мартенситном переходе в полных и нестехиометрических Ni-Mn -содержащих сплавах Гейслера, а

также в изучении природы ферромагнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках GaMnAs(Sb), полученных методом лазерной абляции, и полупроводниковых оксидах титана, допированных ванадием ($\text{TiO}_2\text{:V}$).

Задачи исследования

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

1. Изучение магнитооптических свойств Ni-Mn-содержащих сплавов Гейслера различных составов и типов (тонкие плёнки, ленты, моно- и поликристаллы). Сравнительный анализ магнитооптических свойств мартенситной и аустенитной фаз сплавов Гейслера.

2. Изучение магнитооптических свойств серии образцов GaMnAs и GaMnSb, приготовленных методом лазерной абляции, в зависимости от концентрации марганца и температуры осаждения с целью выяснения природы ферромагнетизма и выявления спектральных особенностей ЭЭК, связанных с появлением собственного ферромагнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках.

3. Изучение магнитооптических свойств магнитных полупроводников оксида титана, допированного ванадием ($\text{TiO}_2\text{:V}$) в зависимости от концентрации ванадия и технологических параметров изготовления с целью выяснения природы ферромагнетизма при комнатной температуре.

Положения, выносимые на защиту

1. Магнито-структурный (мартенситный) переход в исследованных Ni-Mn-содержащих сплавах Гейслера не сопровождается существенной перестройкой электронной структуры в области энергий 0,5–4,0 эВ.

2. Характеристики мартенситного перехода (вид и ширина петли температурного гистерезиса, температуры прямого и обратного перехода) в

тройных и четверных нестехиометрических Ni-Mn-содержащих сплавах Гейслера в приповерхностных слоях отличаются от объёмных.

3. Положение и интенсивность пиков в магнитооптических спектрах экваториального эффекта Керра (ЭЭК) для сплавов Гейслера зависят от относительной концентрации и типа $3d$ -металлов. Это доказывает, что наиболее интенсивные пики в магнитооптических спектрах связаны с переходами между $3d$ -уровнями переходных металлов, гибридизированных с s - и p -уровнями.

4. Резонансное усиление магнитооптического отклика при комнатной температуре в области энергий $0,5\text{--}2,0$ эВ для разбавленных магнитных полупроводников GaMnAs(Sb), приготовленных методом лазерной абляции, связано с появлением нанокластеров MnAs(Sb), ответственных за наличие ферромагнетизма при комнатной температуре.

5. Особенности поведения температурных, полевых и спектральных зависимостей ЭЭК в области температур $T < 80$ К, свидетельствуют о собственной природе ферромагнетизма в образцах $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, приготовленных методом лазерной абляции с концентрацией марганца $x \sim 0,13$, при осаждении на подложки при комнатной температуре.

6. Природа ферромагнетизма в диоксидах титана, допированных ванадием и аналогичных образцах, допированных кобальтом, различна.

Научная новизна результатов работы

Все экспериментальные результаты работы были получены впервые. Полученные в диссертационной работе результаты существенно расширяют представление о магнитооптических явлениях в сплавах Гейслера и магнитных полупроводниках. Результаты исследований могут быть использованы для развития технологий получения новых материалов для спинтроники необходимой конфигурации с заданными свойствами.

Достоверность результатов

Достоверность полученных в работе результатов обеспечена обоснованностью использованных экспериментальных методов изучения магнитооптических свойств магнитных материалов, а также анализом физических процессов, определяющих эти свойства. Кроме того, достоверность подтверждается анализом корреляций результатов, полученных для различных образцов, и хорошим согласованием между полученными данными по магнитооптическим свойствам образцов с литературными данными о структурных, магнитных и магнитооптических свойствах.

Практическая значимость

Полученные в настоящей работе результаты позволяют заключить, что исследования магнитооптических свойств являются эффективным неразрушающим методом изучения сплавов Гейслера и магнитных полупроводников. Магнитооптические исследования показали, что изменение технологических параметров изготовления нестехиометрических сплавов Гейслера позволяют сдвигать температуры мартенситного перехода. Результаты настоящей работы являются важными как для понимания фундаментальных свойств исследованных материалов, так и для развития технологий получения магнитных материалов с заданными свойствами.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, 2011, 2014); Международная конференция «Ломоносов» (Москва, 2011, 2012, 2013, 2015); XXII Международная конференция

«НМММ» (Астрахань, 2012); ЕТОРІМ 9 (Марсель, Франция, 2012); ICM'12 (Пусан, Республика Корея, 2012), EMRS Fall Meeting (Варшава, Польша, 2012); PIERS 2012 (Куала-Лумпур, Малайзия, 2012); V Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism" (Владивосток, 2013); 47th Winter School of PNPI RAS on Condensed Matter Physics "FKS-2013" (Зеленогорск, 2013); International Conference "Functional Materials" (Крым, Украина, 2013); DICNMA 2013 (Сан-Себастьян, Испания, 2013); JEMS 2013 (Родос, Греция, 2013); VI Байкальская международная конференция «Магнитные материалы. Новые технологии» (Иркутская область, 2014); DPG Spring Meeting of the Condensed Matter Section (Берлин, Германия, 2015).

Публикации

По результатам работы опубликованы следующие статьи в научных журналах:

1. Novikov A., Gan'shina E., Granovsky A., Zhukov A., Chernenko V. Magneto-optical Spectroscopy of Heusler Alloys: Bulk Samples, Thin Films and Microwires // Solid State Phenomena. — 2012. — Vol. 190. — P. 335–338.
2. Gan'shina E.A., Golik L.L., Kovalev V.I., Kun'kova Z.E., Temiryazeva M.P., Danilov Yu.A., Vikhrova O.V., Zvonkov B.N., Novikov A.I., Vinogradov A.N. Peculiarities in optical and magneto-optical spectra of GaMnSb layers grown by laser ablation // Solid State Phenomena. — 2012. — Vol. 190. — P. 562–565.
3. Orlov A.F., Balagurov L.A., Kulemanov I.V., Petrova E.A., Perov N.S., Gan'shina E.A., Fetisov L.Yu., Semisalova A.S., Novikov A.I., Yashina L.V., Rogalev A., Smekhova A., Lashkul A.V., Lähderanta E. Magnetic and magneto-optical properties of $Ti_{1-x}V_xO_{2-\delta}$ semiconductor oxide films: room-temperature ferromagnetism versus resistivity // SPIN. — 2012. — Vol. 2. — P. 1250011-1–1250011-6.
4. Ганьшина Е.А., Новиков А.И., Зыков Г.С., Меттус Д.Е., Казаков А.П., Kainuma R., Ховайло В.В., Прудников В.Н., Грановский А.Б.

Магнитооптическая спектроскопия мартенситного перехода в сплавах Гейслера $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ // Физика Твёрдого Тела. — 2013. — № 55. — С. 1754–1757.

5. Khovaylo V.V., Omori T., Endo K., Xu X., Kainuma R., Kazakov A.P., Prudnikov V.N., Gan'shina E.A., Novikov A.I., Mikhailovsky Yu.O., Mettus D.E., Granovsky A.B. Magnetotransport Properties of $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ Heusler Alloys // Phys. Rev. B. — 2013. — Vol. 87. — P. 174410.

6. Новиков А.И., Дубенко И.С., Грунин А.И., Гойхман А.Ю., Ершов П.А., Родионова В.В., Ганьшина Е.А., Жуков А., Жукова В., Грановский А.Б. Магнитные и магнитооптические свойства пленок сплавов Гейслера Ni-Mn-In, полученных методом импульсного лазерного осаждения // Материаловедение. — 2013. — № 7. — С. 11–15.

7. Yildirim O., Butterling M., Cornelius S., Mikhailovskiy Yu., Novikov A., Semisalova A., Orlov A., Gan'shina E., Perov N., Anwand W., Wagner A., Potzger K., Granovsky A., Smekhova A. Ferromagnetism and Structural Defects in V-doped titanium dioxide // Phys Stat. Sol. (c) . — 2014. — Vol. 11. — P. 1106–1109.

8. Gan'shina E.A., Golik L.L., Kun'kova Z.E., Kovalev V. I., Markin Y.V., Novikov A.I., Zykov G.S., Danilov Y.A., Kudrin A.V., Vikhrova O.V., Zvonkov B.N. Magneto-Optical Evidence for Intrinsic Ferromagnetism in (Ga,Mn)As Layers Grown by Pulsed Laser Deposition // Solid State Phenomena. — 2015. — Vol. 233. — P. 101–104.

9. Novikov A.I., Gan'shina E.A., Gonzalez-Legarreta L., Prida V.M., Hernando B., Granovsky A.B. Magnetic and Magneto-Optical Research of $\text{Ni}_{43.7}\text{Mn}_{43.6}\text{In}_{12.7}$ Alloy Ribbons // Solid State Phenomena. — 2015. — Vol. 233. — P. 200–204.

10. Gan'shina E., Novikov A., Chernenko V., Barandiaran J., Cesari E., Rodionov I., Titov I., Prudnikov V., Granovsky A. Magneto-Optical Study of Martensitic Transition in $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}\text{Co}_5$ (at. %) Single Crystals // Solid State Phenomena. — 2015. — Vol. 233–234. — P. 225–229.

Личный вклад автора

Автором лично получена основная часть экспериментальных результатов: измерены, описаны и проанализированы спектральные, температурные и полевые зависимости экваториального эффекта Керра для изучаемых образцов.

Объём и структура работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и списка использованной литературы. В работе содержится 144 страницы машинописного текста, включая 69 рисунков, 2 таблицы, 152 библиографические ссылки.

Краткое содержание работы

Во *введении* обоснована актуальность работы и сформулирована её цель; указана научная новизна и практическая ценность работы; представлена степень апробации работы, объём и структура диссертации.

В *первой главе* представлен обзор литературы, посвящённой полным и нестехиометрическим Ni-Mn-содержащим сплавам Гейслера. Изложены основные результаты экспериментальных и теоретических работ, касающихся оптических и магнитооптических свойств сплавов Гейслера, описания механизмов мартенситного перехода в сплавах Гейслера, особенностей изменения электронной структуры и магнитных свойств сплавов при мартенситном переходе. Рассмотрено несколько механизмов мартенситного перехода в сплавах Гейслера.

Во *второй главе* представлен обзор литературы о магнитных полупроводниках GaMnZ и TiO₂:V. Описаны методы получения и особенности строения магнитных полупроводников, в том числе особенности

природы ферромагнетизма в этих материалах. Рассмотрены различные точки зрения на электронную структуру, приведены результаты оптических и магнитооптических исследований.

В *третьей главе* приведена феноменология магнитооптических эффектов, в т.ч. экваториального эффекта Керра (ЭЭК). Описаны теоретические модели для расчёта ЭЭК в неоднородных структурах; описана методика эксперимента и установка, позволяющая измерять экваториальный эффект Керра; проведён анализ ошибок эксперимента.

В заключении сформулированы *основные результаты* диссертационной работы.

Глава 1

Сплавы Гейслера как магнитные материалы

§ 1.1. Сплавы Гейслера

Полуметаллические ферромагнетики (ПМФ) — это ферромагнитные материалы, обладающие возможностью полной спиновой поляризации на уровне Ферми E_F . Они являются металлическими для одного направления спина, и в то же время обладают полупроводниковыми свойствами для противоположного направления спина.

Первые сплавы Гейслера были получены в 1903 году [4],[5]. Сплавы Гейслера бывают полными (истинными) и половинными [6], [7]. Половинные сплавы имеют состав XYZ , где X и Y являются переходными металлами, а Z — полупроводником или неферромагнитным металлом. На рис. 1.1 в таблице Менделеева отмечены элементы, из которых могут состоять сплавы Гейслера. Концентрации компонентов половинных сплавов Гейслера соотносятся как 1:1:1, а их структура представляет собой три взаимопроникающие ГЦК-подрешётки (рис. 1.2).

Состав полных сплавов Гейслера определяется формулой X_2YZ , а концентрации их компонентов соотносятся как 2:1:1. Кристаллическая решётка состоит из четырёх взаимопроникающих ГЦК-подрешёток (рис. 1.2). Первыми сплавами Гейслера были CuMnSb , Cu_2MnAl и Cu_2MnSn [4],[5], см. рис. 1.1. Они обратили на себя внимание, потому что проявляли ферромагнитные свойства, будучи изготовленными из неферромагнитных элементов. На момент возникновения сплавов подобное различие свойств сплавов и их компонентов казалось удивительным. Первые сплавы Гейслера содержали марганец, который играет значительную роль в материалах этого класса.

Согласно теоретическим расчётам (например [8]), в сплавах Гейслера должна проявляться полная спиновая поляризация на уровне Ферми. На рис.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sb	Bh	Hs	Mt									

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Рис. 1.1. Составляющие сплавов Гейслера: — атомы X; — атомы Y; — атомы Z.

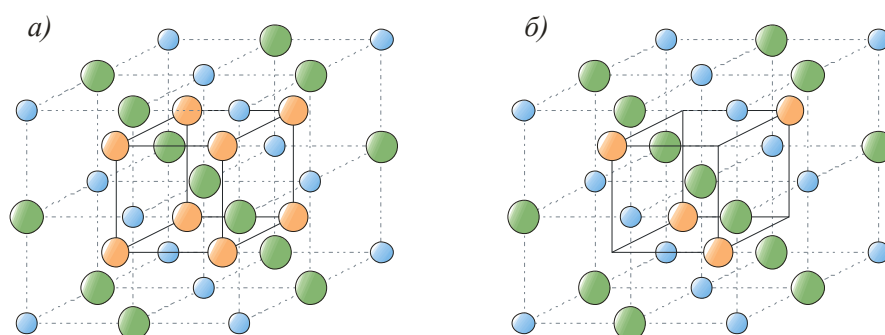


Рис. 1.2. Кристаллическая решётка полного (а) и половинного (б) сплавов Гейслера; ● — атомы X; ● — атомы Y; ● — атомы Z.

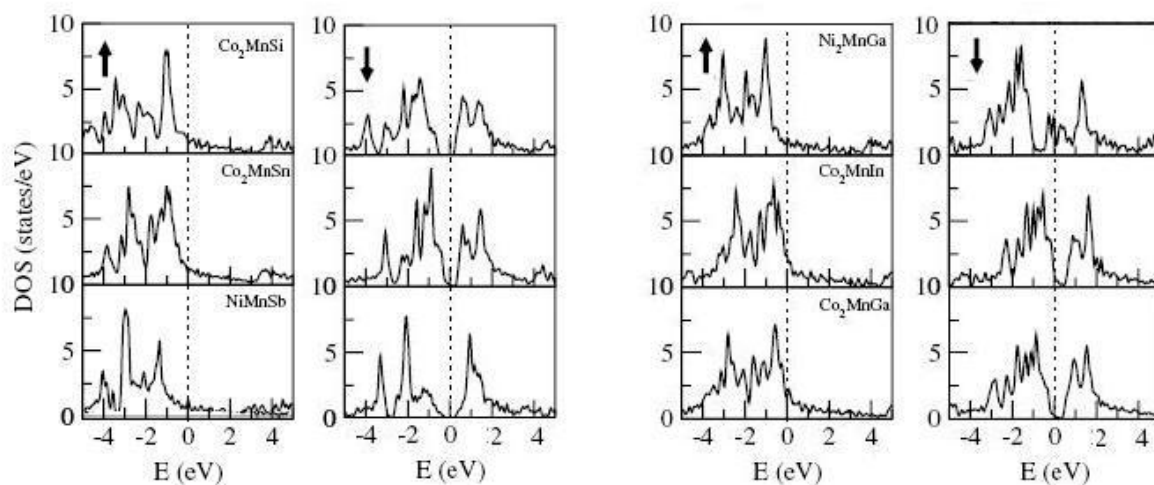


Рис. 1.3. Теоретически рассчитанные плотности состояний (DOS) вблизи уровня Ферми для разных направлений спина в некоторых сплавах Гейслера [8].

1.3 показаны плотности состояний (DOS) около уровня Ферми, рассчитанные в работе [8] для некоторых сплавов Гейслера различного состава (в т.ч. Ni_2MnGa) при разных направлениях спина. Здесь и далее используются обозначения *спин «вверх»*, когда спин направлен параллельно магнитному полю, и *спин «вниз»* в противном случае.

Тот факт, что температура Кюри у многих сплавов Гейслера выше комнатной, делает их подходящими для использования в спинтронных устройствах в качестве инжекторов спин-поляризованного тока. Так например, для Ni_2MnGa $T_C = 370\text{ K}$ [9], для Ni_2MnIn $T_C = 314\text{ K}$ или 320 K [10].

Помимо этого, для эффективной работы спинтронных устройств важно хорошее совпадение решётки спин-инжекторного слоя с решёткой полупроводникового слоя, а также соответствие между их зонными структурами. Многие сплавы Гейслера отвечают и этому требованию. В частности, упорядоченный массивный образец сплава Ni_2MnIn имеет кубическую кристаллическую структуру типа $L2_1$ с постоянной решетки $6,069\text{ \AA}$ или $6,073\text{ \AA}$. Близкое значение ($6,058\text{ \AA}$) имеет постоянная решётки полупроводникового арсенида индия $InAs$ [10]. Аналогичное соответствие наблюдается между Co_2 -содержащими сплавами Гейслера и оксидом магния MgO [11]. Таким образом, Ni_2MnIn можно использовать в паре с $InAs$, а Co_2XY в паре с MgO для создания спинтронных устройств.

Но эксперименты показывают различие свойств массивных образцов и тонких плёнок, которые представляют гораздо больший практический интерес. Так, при использовании тонких плёнок сплавов Гейслера в качестве электродов на полупроводниковых материалах спиновая поляризация инжектированных носителей заряда обычно оказывается далеко не полной [12].

В 1983 году де Гроот установил, что сплав $NiMnSb$ имеет уникальную зонную структуру, будучи изолятором в подзоне со спином «вниз», но металлическими в подзоне со спином «вверх» [13]. У этого сплава было

предсказано существование энергетической щели шириной 0,5 эВ в районе уровня Ферми для электронов со спином «вниз». Кюблер отметил аналогичную зонную структуру в полных сплавах Co_2MnZ [14]. При этом энергетическая щель для электронов с отрицательным направлением спина или 100%-ная спиновая поляризация на уровне Ферми экспериментально наблюдалась лишь на объёмных образцах, тогда как на тонких плёнках была обнаружена лишь 50%-ная поляризация [15].

Предположительно, такое расхождение связано с плохими электрическими и магнитными свойствами интерфейса. Действительно, полная спиновая поляризация на уровне Ферми была теоретически предсказана лишь в том случае, когда структура сплава является идеально упорядоченной и соответствующей типу $L2_1$. На примере нескольких сплавов (таких как Cu_2NiZn и Rh_2MnZ , $Z = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) было показано исчезновение щели в плотности состояний для подзон со спином «вниз», если сплав находится в неупорядоченном состоянии [16].

При изучении магнитных свойств тонких плёнок сплава Co_2MnZ (где $Z = \text{Sn}, \text{Si}, \text{Ge}$) было выявлено, что намагниченность насыщения сильно снижается по сравнению со значением для объёмного образца, а также зависит от толщины плёнки и материала подложки [17]. Многие плёнки перестают быть ферромагнитными при толщине менее 15 Å. Из этого следует, что несколько монослоёв на интерфейсе образцов неферромагнитны. Такое возможно из-за посторонних вкраплений или дислокаций.

Природа ферромагнетизма и влияние атомного разупорядочения на электронную структуру и физические свойства сплавов Гейслера ещё не изучены в полной мере и представляют собой сложную задачу. Известно, что холодная обработка, а также атомное разупорядочение или композиционное отклонение от стехиометрии изменяют магнитные свойства сплавов Гейслера [18].

Магнитные сплавы Гейслера обычно содержат редкоземельные элементы или марганец. К таким сплавам относятся, например, GdNiSn , NiMnSb , YbPtBi или PtMnBi [1]. Магнитный момент никеля близок к нулю. Магнетизм в половинных сплавах Гейслера возникает из-за атомов марганца или редкоземельных элементов (т.е. атомов Y в составе сплава, см. рис. 1.1) [19].

Поскольку атомы марганца в упорядоченном сплаве Гейслера отделены друг от друга неферромагнитными атомами Z , они связаны между собой с помощью РККИ-взаимодействия через электроны проводимости. Таким образом, любое изменение химического или атомного порядка может влиять на величину этого взаимодействия и, следовательно, на магнитные свойства сплава. Было показано (см. [18],[20]), что намагниченность насыщения, а также температура Кюри T_C могут быть понижены примерно на 30%, если плотность дислокаций достигает значения около 10^{13} см^{-2} . В то же время, было установлено, что значительные структурные разупорядочения, полученные в неферромагнитных аморфных плёнках Cu_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{In}, \text{Sn}$) приводят к образованию спинового стекла [21]. Исследования в работе [22] показали, что атомное разупорядочение в сплавах Fe_2TiSn вызывает появление слабого ферромагнетизма при неферромагнитном упорядоченном состоянии.

В работе [6] исследовались образцы сплава Ni_2MnIn с кристаллической структурой типов $L2_1$ и $B2$. Решётка типа $B2$ отличается от $L2_1$ (см. рис. 1.2) тем, что атомы X (в данном случае никель) находятся на своих местах, в то время как атомы Y и Z (т.е. Mn и In) не чередуются, а случайным образом перемешаны между собой. Было показано, что структурные преобразования « $L2_1 \rightarrow B2$ » и « $B2 \rightarrow$ аморфное состояние» приводят сначала к уменьшению, а затем к исчезновению ферромагнитного порядка. Кроме того, изменения в электронно-энергетической структуре сплава вблизи уровня Ферми, вызванные атомным разупорядочением, ухудшают соответствие структуры сплава Ni_2MnIn структуре полупроводникового слоя InAs . Оба эти фактора

мешают использованию Ni_2MnIn в качестве спин-инжектора. Также было показано, что отжиг аморфных плёнок при температуре 750 K в течение 2 ч восстанавливает кристаллическую структуру типа $B2$ и ферромагнитный порядок.

§ 1.2. Оптические и магнитооптические свойства сплавов Гейслера

Наблюдаемые в сплавах Гейслера магнитооптические эффекты проявляют некоторые важные особенности. Так, открытие гигантского Керровского вращения для половинного сплава Гейслера PtMnSb ($> 2^\circ$ при комнатной температуре и 50 при $T = 80\text{ K}$) делает возможным его применение для магнитооптической записи [23]. С тех пор наблюдается большой интерес к исследованию магнитооптических свойств этого класса соединений (например, [8], [6], [24]).

Фриманом и др. в работе [8] было дано теоретическое описание оптических и магнитооптических свойств некоторых сплавов Гейслера: Co_2MnGe , Co_2MnSi , Co_2MnSn , Co_2MnGa , Co_2MnIn , NiMnSb и Ni_2MnGa . Во всех этих соединениях атомы марганца являются источником большого магнитного момента, и их электроны сильно гибридизированы с d -электронами других переходных металлов.

На основе расчёта из первых принципов электронной структуры этих соединений, авторы рассчитали положения пиков в спектре оптической проводимости, связанные с соответствующими переходами между занятыми и незанятыми состояниями. Учитывались межзонный и внутризонный (друдовский) вклады в изменения оптических параметров. Внутризонный вклад имеет большое значение для малых частот и становится незначительным для энергий больше $1,5\text{ эВ}$.

Показано, что оптические переходы в основном происходят в зонах со спином «вниз», где больше свободных состояний, доступных для переходов. На рис. 1.4 приведена зонная структура для спина «вниз» в сплаве Co_2MnSi . Стрелками выделены возможные переходы с энергиями, соответствующими энергиям основных максимумов в спектрах оптической проводимости. Главным образом это переходы между d -состояниями кобальта и гибридизированными состояниями « d кобальта — d марганца — p кремния».

Аналогичные расчёты были проведены также для сплава Ni_2MnIn . Результаты расчёта оптической проводимости с хорошей точностью описывают экспериментальные данные для этого сплава [6].

Также в работе [8] на основе полученной зонной структуры были рассчитаны спектральные зависимости полярного эффекта Керра (ПЭК). Они приведены на рис. 1.5. Несмотря на подобную структуру сплавов, спектры существенно различаются между собой. Для Co -содержащих сплавов в области энергий 0,5 — 1,5 эВ виден характерный пик. В случаях, когда сплав содержит элемент III группы (Ga, In), этот пик больше по величине и сдвинут в область меньших энергий (0,5 эВ). Если же содержится элемент IV группы (Si, Sn), то величина пика меньше и расположен он при энергии ~ 1 эВ. Вид спектров ПЭК также существенно трансформируется при замене Co на Ni .

Спектральные зависимости экваториального эффекта Керра (ЭЭК) для некоторых образцов Ni_2MnIn , представленные в работе [6] (рис. 1.6), обнаруживают пики при значениях энергии падающего света $E = 1,7$ эВ и $E = 3$ эВ. При этом пики наблюдаются только для объёмного образца и плёнок, изготовленных при высоких температурах ($T_s = 660$ и 730 K), а также для плёнки, изготовленной при $T_s = 150$ K, но впоследствии отожжённой при 750 K. Все эти образцы имеют кристаллическую структуру с типом решётки $L2_1$ или $B2$.

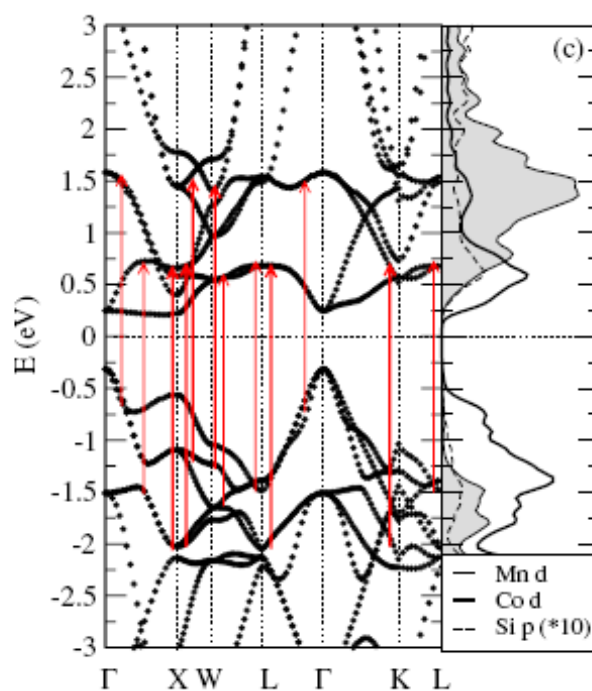


Рис. 1.4. Теоретически рассчитанные плотности состояний в d -состояниях кобальта и марганца и в p -состояниях кремния (справа) и зонная структура для спина «вниз» (слева) в сплаве Co_2MnSi [8].

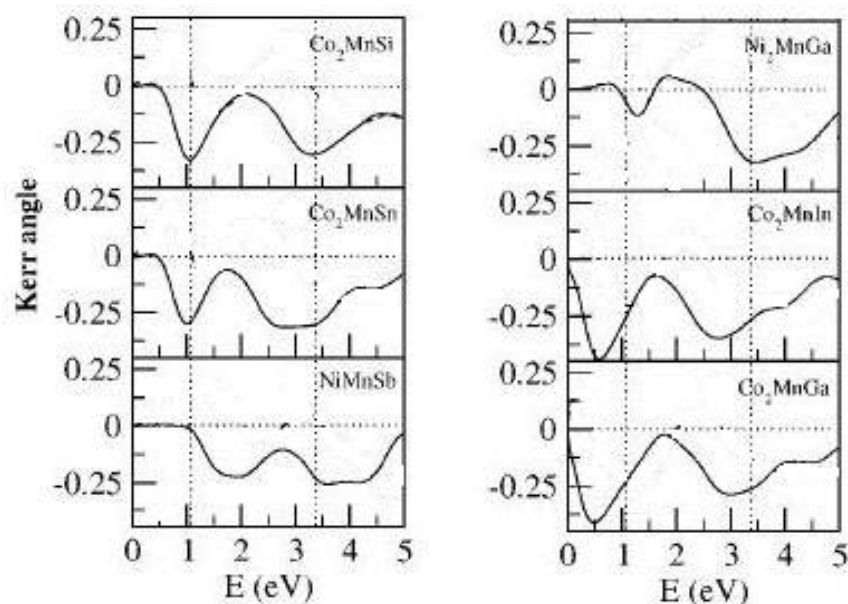


Рис. 1.5. Теоретически рассчитанные величины ПЭК (*Kerr angle*) в некоторых сплавах Гейслера [8].

Первый пик авторы объясняют переходами ($10 \rightarrow 14$) и ($14 \rightarrow 18$) для спина «вниз», где цифрами обозначены номера зон по классификации Кубо и др. (см. [25]). В 10 и 14 зонах содержатся в основном $3d$ -электроны никеля, а также небольшое количество s - и p -электронов. В 18 зоне — $3d$ -электроны марганца и $3d$ -электроны никеля. Пик в области 3 эВ определяется в первую очередь переходами ($10 \rightarrow 18$) для спина «вниз». Зоны со спином «вверх» вносят незначительный вклад в оптические переходы в измеряемом диапазоне энергий.

В работе [24] приведены измерения магнитооптических спектров для объёмных образцов сплава Ni_2MnGa в аустенитной фазе (рис. 1.7а). Измерения проводились при различных углах падения света ($\varphi = 66^\circ, 75^\circ$). По результатам магнитооптических и оптических измерений были рассчитаны действительная и мнимая части недиагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости (рис. 1.7б).

На спектрах ЭЭК и мнимой части ε_2' наблюдаются характерные максимумы в районе 1,75 и 2,7 эВ. По мнению авторов, их наличие обусловлено оптическими переходами ($13, 14 \rightarrow 15$) для спина «вниз» и переходами ($13, 14 \rightarrow 19$), ($18, 19 \rightarrow 20$) для спина «вверх» (номера зон по Кубо, [25]).

Приведенные результаты показывают, что магнитооптические спектры, чувствительны к изменениям состава сплавов Гейслера. Кроме того, слабо изученными остаются магнитооптические свойства мартенситной фазы (см. § 1.3), различия магнитооптических спектров полных и половинных сплавов Гейслера, а также сплавов разного типа.

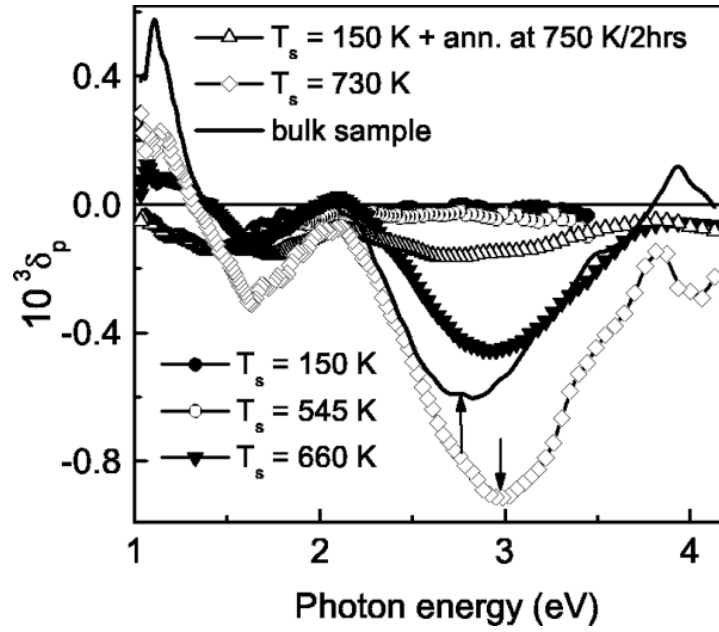


Рис. 1.6. Спектральные зависимости ЭЭК δ_p для объёмного образца (*bulk sample*) и тонких плёнок Ni_2MnIn [6]. T_s — температуры, при которых изготавливались плёнки.

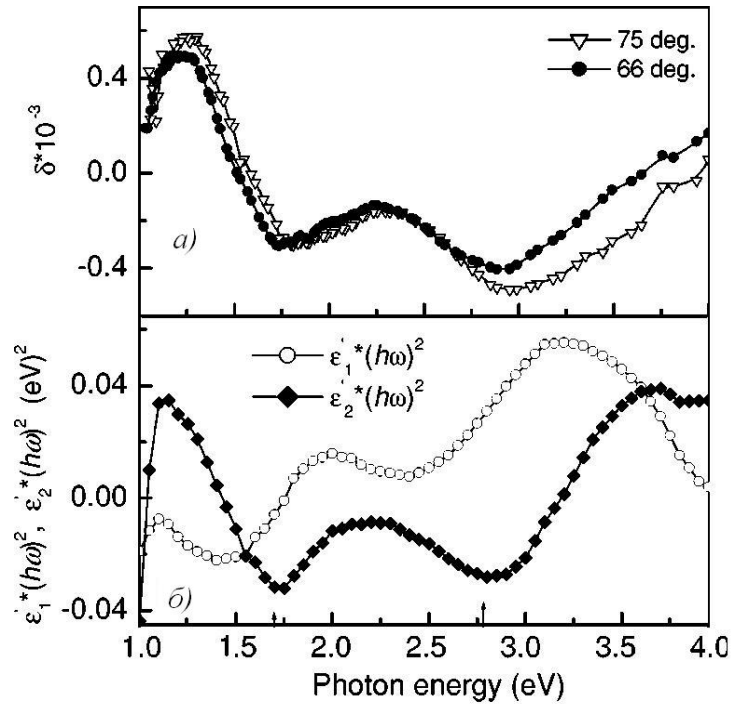


Рис. 1.7. Спектральные зависимости ЭЭК δ (a), а также действительной и мнимой частей недиагональной компоненты тензора диэлектрической проницаемости ϵ_1' , ϵ_2' (б) объёмных образцов Ni_2MnGa в аустенитной фазе [24].

§ 1.3. Мартенситный переход в сплавах Гейслера

1.3.1. Механизм мартенситного перехода

Интересным свойством некоторых металлических сплавов является их способность претерпевать обратимые мартенситные переходы, в ходе которых вместо слабо анизотропной кубической структуры образуется мартенситная структура с сильной анизотропией.

Мартенситный переход представляет собой фазовый переход первого рода в твёрдых телах, бездиффузный, сопровождающийся смещением атомов и обусловленный энергией деформации, возникающей при сдвиге. При мартенситном переходе не происходит дальнего движения атомов. Во время фазового перехода они перемещаются на расстояния, меньше межатомных расстояний [26].

Исторически первые исследования мартенситных переходов были предприняты А. Мартенсом в конце XIX века в сталях. Название «мартенсит» было использовано для описания микроструктуры, найденной в закалённых сталях. Гамма-фаза железа в стали при температуре, выше критической, была названа аустенитом, в честь У. Робертс-Остена.

Однако мартенситный переход может происходить не только в сталях, но и в различных типах материалов, например, в сплавах цветных металлов, керамике, полимерах, минералах и т. д. В данной работе будет рассматриваться мартенситный переход в сплавах Гейслера.

При формировании мартенситной фазы из исходной фазы (аустенита), различные участки материала преобразуются с высокой скоростью, так что превращение происходит в основном за счёт зародышеобразования и роста новой фазы. При зародышеобразовании новая фаза развивается в аустените, между аустенитом и мартенситом образуется интерфейс. [27].

Наиболее просто и наглядно образование мартенсита можно описать схемой Бейна (рис. 1.8) [26]. На рисунке показана простая деформация Бейна,

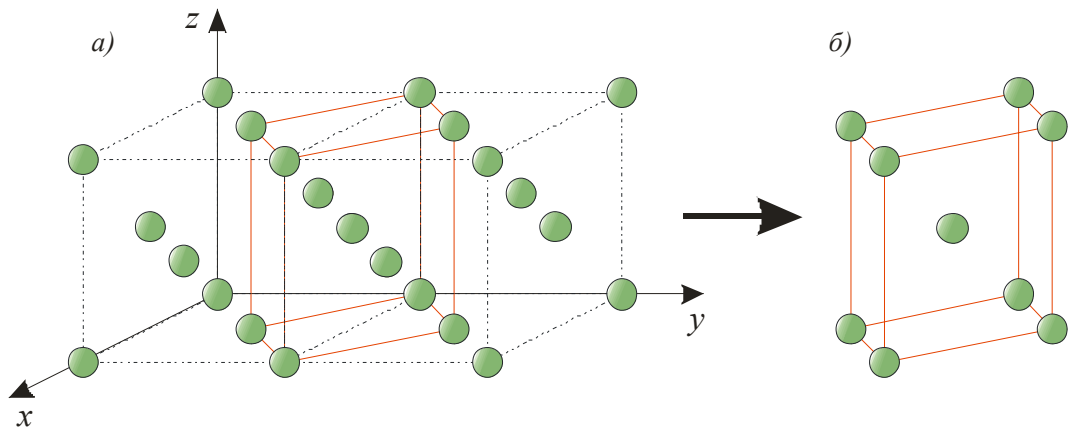


Рис. 1.8. Схема Бейна. Сдвоенная ГЦК решётка аустенита (а) и ОЦТ решётка мартенсита (б).

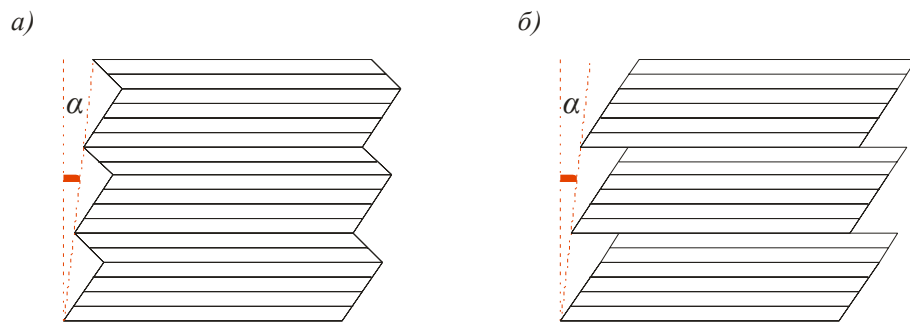


Рис. 1.9. Сдвиг с углом α , происходящий путём двойникования (а) и скольжения (б).

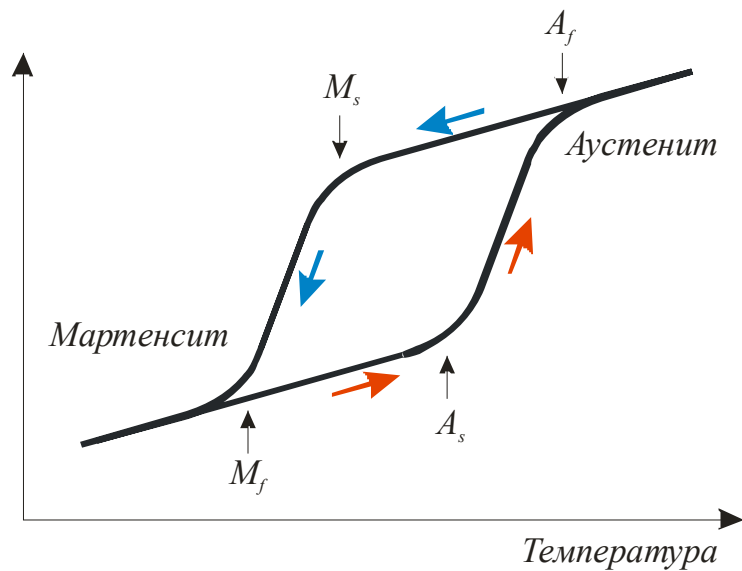


Рис. 1.10. Температурная зависимость физических свойств при прямом мартенситном переходе (охлаждение) и обратном переходе (нагревание). Стрелками указаны направления нагревания и охлаждения.

при которой ГЦК решётка превращается в ОЦК (или ОЦТ) решётку. При этом происходит сокращение решётки на 20% вдоль направления z и расширение на 12% вдоль x - и y -направлений. Искажение решётки происходит путём сдвига и вызывает появление мартенситной структуры с различными ориентациями, известное как двойникование. На рис. 1.9 представлен неоднородный сдвиг с углом α , происходящий путём двойникования (*а*) и скольжения (*б*), соответственно.

Характерной особенностью мартенситного перехода является температурный гистерезис для многих физических величин: намагниченности, магнитооптических откликов, электропроводности, напряжений и т.д. Температурная зависимость этих параметров схематично представлена на рис. 1.10. В случае охлаждения образование мартенсита начинается при температуре M_s и заканчивается при M_f . А в случае нагревания образование аустенита начинается и заканчивается при температурах A_s и A_f соответственно.

В общем случае изменение свободной энергии Гиббса при мартенситном переходе определяется соотношением:

$$\Delta G = \Delta G_C + \Delta G_{NC},$$

где ΔG_C и ΔG_{NC} — изменения химической свободной энергии и нехимической свободной энергии, соответственно. Последняя состоит из энергии упругих деформаций и поверхностной энергии [27].

В случае двойникования большая часть энергии деформации и энергии интерфейса сохраняется при переходе. В этом случае ΔG_{NC} преобладает и даёт положительный вклад в свободную энергию.

На рис. 1.11 показана температурная зависимость свободной энергии Гиббса при мартенситном переходе. T_0 — температура равновесия, при которой химические свободные энергии мартенсита и аустенита равны. При $T > T_0$ аустенит является термодинамически стабильным по отношению к мартенситу, а при $T < T_0$, более стабильным является мартенсит. В области

прямого мартенситного перехода, $\Delta G < 0$, а в области обратного $\Delta G > 0$. Разность свободных энергий аустенита и мартенсита при температуре M_s обозначена ΔG_{M_s} . При температуре ниже T_0 свободная энергия Гиббса мартенситной фазы меньше, чем аустенитной [26], [27].

Кроме того, мартенситные переходы сопровождаются эффектом памяти формы. Этот эффект, заключается в следующем: образец, деформированный в низкотемпературной мартенситной фазе, возвращается к своей первоначальной форме при нагревании. Восстановление первоначальной формы связано с обратимым преобразованием деформированной мартенситной фазы в аустенитную [28].

Мартенситная фаза имеет большую магнитно-кристаллическую анизотропию, и с приложением поля структура может быть сильно повреждена, и может произойти раздвойникование. Эти изменения могут привести к изменению формы образца (см. рис. 1.12). При понижении температуры до M_f происходит мартенситный переход. Затем при приложении магнитного поля к мартенситной структуре, магнитные моменты вращаются вместе со структурой для выравнивания в легкоосном направлении. В результате длина образца возрастает от l до l' . При нагревании деформированного образца до температуры выше A_f форма восстанавливается путём обратного мартенситного перехода [29], [30].

В работах [31],[32] отмечается, что особенности электронной структуры сплавов Гейслера играют важную роль при мартенситном переходе. Такой механизм может быть связан с эффектом Яна — Теллера [32]. Согласно этой точке зрения, мартенситный переход должен сопровождаться значительными изменениями в плотности состояний на уровне Ферми (E_F). Несмотря на многочисленные расчёты, подтверждающие этот сценарий (см. п. 1.3.2), нет экспериментальных доказательств увеличения плотности состояний на уровне Ферми для мартенситной фазы многих Ni-содержащих сплавов Гейслера.

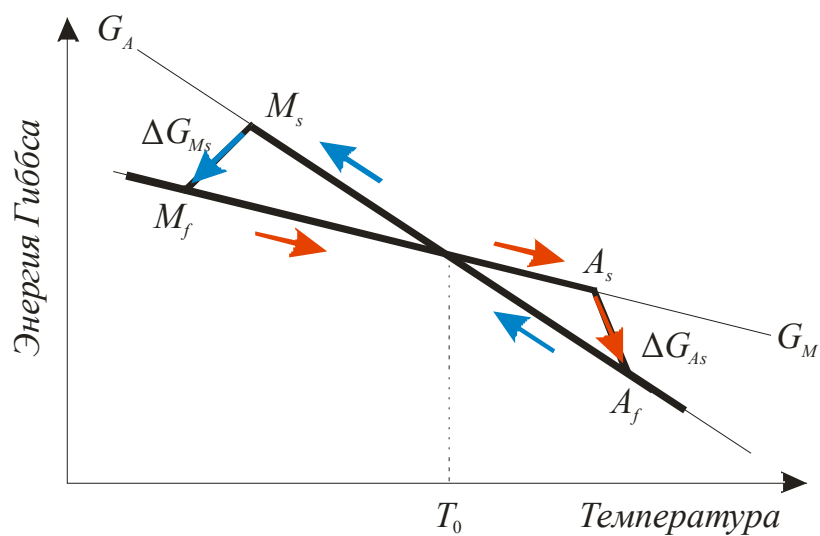


Рис. 1.11. Изменение свободной энергии Гиббса в мартенситной (G_M) и аустенитной (G_A) фазах.

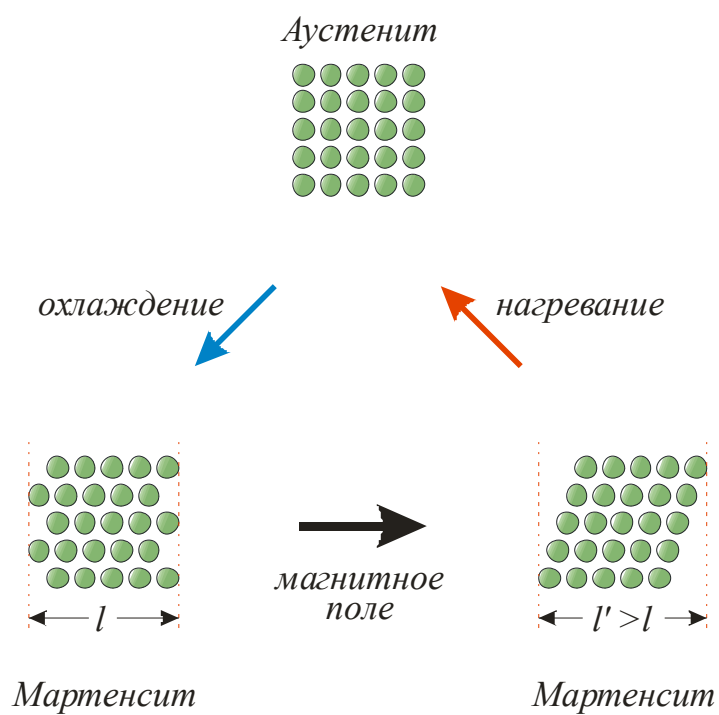


Рис. 1.12. Эффект памяти формы.

Другим возможным механизмом мартенситного перехода является появление новой колебательной моды в кристалле [33]. Этот механизм хорошо известен в неферромагнитных сплавах Гейслера (например, Cu-Zn-Al). Но, как правило, новая мода колебаний возникает при достаточно низких температурах [33]. Следовательно, этот подход не может непосредственно объяснить мартенситный переход при относительности высокой температуре в магнитных сплавах Гейслера.

Третьим возможным механизмом мартенситного перехода является разница между магнитной энергией в аустенитной и мартенситной фазах. В работе [34] приведены расчёты обменных констант для ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействий в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ (см. п. 1.3.3).

Все описанные механизмы могут быть взаимосвязаны. Тем не менее, остаётся открытым вопрос о главной движущей силе мартенситного перехода в магнитных сплавах Гейслера.

1.3.2. Изменение электронной структуры сплавов Гейслера при мартенситном переходе

В работе [35] была рассчитана электронная структура для тройных сплавов Ni-Mn-In. На рис. 1.13а и 1.13б изображены плотности состояний для кубической аустенитной фазы сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$ при $x = 0$ и $x = 0,25$ соответственно. Плотности состояний рассчитаны для спина «вверх» (*majority*) и спина «вниз» (*minority*).

3d-состояния марганца для спина «вверх» расположены в основном ниже уровня Ферми, в то время как состояния для спина «вниз» — выше уровня Ферми. Это распределение делает марганец ответственным за намагниченность. Вклад марганца в плотность состояний на уровне Ферми сравнительно невелик.

3d-состояния никеля имеют примерно одинаковое распределение по спинам «вверх» и «вниз», в результате чего вносят весьма небольшой вклад

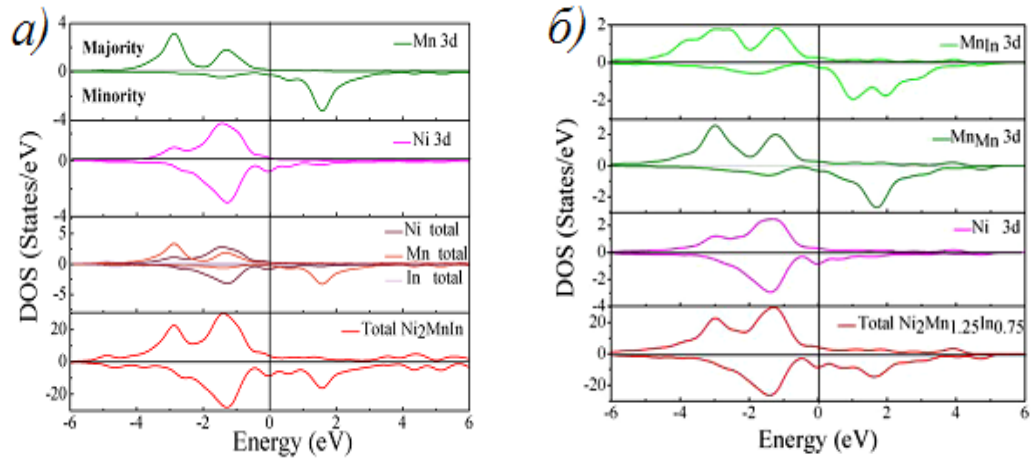


Рис. 1.13. Теоретически рассчитанные плотности состояний (DOS) для аустенитной фазы сплавов $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ при $x = 0$ (а) и $x = 0,25$ (б). Плотности состояний рассчитаны для спина «вверх» (*majority*) и спина «вниз» (*minority*). Уровню Ферми соответствует $E = 0$ эВ [35].

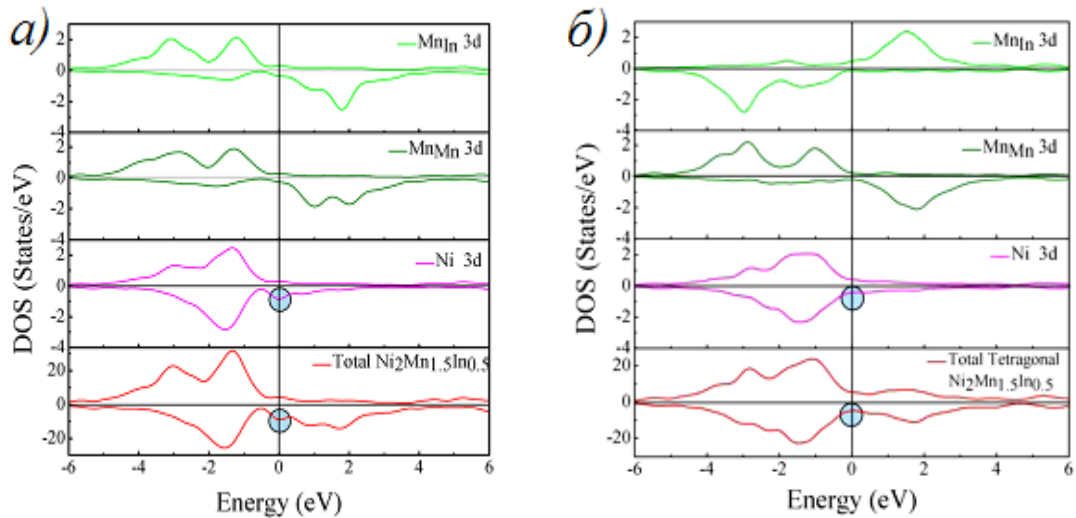


Рис. 1.14. Теоретически рассчитанные плотности состояний (DOS) для аустенитной фазы сплава $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ при $x = 0,5$ в аустенитной (а) и мартенситной (б) фазах. Плотности состояний рассчитаны для спина «вверх» и спина «вниз». Уровню Ферми соответствует $E = 0$ эВ [35].

в намагниченность. Но они обеспечивают основной вклад в плотность состояний на уровне Ферми (в частности, для состояний со спином «вниз»). Кроме того, для кубических фаз при $x = 0$ и $x = 0,25$ наблюдается пик для спина «вниз» в непосредственной близости от уровня Ферми.

С целью выявления взаимосвязи между изменением электронной структуры и мартенситным переходом, в работе [35] были рассчитаны плотности состояний для кубической аустенитной и тетрагональной мартенситной фаз. На рис. 1.14 показаны результаты расчётов для сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$ при $x = 0,5$. Плотность состояний со спином «вверх» для мартенсита сходна с плотностью состояний для аустенита. Для состояний со спином «вниз» видно незначительное изменение вблизи уровня Ферми (исчезает маленький пик). Это связано с $3d$ -состояниями никеля со спином «вниз».

Исходя из рис. 1.13б, можно отметить, что в мартенситной фазе магнитный момент избыточного марганца на месте индия (Mn_{In}) антипараллелен по отношению к магнитному моменту марганца (Mn_{Mn}). В аустенитной фазе (рис. 1.13а) эти магнитные моменты были параллельными. Кроме того, занятые $3d$ -состояния Mn_{In} расположены при меньшей энергии по отношению к $3d$ -состояниям никеля для спина «вниз». Затем, гибридизация между $3d$ -состояниями Mn_{In} и никеля для спина «вниз» вызывает энергетический сдвиг $3d$ -зон никеля по отношению к уровню Ферми и исчезновению пика плотности состояний со спином «вниз» на уровне Ферми и делает тетрагональную структуру более стабильной, чем кубическая. По этой причине мартенситная фаза остаётся стабильной только в сплавах Ni-Mn-In, имеющих большое количество избыточных атомов марганца.

В работе [34] были рассчитаны плотности состояний для четверного сплава Гейслера $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$. На рис. 1.15а и 1.15б приведены результаты этих расчётов для аустенитной ($c/a = 1$) и мартенситной фаз ($c/a = 1,22$)

соответственно. Плотности состояний рассчитаны для спина «вверх» и спина «вниз». При переходе из аустенитной фазы в мартенситную при $E \sim 1,5$ эВ над уровнем Ферми увеличивается пик для плотности состояний со спином «вниз», однако, это усиление компенсируется появлением пика для плотности состояний со спином «вверх».

В работе [36] методом фотоэмиссионной спектроскопии изучалась роль электронов проводимости в мартенситном переходе в Ni_2MnGa . При $T > A_f$ в области 0,3 эВ на спектрах наблюдался пик, наличие которого было теоретически объяснено влиянием d -электронов никеля со спином «вниз». Он постепенно уменьшался с понижением температуры и исчезал после мартенситного перехода. При этом появлялся другой пик, в области 0,8 эВ, определяемый влиянием d -электронов никеля и марганца со спином «вверх».

В работе [37] рассматривались изменения в электронной структуре для сплавов серии $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ с помощью фотоэлектронной спектроскопии. Фотоэлектронные спектры при разных температурах для двух образцов ($x = 0,42$ и $x = 0,36$) приведены на рис. 1.16. При $x = 0,42$ мартенситный переход происходит в области температур 220 – 240 К. Видно, что фотоэлектронные спектры не изменяются для большей части энергий (рис. 1.16а). Единственным отличием является уменьшение пика при $E = 0,25$ эВ. Аналогичная картина наблюдается для $x = 0,36$ (рис. 1.16б) при температурах 60 – 80 К.

На рис. 1.17 показаны рассчитанные в [37] плотности состояний для сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ при $x = 0,5$ в аустенитной и мартенситной фазах, а также при $x = 0$ и 0,25 в аустенитной фазе. Наибольшее различие плотности состояний наблюдается при $E = 0,4$ эВ.

Несмотря на приведённые выше расчёты, для многих сплавов Гейслера не нашлось экспериментальных доказательств увеличения плотности состояний на уровне Ферми в мартенситной фазе. Результаты измерения

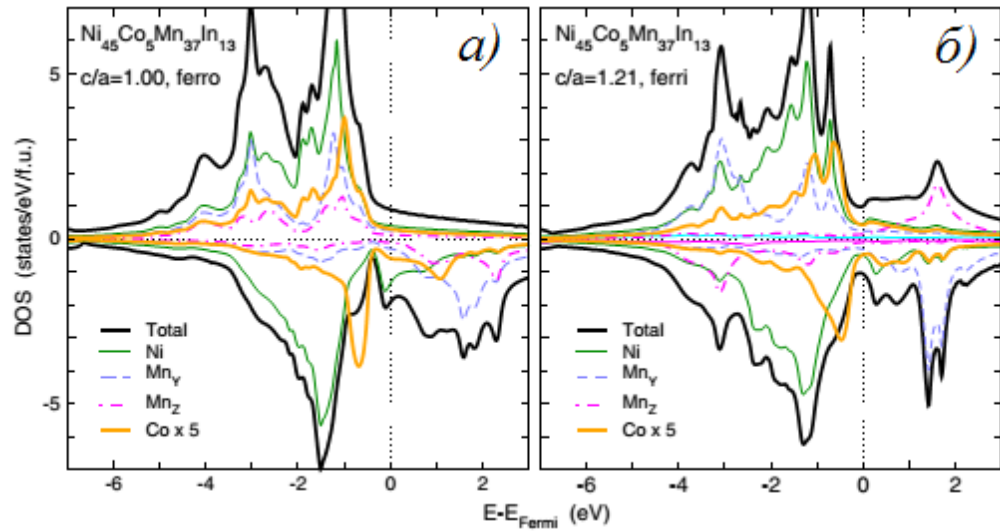


Рис. 1.15. Теоретически рассчитанные плотности состояний (DOS) для сплава $Ni_{45}Mn_{37}In_{13}Co_5$ аустенитной (a) и мартенситной (b) фазах. Уровню Ферми соответствует $E = 0$ эВ [34].

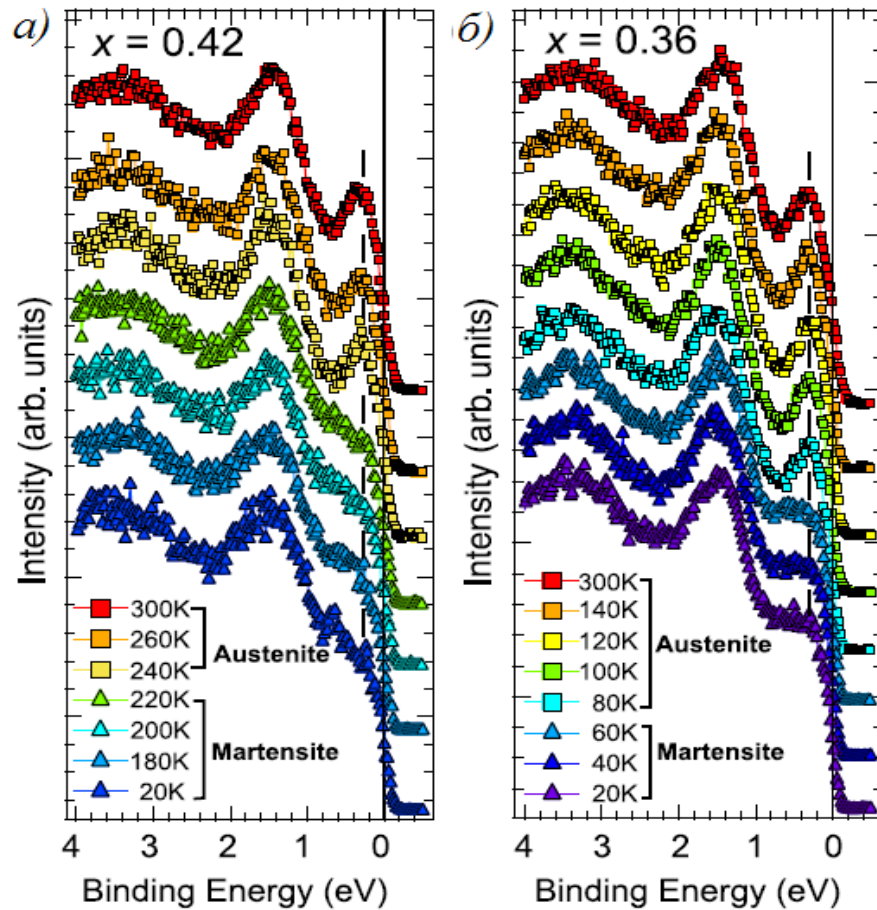


Рис. 1.16. Фотоэлектронные спектры для сплавов $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$ при $x = 0,42$ (a) и $x = 0,36$ (b) в аустенитной и мартенситной фазах [37].

электронной теплоёмкости [38], нормального и аномального эффекта Холла [39] в Ni-содержащих сплавах Гейслера не показали существенных различий в плотности состояний на уровне Ферми для аустенитной и мартенситной фаз.

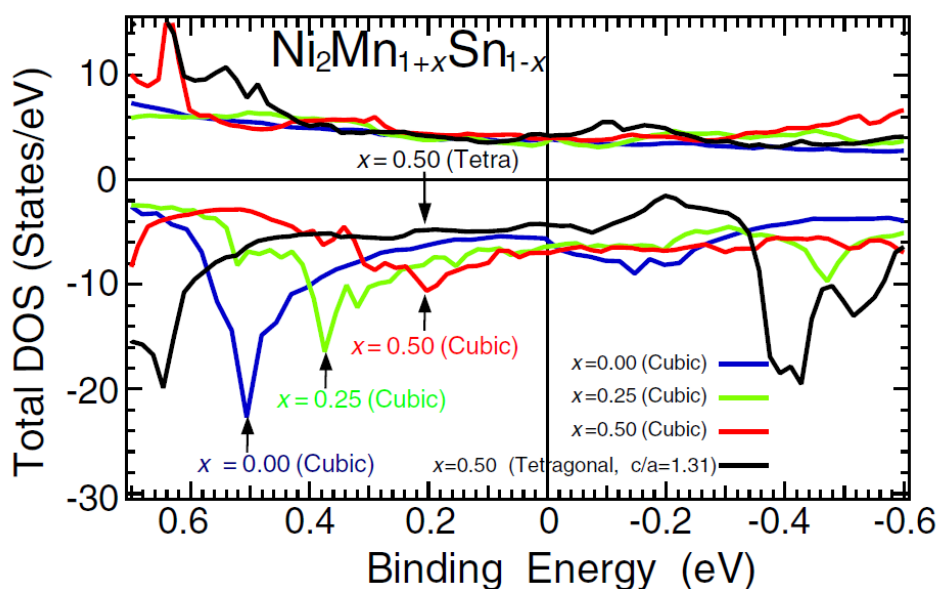


Рис. 1.17. Теоретически рассчитанные плотности состояний (DOS) для сплава $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$ при $x = 0,5$ в аустенитной и мартенситной фазах, а также при $x = 0$ и $0,25$ в аустенитной фазе [37].

1.3.3. Магнитные свойства сплавов Гейслера при мартенситном переходе

В большинстве случаев сплавы с памятью формы не являются ферромагнитными, однако некоторые Mn-содержащие сплавы Гейслера составляют исключение.

Исследования мартенситных переходов в сплаве Ni_2MnGa описаны в работах [40]–[42],[24]. В работе [24] Кудрявцевым и др. проводились исследования магнитных свойств объёмных образцов Ni_2MnGa в мартенситной и аустенитной фазах. Было установлено, что при нагревании образца вблизи $T = 224\text{ K}$ резко возрастает его магнитная восприимчивость

(рис. 1.18а). В этой же области обнаружилось изменение температурной зависимости сопротивления (рис. 1.18б). Можно считать, что эта температура является температурой обратного мартенситного перехода (т.е. расположена между A_s и A_f). Стоит отметить, что при охлаждении аналогичного образца в аналогичных условиях (см. [42]), температура мартенситного перехода была определена как $T = 202\text{ K}$, что может свидетельствовать о наличии температурного гистерезиса в области перехода.

В работе [9] Черненко и др. были изучены зависимости магнитных свойств тонких плёнок Ni_2MnGa (отожжённых при $T = 1073\text{ K}$) в мартенситном состоянии. По резкому уменьшению намагниченности с уменьшением температуры (рис. 1.19) была определена температура мартенситного перехода, составившая 316 K . Для тонких плёнок также наблюдался температурный гистерезис в районе перехода. Было установлено, что температура мартенситного перехода не зависит от толщины плёнок (их толщина составляла от 0,1 до 1 мкм).

Черненко отмечает, что значение температур мартенситных и магнитных превращений меняется в зависимости от количества электронов на атом (отношение e/a) [43]. Экспериментальные данные и расчёты из первых принципов расчёты показывают, что элемент Z в сплавах Гейслера Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$) также существенно влияет на температуры превращений [44]. Кроме того, недавние эксперименты на образцах одинакового состава, но полученных при различной термической обработке показывают, что химический беспорядок также играет важную роль [45] – [47].

В работе [34] приведены расчёты из первых принципов для выявления влияния химического беспорядка на обменные интегралы. В качестве примера, на рис. 1.20 показаны теоретически рассчитанные обменные

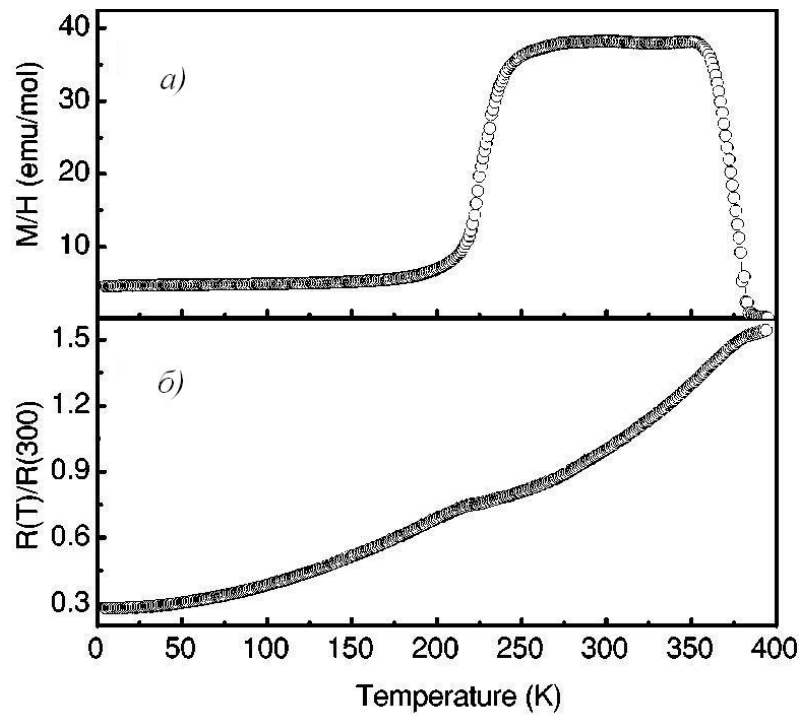


Рис. 1.18. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и сопротивления (б) объёмных образцов Ni_2MnGa [24]. Величины сопротивлений нормированы на величину при $T = 300 \text{ K}$.

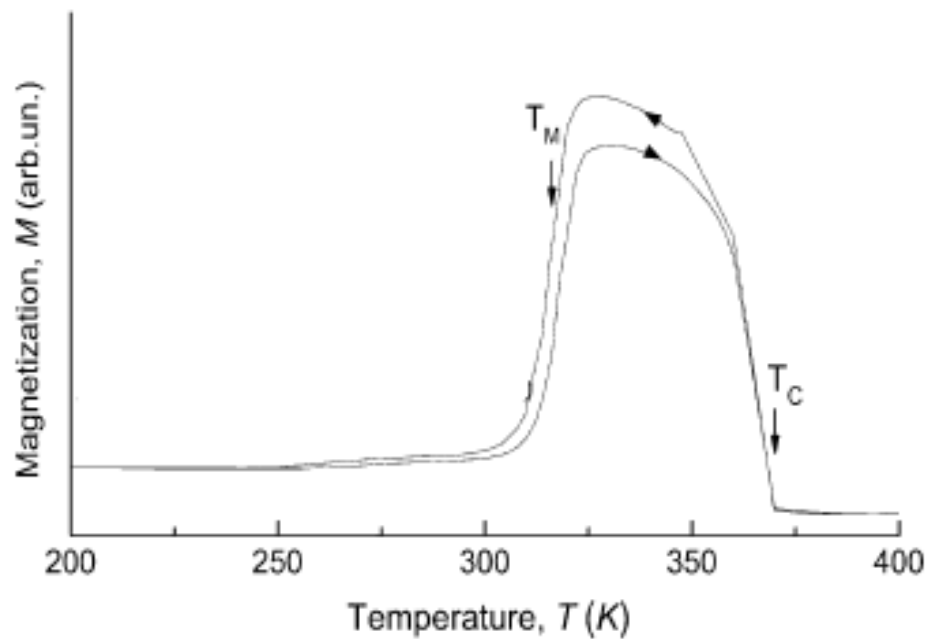


Рис. 1.19. Температурная зависимость намагниченности тонкой плёнки Ni_2MnGa [9].

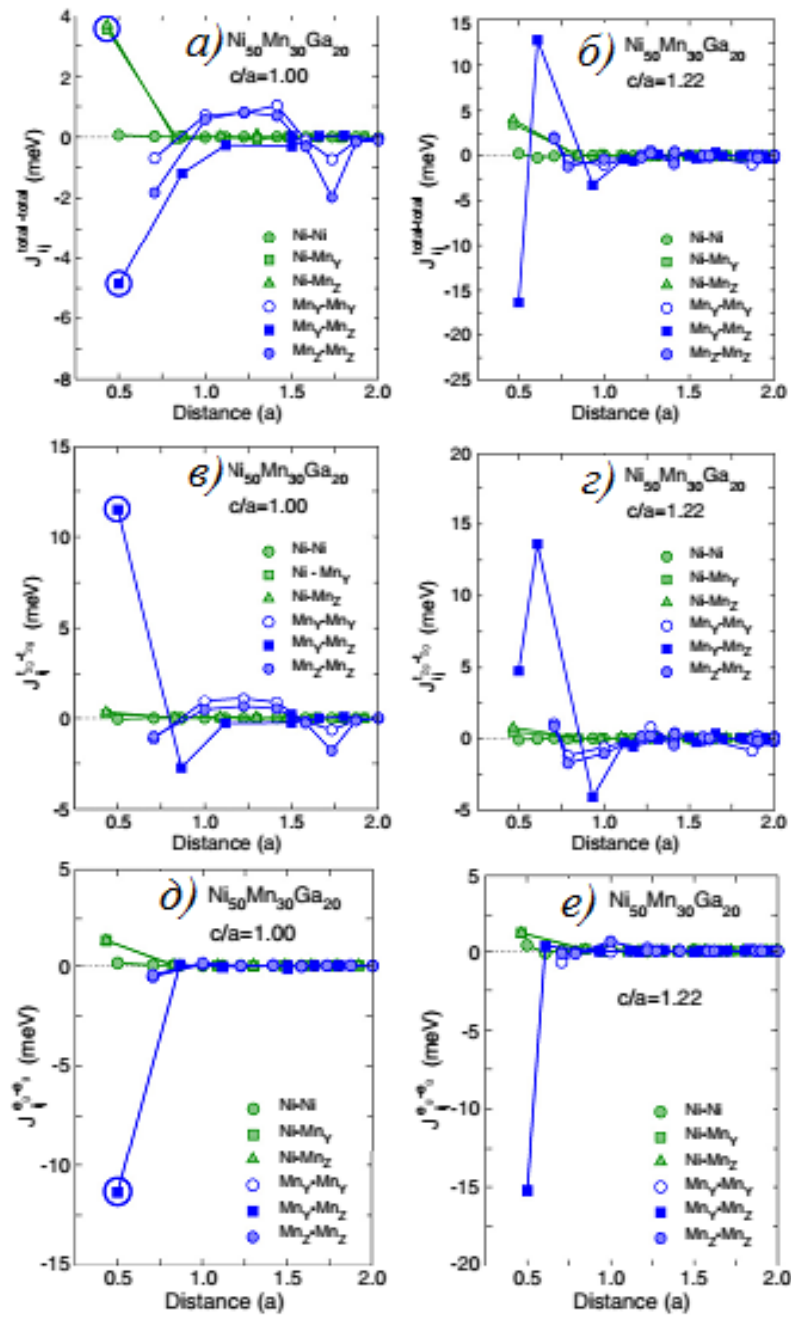


Рис. 1.20. Теоретически рассчитанные обменные интегралы для аустенитной и мартенситной фаз $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$. [34].

интегралы для неупорядоченного нестехиометрического сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$. Расчёты были проведены для аустенитной (постоянная решётки $a = 5,85 \text{ \AA}$) и мартенситной ($a = b = 5,47 \text{ \AA}$; $c = 6,68 \text{ \AA}$; отношение $c/a = 1,22$) фаз.

По величине обменных интегралов в зависимости от расстояния между атомами на рис. 1.20 можно заметить почти идеальную компенсацию ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействий магнитных моментов вблизи T_M . Это приводит к дестабилизации ферромагнитной аустенитной фазы, которая подвергается магнитоструктурному переходу, превращаясь в парамагнитную мартенситную фазу.

Магнитное обменное взаимодействие тетрагональной решётки мартенсита ($c/a = 1,22$) не может больше поддерживать ферромагнитный порядок. Тепловые спиновые флуктуации будут и далее способствовать стабилизации «парамагнитного зазора» при $T < T_M$, пока не произойдёт скачок намагниченности. [48],[49]. Это показывает, что магнитоструктурная нестабильность в значительной степени определяется атомным беспорядком, ведущим к жёсткой конкуренции ферро- и антиферромагнитного взаимодействий примерно одинаковой величины. Этим определяется исчезновение ферромагнитной аустенитной фазы и появление слабомагнитной мартенситной фазы при магнитоструктурном переходе.

Для четверного сплава Гейслера $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ выполняется аналогичный сценарий [34]. С добавлением кобальта (кобальт, вероятно, будет замещать атомы никеля), ферромагнитное взаимодействие увеличится, но также усилится разупорядочение. Наличие кобальта приводит к снижению T_M , так как кобальт сильно гибридизируется с состояниями никеля, и вызывает большее разупорядочение спинов, что приводит к большей магнитной энтропии.

1.3.4. Образование ферромагнитных кластеров при мартенситном переходе

В работе [39] при исследовании эффекта Холла в четверных сплавах Гейслера Ni-Mn-In-Si были получены зависимости, которые можно объяснить с точки зрения эффективной среды для двухфазной системы [50]. Исходя из этого, в [39] отмечается возможность постепенного уменьшения количества аустенитной фазы при понижении температуры.

В [51] изучался характер магнитного упорядочения выше и ниже температуры мартенситного перехода для четверных сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ в диапазоне составов $x = 6-8$. В работе представлены температурные зависимости намагниченности и малоуглового нейтронного рассеяния. Ранее была выдвинута гипотеза о том, что в различных мартенситных сплавах, обладающих конкуренцией между ферромагнитным и антиферромагнитным обменными взаимодействиями, существуют спиновые кластеры (см., напр. [52]). В [51] показано, что эти спиновые кластеры могут непосредственно наблюдаться с помощью нейтронного рассеяния.

Поведение Ni-содержащих сплавов Гейслера при низких температурах объясняется формированием ферромагнитных кластеров в пара- или антиферромагнитной матрице, приводящим к суперпарамагнитным явлениям в сплавах. На рис. 1.21 показаны температурные зависимости намагниченности для сплава $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ в магнитном поле напряжённостью 10 Э [51]. Зависимости были получены в режимах «охлаждения без поля» (*ZFC*) и «охлаждения в поле» (*FC*) — чёрная и красная кривые соответственно. Расхождения кривых при низких температурах и пик на кривой *ZFC* свидетельствуют о суперпарамагнитном «замораживании» при $T = 60\text{ K}$.

Согласно Конгу и др. [53], поведение зависимостей на рис. 1.21 между 60 и 370 K (температурой мартенситного перехода) можно описать с

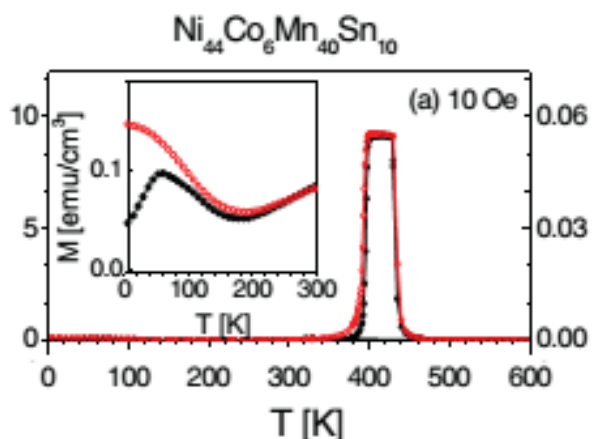


Рис. 1.21. Температурные зависимости намагниченности сплава $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ в магнитном поле напряжённостью 10 Э [51].

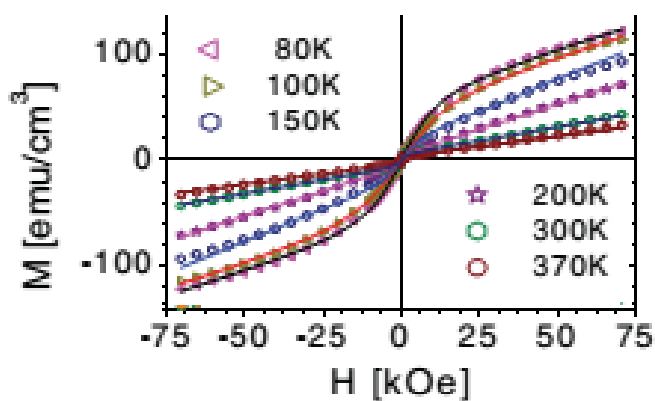


Рис. 1.22. Петли гистерезиса сплава $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ при температурах 80 — 370 K [51].

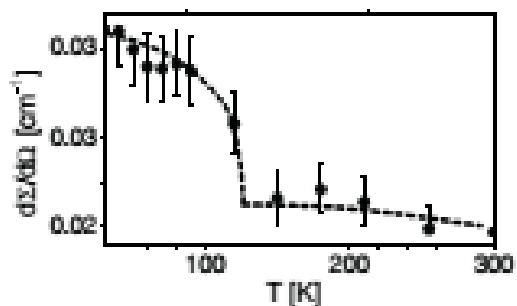


Рис. 1.23. Температурная зависимость малоуглового нейтронного рассеяния в сплаве $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ [51].

помощью формулы Ланжевена с учётом дополнительного линейного вклада:

$$M(H) = n_C(T)\mu_C(T) \left[\operatorname{cth} \left(\frac{\mu_C(T)H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_C(T)H} \right] + \chi_{BG}(T)H, \quad (1.1)$$

где n_C и μ_C — соответственно концентрация и магнитный момент ферромагнитных кластеров, χ_{BG} — «фоновая» магнитная восприимчивость неферромагнитной матрицы. Параметры χ_{BG} , μ_C и n_C меняются в зависимости от температуры.

Из петель гистерезиса на рис. 1.22 видно, что при низких температурах (≤ 100 K) существенная часть образца намагничивается до насыщения в малых полях. Это свидетельствует о наличии микрообластей остаточного аустенита, т.е. ферромагнитных кластеров. На рис. 1.23 о наличии кластеров свидетельствует увеличение величины малоуглового нейтронного рассеяния при малых температурах.

Таким образом, в Ni-содержащих сплавах Гейслера может существовать конкуренция ферро- и антиферромагнитного обменных взаимодействий. Магнитные свойства мартенситной фазы указывают на наличие суперпарамагнитного «замораживания» наноскопических спиновых кластеров.

§ 1.4. Постановка задачи

Сплавы Гейслера — это бесконечный класс соединений, проявляющих в зависимости от состава большое разнообразие магнитных, электрических, оптических и механических свойств.

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в последние годы в понимании свойств, связанных с мартенситным переходом в Ni-Mn-содержащих сплавах Гейслера, подробные механизмы, ответственные за мартенситный переход, далеки от полного понимания. Из-за тонкого баланса между электронной, ионной и магнитной энергией в непосредственной близости от мартенситного перехода, свойства этих сплавов очень

чувствительны к изменениям их собственных параметров. Имеют значение химический состав, тип кристаллической структуры, тип и объёмная доля дополнительных легирующих элементов, а также внешние параметры (методы и условия изготовления, температура отжига, приложенное магнитного поля, давление, скорости нагрева и охлаждения, последовательность измерений).

В настоящей работе была поставлена задача исследования изменения магнитооптических свойств Ni-Mn-содержащих сплавов Гейслера (тонких плёнок, лент и объёмных образцов) в зависимости от состава образцов и изменения их структуры при мартенситном переходе.

Глава 2

Магнитные полупроводники

§ 2.1. Разбавленные магнитные полупроводники GaMnZ

2.1.1. Основные свойства и методы получения

Создание разбавленных магнитных полупроводников (РМП) с температурой Кюри выше комнатной может оказать значительное воздействие на развитие современной техники и в первую очередь на развитие спинтроники и магнитофотоники [2]. Такие материалы могут быть использованы как эффективные инжекторы спин-поляризованного тока, и открывают принципиально новые возможности для управления магнитными свойствами электрическим полем или излучением. В настоящее время интенсивно изучаются разбавленные магнитные (III,V)Mn-содержащие полупроводники (где III и V — элементы III и V групп соответственно).

Разбавленному ферромагнитному полупроводнику (Ga,Mn)As посвящено много экспериментальных и теоретических исследований. Однако, большинство исследований были направлены на поиск путей повышения температуры Кюри. Поэтому по-прежнему нет единой точки зрения об электронной структуре и природе ферромагнетизма в (Ga,Mn)As. Ведётся дискуссия о плотности состояний в верхней части валентной зоны и на уровне Ферми, а также о механизмах обмена, ведущих к появлению ферромагнитного упорядочения [2]–[55]. Экспериментальные результаты измерения магнитных, оптических и магнитооптических свойств и их интерпретации, полученные разными исследовательскими группами, также существенно различаются.

Для получения разбавленных магнитных полупроводников применяются различные методы. Некоторые виды разбавленных магнитных полупроводников выращивались методом Бриджмена при тепловом

равновесии. При таком методе расплав в тигле с коническим дном опускается в холодную область печи. Примерами являются (II,VI)-содержащие полупроводники [56]–[58].

Для (III,V)Mn-содержащих разбавленных магнитных полупроводников используются методы синтеза, далёкие от теплового равновесия. В частности, наиболее распространённым способом получения (Ga,Mn)As является низкотемпературная молекулярно-лучевая эпитаксия [59],[60]. Также применяются осаждение из газообразной фазы [61], ионная имплантация [62],[63], импульсная лазерная абляция [64]. Эти методы имеют возможность обеспечить высокое качество плёнок разбавленных магнитных полупроводников с концентрацией магнитного компонента выше предела растворимости при тепловом равновесии [2].

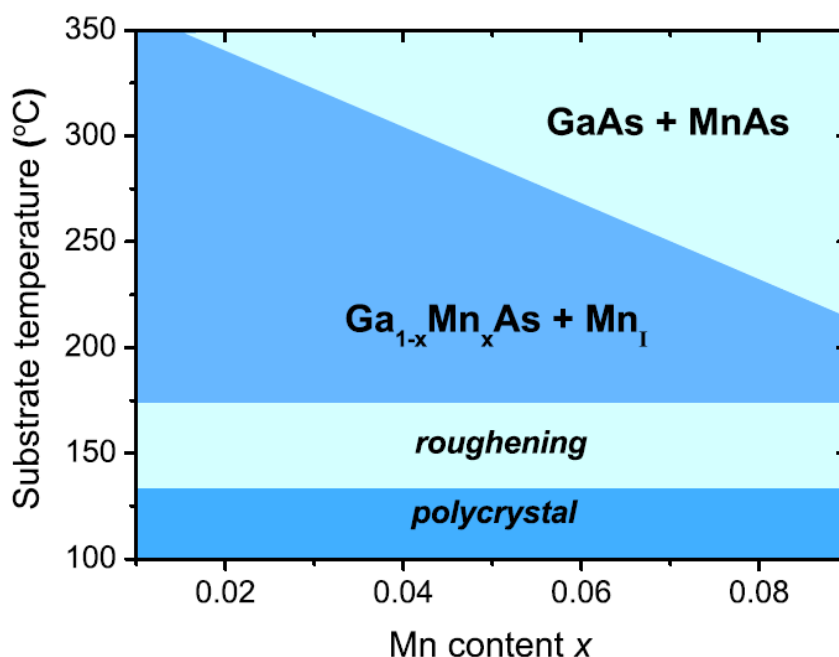


Рис. 2.1. Фазовая диаграмма роста (Ga,Mn)As [65].

Рис. 2.1 представляет собой принципиальную схему температурного «окна» для роста разбавленного магнитного полупроводника $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, полученного методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии. С увеличением содержания марганца x «окно» сужается. Из-за низкой

растворимости примесей переходных металлов и тенденцией их катионов к объединению, при высоких температурах возникает нанокompозитная система, состоящая из соединений с избытком переходного металла в виде нанокристаллов, расположенных в полупроводниковой матрице с недостатком переходного металла. Это кристаллографическое разделение фаз ухудшает качество кристалла и морфологии поверхности [66], [67].

В (Ga,Mn)As результатом разделения фаз является формирование Mn-содержащих нанокристаллов, имеющих высокотемпературные ферромагнитные свойства (с температурой Кюри в диапазоне 300–350 K). Рост слоёв (Ga, Mn)As происходит при температуре подложки в диапазоне 170 – 300 °C [68]. Высокотемпературный отжиг, приводящий к заметному разделению фаз, выполняется при температуре 400 – 700 °C. После отжига Mn-содержащие нанокристаллы внутри матрицы GaAs могут быть выявлены методом просвечивающей электронной микроскопии, частично-индуцированной рентгеновской эмиссией (PIXE), методом рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS) [2],[69] или магнитооптическими методами. Физическими параметрами нанокристаллов, например, их размерами и плотностью, можно управлять с помощью температуры отжига, а также с помощью начального содержания марганца. Таким образом, отожжённые слои (Ga,Mn)As можно использовать в качестве модельной системы для изучения фазового разделения в разбавленных магнитных полупроводниках, легированных переходными металлами [69].

Садовский и др. исследовали выращенные молекулярно-лучевой эпитаксией слои (Ga,Mn)As с различным содержанием марганца и отожжённые при температурах 400 °C, 560 °C и 630 °C [69]. Отжиг слоёв с низким содержанием марганца приводит к образованию нанокompозитной системы, в которой Mn-содержащие нанокристаллы помещены в матрице GaAs. С помощью дифракции рентгеновских лучей, просвечивающей электронной микроскопии и СКВИД-магнитометрии было показано, что процесс разделения фаз происходит уже при температурах ниже 400 °C с

образованием наноразмерных Mn-содержащих кристаллов, которые сливаются в более крупные (5 – 15 нм) кристаллы при высоких температурах отжига. Кроме того, отжиг слоёв (Ga,Mn)As с низким содержанием марганца может привести к возникновению структуры, состоящей из гексагональных нанокристаллов (Ga,Mn)As и мышьяка и/или пустот. Минимальная концентрация марганца, при которой происходит разделение фаз в отжигаемых слоях (Ga,Mn)As, близка к 0,3%. В отожжённых слоях (Ga,Mn)As с более высоким содержанием марганца (1% и 2%) проявляются только суперпарамагнитные свойства.

В работе [70] Квятковским и др. исследовались свойства нанокристаллов MnAs, встроенных в матрицу GaAs, в зависимости от температуры отжига образцов. Образцы, отожжённые при 600 °C проявляли нетипичные магнитные свойства; было установлено, что магнитные моменты нанокристаллов MnAs ориентированы в одном направлении, то есть представляют собой однодоменную структуру. В образцах, отожжённых при 500 и 550 °C, нанокристаллы MnAs проявляли суперпарамагнитные свойства. Тем самым было показано, что температура отжига оказывает решающее влияние на размер и структуру нанокристаллов MnAs.

Одним из методов, позволяющим разделить вклады от ионов марганца, внедрённых в матрицу полупроводника, от вкладов ферромагнитных кластеров, содержащих ионы марганца, является магнитооптический метод. Кроме того, оптические и магнитооптические методы широко используются для изучения электронной зонной структуры разбавленных магнитных полупроводников.

2.1.2. Оптические и магнитооптические свойства

Если магнитные и полупроводниковые свойства разбавленного магнитного полупроводника существуют независимо друг от друга, такой материал не имеет никакого значения. Важно, чтобы существовало

взаимодействие между магнитными свойствами (обусловленными наличием d -электронов в магнитных ионах) и полупроводниковыми свойствами (обусловленными наличием s - и p -электронов) [54].

Благодаря s,p - d -обменному взаимодействию, можно управлять намагниченностью с помощью электрического поля или управлять полупроводниковыми оптическими характеристиками с помощью магнитного поля. Из-за наличия s,p - d -обменного взаимодействия, энергии s - и p -электронов в магнитном полупроводнике зависят от направления их спинов (рис. 2.2). Таким образом, наличие спин-поляризованных полупроводниковых зон является подтверждением существования магнитного полупроводника [54].

В настоящее время существуют две альтернативные модели зонной структуры (Ga,Mn)As [2],[72]. P - d -модель Зенера предсказывает смешивание примесной зоны марганца с валентной зоной GaAs. Положение уровня Ферми определяется концентрацией дырок в валентной зоне. Вторая модель, модель примесной зоны, предполагает расположение уровня Ферми внутри примесной зоны марганца, отделенной от валентной зоны GaAs. Обе описанные модели применяются при интерпретации экспериментальных данных.

На рис. 2.3 показаны возможные варианты расположения атомов марганца в полупроводниковой матрице GaAs. Зачастую атомы примеси марганца вместо того, чтобы занимать положения в узлах кристаллической решётки (рис. 2.3а), располагаются в междоузлиях (рис. 2.3б), что подтверждается многочисленными экспериментальными данными [2]. В то время как атомы марганца в узлах решётки являются акцепторами, будучи в междоузлиях, они становятся донорами. Поскольку образование дырок в валентной зоне увеличивает энергию системы, энергетически выгодно появление компенсирующих дефектов — доноров. Таким образом, происходит компенсация акцепторов и доноров. Следствием её является

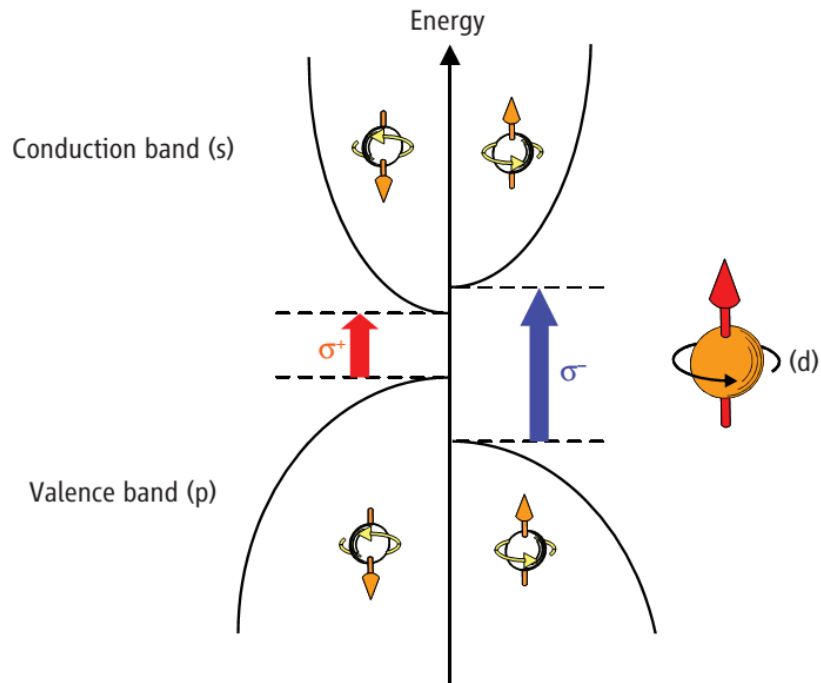


Рис. 2.2. Зонная структура магнитного полупроводника с учётом зеемановского расщепления валентной зоны и зоны проводимости в зависимости от направления спина [54].

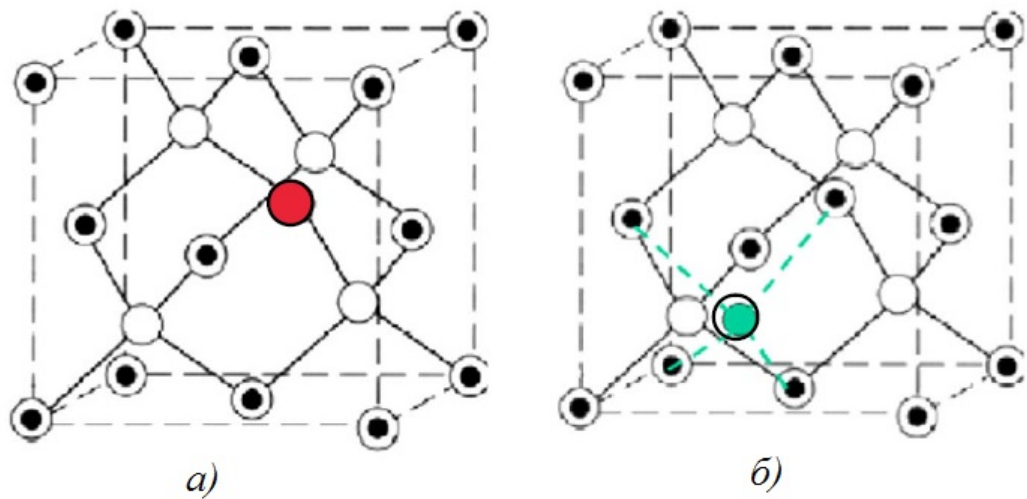


Рис. 2.3. Варианты расположения атомов марганца в полупроводниковой матрице GaAs : в узлах кристаллической решётки (a) и в междоузлиях (б) [2].

существенное понижение температуры Кюри для GaMnAs. Как показано в [2], концентрация междоузельных атомов может быть значительно уменьшена за счёт отжига образцов. Сравнение значений температуры Кюри T_C для плёнок (Ga,Mn)As, рассчитанных в приближении модели Зенера, с экспериментальными значениями в зависимости от намагниченности насыщения M_s и концентрации марганца показывает ограничение применимости модели Зенера [71], [2]. При малых значениях M_s экспериментальные значения T_C близки к расчётным, но при больших значениях M_s экспериментальные значения T_C существенно меньше расчётных [2].

Для понимания особенностей электронной и магнитной структуры полупроводников (Ga,Mn)As широко использовались методы оптической и магнитооптической спектроскопии [72]–[80].

В работе [72] изучались спектры отражения эпитаксиальных слоёв (Ga,Mn)As. Полученные результаты согласуются с моделью примесной зоны, отделённой от валентной зоны.

Юнгвиртом и др. [73] было произведено теоретическое исследование влияния структурного беспорядка на оптические свойства $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ в инфракрасном диапазоне. Результаты расчётов подтверждают наличие неупорядоченной валентной зоны для металлических образцов, в которых: нет примесной зоны, отделённой от валентной зоны, и уровень Ферми находится глубоко в делокализованной области.

На рис. 2.4 показана рассчитанная в приближении модели примесной зоны плотность состояний для образцов с 5%-ным содержанием марганца [73]. Рассмотрены случаи с учётом и без учёта обменного взаимодействия — то есть для ферромагнитной фазы и неферромагнитной фазы. Значение энергии $E = 0$ соответствует уровню Ферми. Красная пунктирная кривая показывает плотность состояний, полученную в работе [74] методом приближения виртуального кристалла (VCA) с учётом обменного

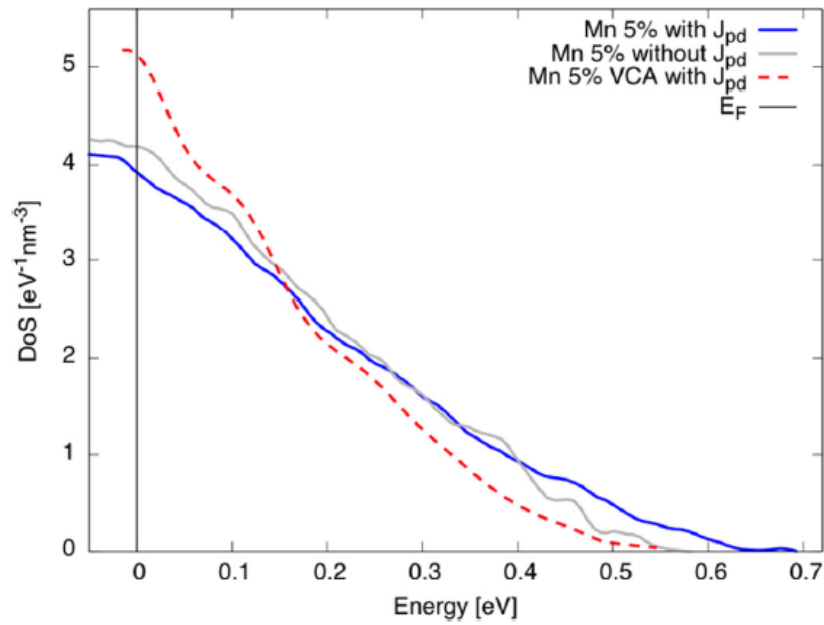


Рис. 2.4. Теоретически рассчитанная плотность состояний $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ с 5%-ным содержанием марганца [73].

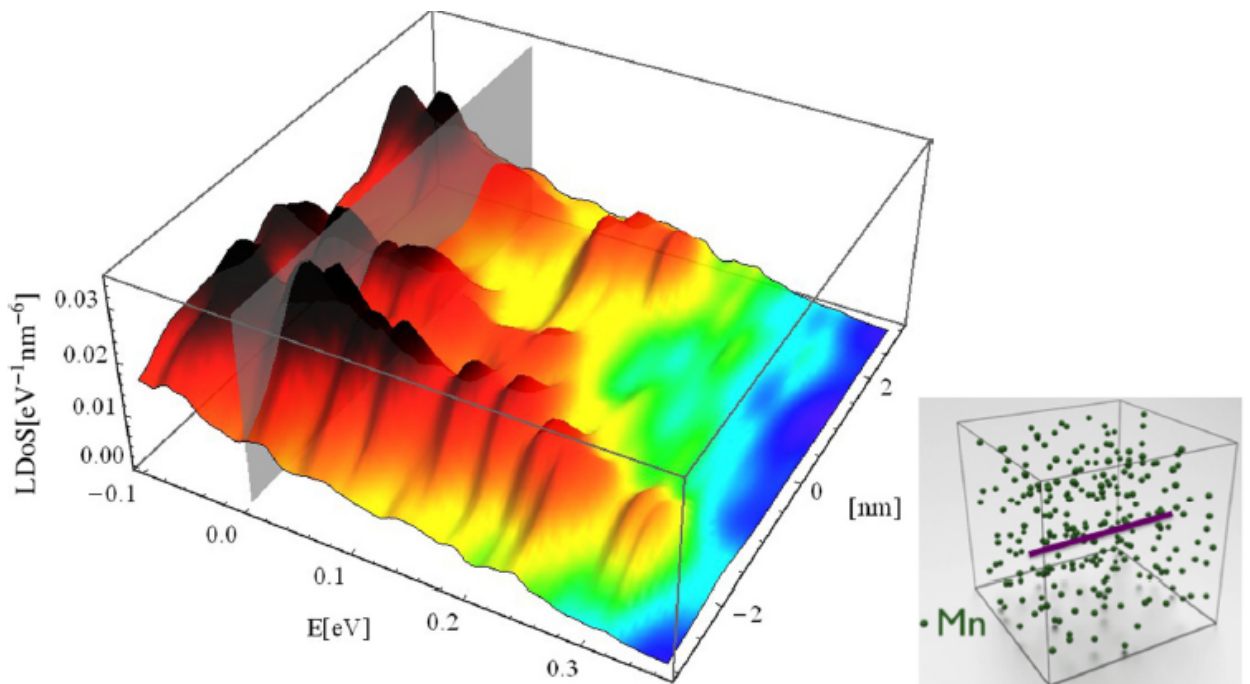


Рис. 2.5. Теоретически рассчитанная локальная плотность состояний марганца в $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ вдоль некоторой линии в моделированной ячейке [73]. Линия указана на вставке.

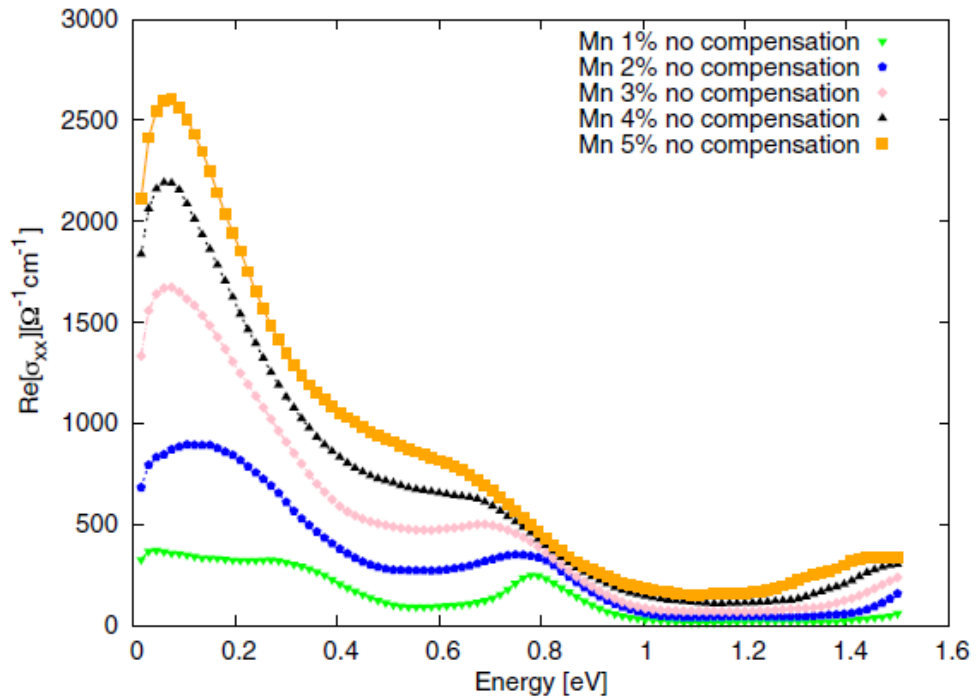


Рис. 2.6. Теоретически рассчитанные спектры действительной части проводимости $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ при различных концентрациях марганца [73].

взаимодействия. Как и ожидалось, существует значительное увеличение плотности состояний внутри щели, которое возникает из-за связанных состояний, созданных соседними примесями.

На рис. 2.5 приведены результаты расчётов локальной плотности состояний марганца (без учёта мышьяка) вдоль некоторой линии в моделированной ячейке (см. вставку) [73]. Серая вертикальная плоскость показывает положение уровня Ферми. В области щели наблюдаются пики, образующиеся благодаря связанным состояниям.

На рис. 2.6 представлены расчётные спектры действительной части проводимости $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ при различных концентрациях марганца. Для всех концентраций виден пик в области малых энергий ($\sim 0,1$ эВ). С ростом концентрации марганца (до 3 %) происходит красное смещение этого пика, при дальнейшем росте концентрации смещение прекращается.

Результаты моделирования показывают, что уровень Ферми в неупорядоченном GaAs находится в области делокализованных электронов

валентной зоны. Представленные теоретические результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными методом туннельной сканирующей микроскопии и результатами изучения инфракрасного оптического поглощения [73],[75].

В большинстве работ для исследования магнитооптических свойств GaMnAs изучались спектральные зависимости магнитного кругового дихроизма (МКД) [54],[76]–[78], т.е. разницы в поглощении право- и лево-поляризованного света (см. рис. 2.2). Спектры МКД для магнитных полупроводников должны отображать зонную структуру родительского полупроводника. При этом спектры МКД для образцов с собственным ферромагнетизмом должны иметь особенности вблизи критических точек полупроводниковой матрицы. Если форма спектра МКД отличается от ожидаемой, вполне возможно, что обнаруженный сигнал порождается ферромагнитными включениями, а не самим магнитным полупроводником [54]. Таким образом, с помощью магнитооптических спектров можно определить, обладает ли исследуемый материал собственным ферромагнетизмом.

Например, в работе [76] были получены спектры МКД для серии образцов тонких плёнок $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией. Хорошо заметно различие спектров для образцов с различной концентрацией марганца x (рис. 2.7). С увеличением содержания марганца видно усиление эффекта в районе оптических переходов в окрестности L -точки полупроводниковой матрицы. Подобные особенности должны наблюдаться и в других магнитооптических эффектах.

Исследование магнитооптических спектров GaMnAs позволяет разделить особенности, связанные с возникновением собственного ферромагнетизма, т. е. выделить спин-зависимые межзонные переходы между валентной зоной и зоной проводимости полупроводниковой матрицы, переходы из примесной зоны марганца, и особенности, связанные с

присутствием различных магнитных включений (кластеров MnAs, Mn-атомных кластеров, и т.д).

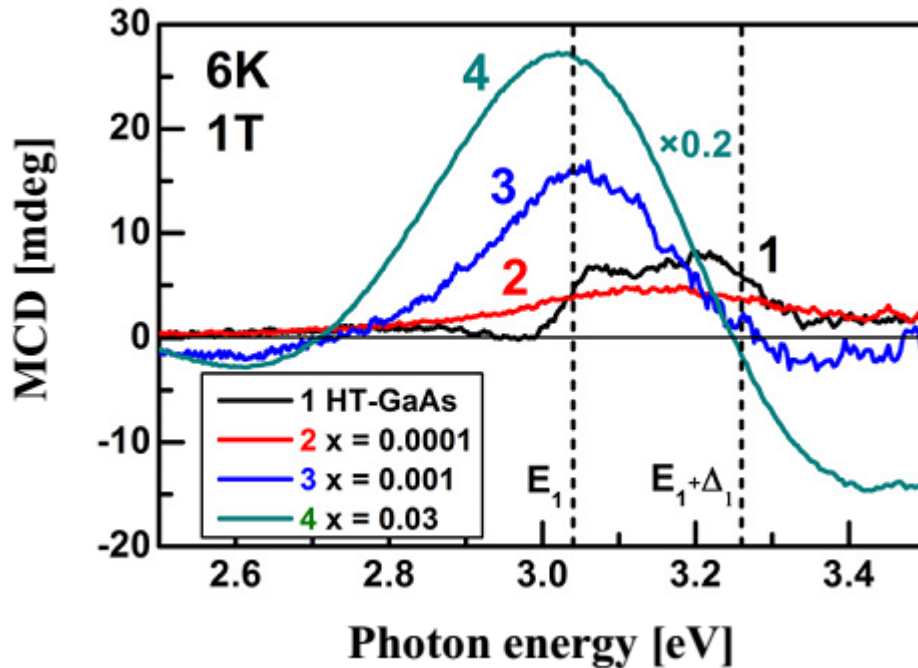


Рис. 2.7. Спектральные зависимости МКД для образцов $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ при $x = 0$ (GaAs); 0,0001; 0,001 и 0,03 [76]. Пунктирными линиями указаны энергии оптических переходов в окрестности L -точки полупроводниковой матрицы.

В работе [79] были получены спектры экваториального эффекта Керра (ЭЭК) для образцов GaAs, включающих кластеры MnAs (рис. 2.8). Видно характерное поведение спектра в диапазоне $E = 0,5 - 2$ эВ, существенно отличающееся от спектра для образца MnAs (рис. 2.9) [80]. В то же время в спектрах ЭЭК для образцов (Ga,Mn)As, а также InMnAs (см. рис. 2.9, №№ 1–5), выращенных методом лазерной абляции и содержащих нанокластеры MnAs, также наблюдалось сильное резонансное усиление в области энергий 0,5 – 2 эВ. В этом диапазоне ЭЭК был сравним по величине, но противоположен по знаку эффекту в ферромагнитных образцах MnAs.

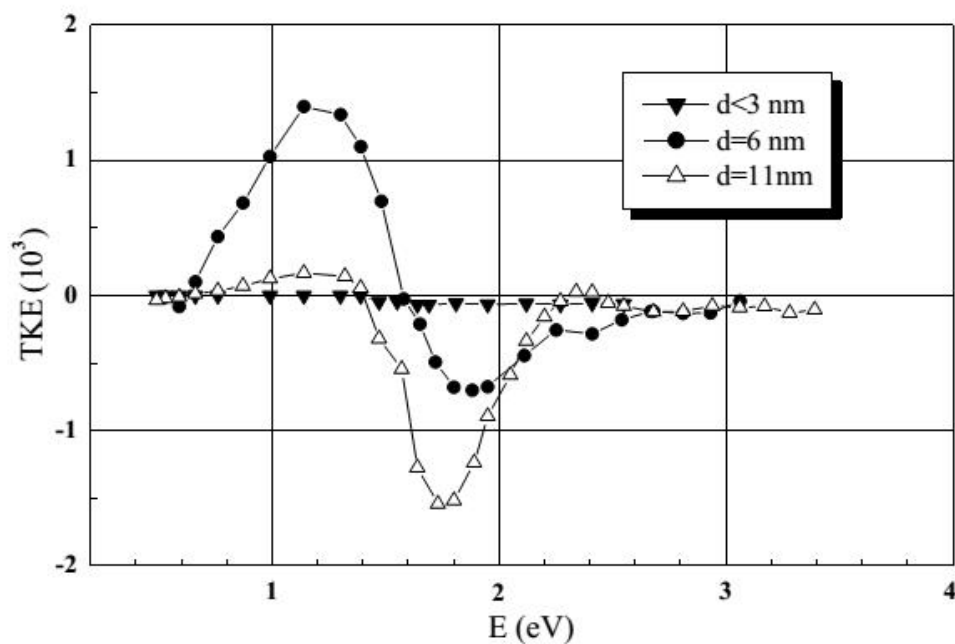


Рис. 2.8. Спектральные зависимости ЭЭК (*transversal Kerr effect, TKE*) для образцов (Ga,Mn)As с кластерами MnAs диаметром $d < 3$ нм, 6 нм и 11 нм [79].

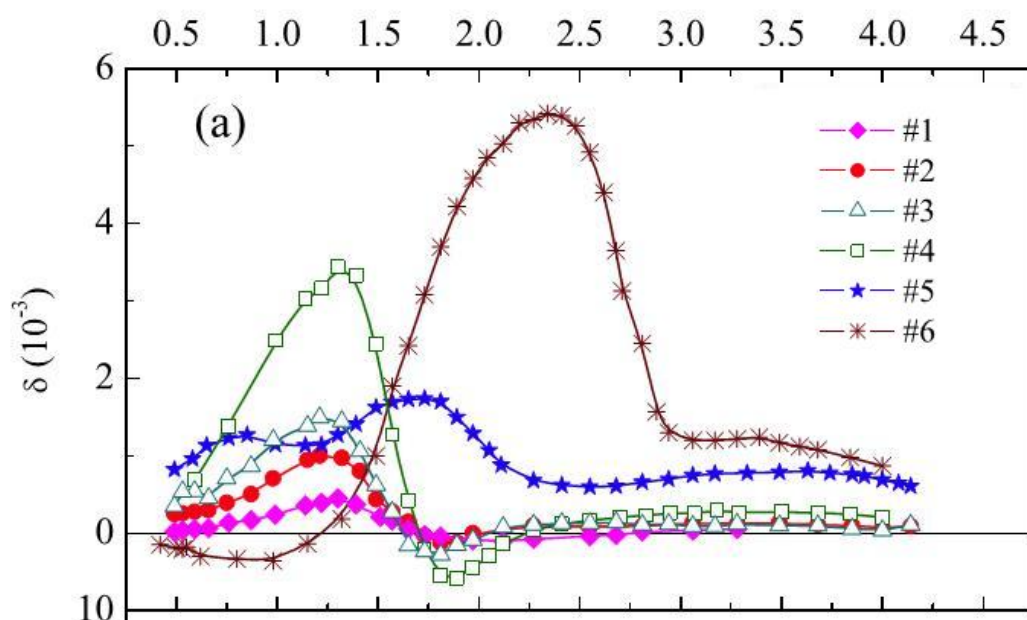


Рис. 2.9. Спектральные зависимости ЭЭК для образца MnAs (№ 6) и образцов InMnAs (№№ 1–5) [80].

Резонансный характер спектров ЭЭК в этих образцах объяснялся возбуждением поверхностных плазмонов в нанокластерах MnAs. Моделирование спектров ЭЭК в приближения эффективной среды Максвелла — Гарнетта подтвердило предположение о плазмонном механизме резонансного усиления ЭЭК в InMnAs. Этот механизм может быть причиной сильных магнитооптических эффектов, наблюдаемых в других образцах вида (III,V)MnAs при комнатной температуре [79],[80].

2.1.3. Постановка задачи

Несмотря на обилие экспериментальных и теоретических результатов, посвящённых образцам (Ga,Mn)As, сохраняется необходимость дополнительных исследований.

Импульсная лазерная абляция является более дешёвым методом по сравнению с молекулярно-лучевой эпитаксией и также позволяет получать образцы с высокой температурой Кюри. Однако вопрос о наличии собственного ферромагнетизма в образцах (Ga,Mn)As, полученных этим методом при различной концентрации марганца не получил решения [79].

В данной работе была поставлена задача изучения магнитооптических свойств серии образцов (Ga,Mn)Z, где $Z = \text{As, Sb}$, приготовленных методом лазерной абляции, в зависимости от концентрации марганца и температуры осаждения с целью выяснения природы ферромагнетизма и выявления спектральных особенностей ЭЭК, связанных с появлением собственного магнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках.

§ 2.2. Магнитные полупроводники $\text{TiO}_2\text{:V}$

Несмотря на значительные успехи последних лет в области изучения свойств магнитных полупроводников на основе оксида титана [81], происхождение ферромагнетизма при температурах выше и ниже комнатной

в оксидных разбавленных магнитных полупроводниках остаётся спорным вопросом [67]. Механизм дальнего магнитного упорядочения в наиболее изученных оксидных полупроводниках, легированных переходным металлом до сих пор является предметом обсуждения [82],[83].

Оксид TiO_2 , являющийся полупроводником с широкой запрещённой зоной, особенно интересен в качестве основы для разбавленных магнитных полупроводников из-за своих свойств [84]. Легированный переходным $3d$ -металлом, например, кобальтом, ванадием или железом, TiO_2 обладает ферромагнитными свойствами при температурах до 800 K и выше. Наиболее изученными являются полупроводники TiO_2 , легированные кобальтом. Ферромагнетизм в этом материале был впервые обнаружен в работе Мацумото и др. [85]. Позже ферромагнетизм при комнатной температуре был выявлен в $\text{TiO}_2\text{:V}$ [86]–[88]. В течение последних лет изучаются свойства разбавленных магнитных полупроводников на основе TiO_2 различных видов: объёмных образцов [89], тонких плёнок [90], наночастиц [91],[92], нанопроволок [93], нанотрубок [94].

Существует несколько объяснений происхождения ферромагнетизма при комнатной температуре в TiO_2 , легированном переходным металлом: косвенное РККИ или двойное обменное взаимодействие [81],[95],[96], суперобменное взаимодействие [97], поляронная перколяция [82],[98], ферромагнетизм дефектной зоны [99] и другие.

Каждая из этих моделей встречается с серьёзными трудностями в объяснении всех имеющихся экспериментальных данных. Например, ферромагнетизм за счёт косвенного обменного взаимодействия является самой популярной и правдоподобной точкой зрения, но она не может объяснить происхождение ферромагнетизма в диэлектрике $\text{TiO}_{2-\delta}\text{:Co}$ [100] и очень большого магнитного момента на примеси кобальта при низкой степени легирования [101]. Кроме того, одной из основных трудностей в понимании ферромагнетизма при комнатной температуре в разбавленных магнитных полупроводниках на основе TiO_2 является зависимость свойств

плёночных образцов от условий изготовления и небольших структурных различий, что было подтверждено во многих экспериментальных и теоретических работах, например [102].

В то же время, в литературе представлены данные, указывающие на отсутствие магнитного порядка в легированном TiO_2 , в частности, в [103] было продемонстрировано парамагнитное поведение с антиферромагнитным взаимодействием ионов кобальта. Подобное поведение наблюдалось ранее в оксиде цинка ZnO:Co [104],[105].

В работах [106]–[109] обсуждалось влияние кислородных вакансий на магнитные свойства нелегированного TiO_2 , а также наличие ферромагнетизма при температурах до 880 K [109]. Тем не менее, в этом вопросе также нет единого мнения — например, Янг и др. теоретически показали, что разные состояния TiO_2 (рутил и анатаз) должны быть антиферромагнитными благодаря избыточным электронам, возникающим в ходе преобразования двух ионов Ti^{4+} в два иона Ti^{3+} , которые образуют стабильное антиферромагнитное состояние [110]. В случае легированного TiO_2 магнитные свойства могут изменяться с изменением количества дефектов, например, с гидрированием [111], [112].

Случаи легирования ванадием изучались реже по сравнению с легированием кобальтом, так как предполагалось, что механизм дальнего ферромагнитного упорядочения в $\text{TiO}_{2-\delta}\text{:V}$ аналогичен механизму в $\text{TiO}_{2-\delta}\text{:Co}$. Тем не менее, на основе последних экспериментальных результатов были выявлены определённые отличия. Данные по аннигиляции позитронов [113] свидетельствуют о возможности наличия в полупроводниках $\text{TiO}_2\text{:V}$ ферромагнетизма, обусловленного дефектами.

В работе [86] максимальная намагниченность в плёнках $\text{TiO}_2\text{:V}$ наблюдалась при 5% ванадия. Согласно расчётам в работе [114], ферромагнитное состояние в полупроводниковых материалах *n*-типа на основе оксида титана обеспечивается за счёт замещения ионами ванадия ионов титана. Авторы работы [115] показали, что легирование TiO_2 ванадием

приводит к появлению уровней в запрещённой зоне полупроводника, которые отвечают за появление магнитного момента в материале. В работе [116] было рассчитано, что суммарный магнитный момент $\text{TiO}_2\text{:V}$ с наличием кислородных вакансий может достигать значения до $2,47 \mu\text{B}/\text{атом}$ и $3 \mu\text{B}/\text{атом}$ для структуры анатаза или рутила соответственно.

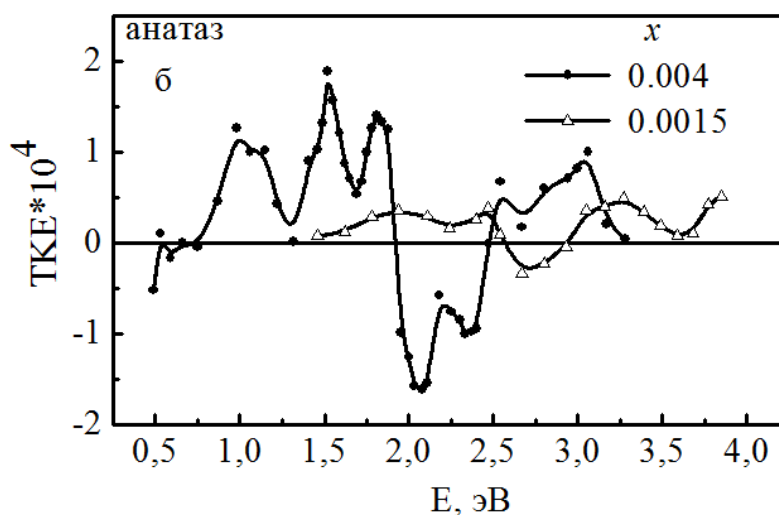


Рис. 2.10. Спектральные зависимости ЭЭК для плёнок $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ со структурой анатаза при $x = 0,004; 0,0015$ [117].

В работе [117] описаны магнитооптические свойства тонких плёнок $\text{TiO}_2\text{:Co}$ с малыми концентрациями кобальта. Для образцов были получены спектральные зависимости ЭЭК. Поскольку спектры принципиально отличались от спектров для объёмного кобальта или кластеров кобальта в матрице TiO_2 , был сделан вывод о собственной природе ферромагнетизма в рассмотренных образцах.

В настоящей работе поставлена задача изучения магнитооптических свойств оксидных разбавленных магнитных полупроводников $\text{TiO}_2\text{:V}$ в зависимости от концентрации ванадия и метода приготовления с целью выяснения природы ферромагнетизма.

Глава 3

Магнитооптические эффекты и методика измерений

§ 3.1. Феноменология магнитооптических эффектов

3.1.1. Магнитооптические эффекты

Вещества, обладающие спонтанным магнитным моментом, или намагниченные внешним магнитным полем обнаруживают свойства двойного кругового и линейного двупреломления и дихроизма. В таком случае при взаимодействии света с намагниченным веществом происходит изменение фазы, или интенсивности, или состояния поляризации света. В некоторых случаях это происходит одновременно [118].

Различные изменения поляризованного света при взаимодействии с намагниченным веществом называются магнитооптическими эффектами. Магнитооптические эффекты, возникают в результате взаимодействия между светом и веществом в магнитном поле. Наличие магнитного поля изменяет дисперсионные кривые коэффициента поглощения и приводит к появлению или изменению оптической анизотропии. Магнитооптические эффекты являются прямым или косвенным результатом эффекта Зеемана, то есть расщепления энергетических уровней в магнитном поле.

Магнитооптические эффекты группируются по различным признакам. Их можно разделить на эффекты, наблюдающиеся в проходящем через магнитный кристалл свете и эффекты, наблюдающиеся в отражённом свете. По характеру распространения света относительно вектора намагничённости выделяют продольные и поперечные эффекты. По характеру зависимости от намагничённости образца эффекты бывают квадратичные и линейные [118].

В проходящем свете наблюдаются два случая, различающиеся направлением вектора намагничённости по отношению к направлению распространения света: эффект Фарадея и эффект Фохта.

В геометрии Фарадея направление волнового вектора световой волны совпадает с направлением вектора намагниченности образца. При этом имеет место вращение плоскости поляризации линейно поляризованного света (фарадеевское вращение), угол которого пропорционален намагниченности. Наличие поглощения в среде приводит к возникновению эллиптической поляризации света.

В геометрии Фохта направление волнового вектора перпендикулярно вектору намагниченности. В этом случае линейно поляризованный свет становится эллиптически поляризованным, причём величина эффекта квадратична по намагниченности (эффект является чётным). Кроме того, имеет место магнитный линейный дихроизм.

Для исследования оптически непрозрачных образцов используют отражённый свет. В отражённом свете наблюдаются магнитооптические эффекты Керра. Электромагнитная волна проникает в металл на глубину нескольких десятков атомных слоев, а затем, возвращаясь назад, содержит информацию о магнитном состоянии металла, так и о параметрах его электронной структуры.

Магнитооптический эффект Керра был обнаружен шотландским физиком Джоном Керром в 1876 году. Он отметил, что, когда плоско-поляризованный свет отражается при нормальном падении от полированного полюса электромагнита, он приобретает эллиптическую поляризацию [119].

В магнитооптической спектроскопии обычно различают падающий s - и p -поляризованный свет, в котором вектор электрического поля направлен или нормально (s -), или параллельно (p -) плоскости падения. Магнитооптические эффекты зависят от того, используется s - или p -поляризованный падающий свет [120],[121].

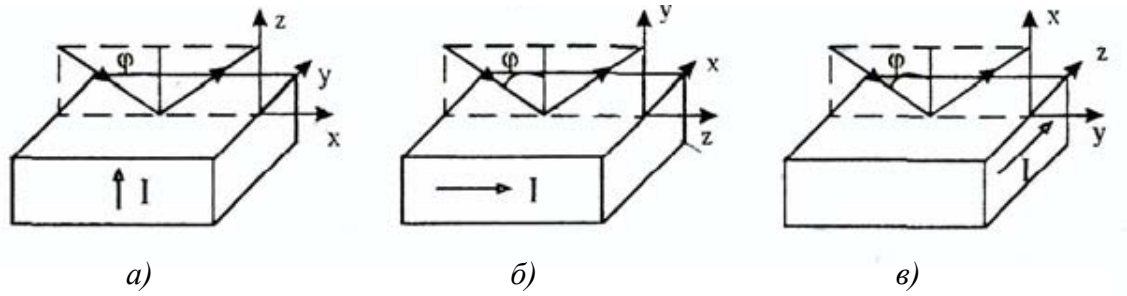


Рис. 3.1. Взаимное расположение образца, вектора намагниченности $\mathbf{I}$ и плоскости падения света в случае полярного (а), меридионального (б) и экваториального (в) эффектов Керра.

В зависимости от взаимного расположения вектора намагниченности $\mathbf{I}$, плоскости образца и плоскости падения света различают полярный (ПЭК), меридиональный (МЭК) и экваториальный (ЭЭК) эффекты Керра (рис. 3.1).

Вектор намагниченности $\mathbf{I}$ ориентирован перпендикулярно отражающей поверхности и параллельно плоскости падения в полярном эффекте (рис. 3.1а). Геометрия меридионального эффекта Керра показана на рис. 3.1б. Влияние намагниченности в обоих этих эффектах выражается в повороте плоскости поляризации и появлению эллиптичности отражённого линейно поляризованного света. Экваториальный эффект Керра (рис. 3.1в) наблюдается, когда вектор намагниченности ориентирован перпендикулярно к плоскости падения света. ЭЭК заключается в изменении интенсивности и сдвиге фазы p -компоненты света, отражённого от намагниченного вещества. При переходе от геометрии ЭЭК к геометрии МЭК наблюдается также квадратичное изменение интенсивности отраженного от образца света. Этот эффект называется ориентационным магнитооптическим эффектом.

Можно показать [122], что при больших значениях диэлектрической проницаемости ϵ величина ПЭК пропорциональна $\epsilon^{-3/2}$, в то время как величины МЭК и ЭЭК пропорциональны ϵ^{-2} при аналогичных условиях. Таким образом, геометрия ПЭК предпочтительнее, если нужно получить

большие углы вращения. ПЭК имеет большое значение для оптического хранения данных, так как он является основой для считывания информации с магнитооптических дисков. В то же время, для магнитооптических исследований такая геометрия не всегда удобна, так как не позволяет намагничивать тонкоплёночные образцы в малых полях. Поэтому в данной работе применялась геометрия ЭЭК.

3.1.2. Экваториальный эффект Керра

В теории магнитооптических явлений свойства материальной среды задаются видом тензоров диэлектрической и магнитной проницаемостей среды $\hat{\epsilon}$ и $\hat{\mu}$. В простейшем случае изотропной среды или кубического кристалла тензоры диэлектрической и магнитной проницаемостей представляют собой антисимметричные тензоры второго ранга с одной комплексной недиагональной компонентой. Если недиагональная компонента отлична от нуля в тензоре $\hat{\epsilon}$, среда называется гироэлектрической, если в тензоре $\hat{\mu}$, гиромагнитной.

Пусть гироэлектрическая среда, намагниченная вдоль оси z (рис. 3.1в), характеризуется тензором диэлектрической проницаемости вида

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon & -i\epsilon' & 0 \\ i\epsilon' & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_0 \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

где $\epsilon' = \epsilon'_1 - i\epsilon'_2$ — комплексный магнитооптический параметр среды, пропорциональный её намагниченности, а $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$. Тогда при решении уравнений Максвелла

$$\begin{cases} \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \\ \operatorname{div} \mathbf{D} = 0 \\ \operatorname{div} \mathbf{B} = 0 \end{cases} \quad (3.2)$$

и тензорного уравнения

$$\mathbf{D} = \hat{\varepsilon} \mathbf{E} \quad (3.3)$$

можно получить [118] следующую формулу для величины экваториального эффекта Керра:

$$TKE = a\varepsilon'_1 + b\varepsilon'_2, \quad (3.4)$$

где

$$\begin{aligned} a &= 2 \sin 2\varphi \frac{A_1}{A_1^2 + B_1^2}, \quad b = 2 \sin 2\varphi \frac{B_1}{A_1^2 + B_1^2}, \\ A_1 &= \varepsilon_2(2\varepsilon_1 \cos^2 \varphi - 1), \quad B_1 = (\varepsilon_2^2 - \varepsilon_1^2) \cos^2 \varphi + \varepsilon_1 - \sin^2 \varphi, \end{aligned} \quad (3.5)$$

а φ — угол падения света.

Из соотношений (3.4) и (3.5) видно, что величину ЭЭК удобно использовать при расчёте недиагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости. Зная действительную и мнимую части его диагональных компонент ε_1 и ε_2 , а также измерив значения ЭЭК при двух углах падения φ , можно получить систему уравнений вида (3.4) для вычисления величин ε'_1 и ε'_2 .

Оптические переходы в твёрдом теле вносят свой вклад в компоненты тензора диэлектрической проницаемости. Следуя Аргиресу [123], вклад в компоненты тензора диэлектрической проницаемости за счёт межзонных переходов можно записать в виде:

$$\varepsilon_2 \sim \sum_{\sigma, m, n} \int |P_{mn}|^2 \delta(\omega - \omega_{mn}) d^3 k, \quad (3.6)$$

$$\varepsilon'_2 \sim \pm \sum_{\sigma, m, n} \int Q_{mn} \delta(\omega - \omega_{mn}) d^3 k,$$

где σ — спин (знаки «+» и «-» указывают направление спина), m и n — свободные и занятые состояния. Таким образом, поведение компонент тензора определяется величиной матричных элементов и межзонной плотностью состояний:

$$\varepsilon_2 \sim \varepsilon'_2 \sim \sum_{m, n} f_{mn} \int \frac{dS}{\nabla_k(E_m - E_n)}, \quad (3.7)$$

где f_{mn} — межзонная сила осциллятора, а S — изоэнергетическая поверхность, определяемая условием:

$$\hbar\omega = E_m(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}). \quad (3.8)$$

В критических точках $\nabla(E_m - E_n) = 0$, т.е. наличие особенностей в электронном энергетическом спектре приводит к особенностям в спектральных зависимостях компонент тензора диэлектрической проницаемости. А поскольку вид магнитооптических спектров (в т.ч. спектров ЭЭК) зависит от компонент тензора диэлектрической проницаемости, то в магнитооптических спектрах также должны появляться особенности [3].

Величина ЭЭК является нечётной по намагниченности. Поэтому он широко используется для магнитных исследований, в частности, для наблюдения магнитных доменов на поверхности намагниченного образца. Кроме того, этот эффект позволяет создать конструкцию зеркал, намагниченных в поперечном направлении, вместо невзаимных оптических устройств [3].

3.1.3. Теоретическое описание магнитооптических свойств гранулированных материалов

В гранулированных материалах зависимость величины ЭЭЖ от намагниченности является более сложной. Для теоретического описания магнитооптических свойств гранулированных материалов был разработан метод, основанный на приближении Максвелла — Гарнетта [124]. В теории Максвелла — Гарнетта рассматривается взвесь сферических частиц металла с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{xx,1} = \varepsilon'_{xx,1} - i\varepsilon''_{xx,1}$ в среде с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{xx,2} = \varepsilon'_{xx,2} - i\varepsilon''_{xx,2}$. В рамках этого приближения, для сферических частиц уравнение для эффективной проницаемости $\varepsilon_{xx,МГ}$ имеет вид:

$$\frac{\varepsilon_{xx,МГ} - \varepsilon_{xx,2}}{\varepsilon_{xx,МГ} + 2\varepsilon_{xx,2}} - f \frac{\varepsilon_{xx,1} - \varepsilon_{xx,2}}{\varepsilon_{xx,1} + 2\varepsilon_{xx,2}} = 0, \quad (3.9)$$

где $f = a^3/b^3$ — объёмная концентрация магнитной компоненты, a и b — радиусы, соответственно, внутренней сферы (частицы металла) и внешней сферы (частицы диэлектрика), см. рис. 3.2а [124].

Приближение Максвелла — Гарнетта хорошо предсказывает положение резонансного пика оптического поглощения диспергированного металла, но даёт завышенное значение его амплитуды. Кроме того, этот метод пригоден только для малых объёмных концентраций частиц ($f < 0,4$), т.е. в том случае, когда в материале имеются отдельные частицы, внедрённые в матрицу. Приближение Максвелла — Гарнетта также не описывает перколяционного перехода, имеющего место в наноккомпозитах металл-диэлектрик [124].

Лучшего совпадения теоретических и экспериментальных результатов при описании магнитооптических свойств гранулированных сред можно достичь, используя симметризованный метод Максвелла —

Гарнетта (СМГ), в котором учитываются два разных типа частиц [125].

§ 3.2. Методика измерений

3.2.1. Экспериментальная установка

В настоящей работе при магнитооптических исследованиях использовалась геометрия экваториального эффекта Керра (ЭЭК).

В отличие от ПЭК и МЭК, при которых происходит поворот плоскости поляризации света, ЭЭК заключается в изменении интенсивности и сдвиге фазы p -компоненты света, отражённого от ферромагнетика при его намагничивании. Соответственно, при измерении величины ЭЭК не требуется анализатор, применяемый при измерениях поворота плоскости поляризации. Наличие анализатора привело бы к ослаблению чувствительности и дополнительным ошибкам. Кроме того, в случае ПЭК, образец намагничивается перпендикулярно отражающей поверхности. Для тонкоплёночных образцов и лент это направление не является направлением лёгкого намагничивания, что делает невозможным проведение измерений в малых полях.

Поскольку величина ЭЭК пропорциональна намагниченности образца, то изучая зависимость ЭЭК от приложенного магнитного поля, можно получить кривую намагничивания. Причём для объёмных образцов такая кривая будет характеризовать намагниченность поверхности образца и может отличаться от кривой намагниченности для объёма.

Для измерения величины эффекта использовался динамический метод, при котором исследуемый образец находится в переменном магнитном поле частотой 40 Гц. Динамический метод позволяет применять дифференциальную схему измерений, благодаря которой достигается точность в изменении относительной интенсивности света $2 \cdot 10^{-5}$. Принципиальная схема установки приведена на рис. 3.2.

Свет от галогенной лампы 1 проходит через монохроматор 2 (ДМР-4), на котором можно установить определённую длину волны. Далее с помощью поляризатора 3 (призмы Глана) выделяется p -компонента света. Свет проходит через линзу 4, фокусируясь тем самым на образце 5. Образец находится между полюсами электромагнита 6, создающего переменное магнитное поле частотой 40 Гц. Отражённый свет направляется зеркалом 7 и линзой 8 в окошко фотоприёмника 9. В зависимости от длины волны падающего света приёмником служит фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) Hamamatsu H8249-101 (для больших частот) или фотосопротивление PbS (для малых частот).

На выходе фотоприёмника формируются две составляющие сигнала: постоянная $I_{пост.}$ и переменная $I_{пер.}$. Первая пропорциональна интенсивности отражённого света, вторая — изменению интенсивности при перемагничивании.

Переменная составляющая усиливается и преобразуется на селективном усилителе-преобразователе 10. При работе с ФЭУ применяется усилитель-преобразователь SR-530, при работе с фотосопротивлением PbS применяется УПИ-2. Данные с фотоприёмника и селективного усилителя поступают через АЦП 11 на ЭВМ 12.

Опорный сигнал на селективный усилитель-преобразователь подаётся от звукового генератора 13 (GAG-810). Этот же генератор через усилитель 14 (100У-101) питает электромагнит 6.

Программа ЭВМ производит усреднение данных, полученных с фотоприёмника и селективного усилителя и вычисляет величину ЭЭК, которая определяется соотношением:

$$TKE = \frac{I_{пер.}}{I_{пост.}} 10^{-k}, \quad (3.10)$$

где k — коэффициент усиления селективного усилителя. Количество измерений для одной точки и коэффициент k можно задавать вручную в зависимости от качества сигнала и сложности записываемой кривой.

Также с ЭВМ через АЦП 11 связаны монохроматор 4 и усилитель 14 и термопары, используемые при низко- и высокотемпературных измерениях. Это позволяет программе регистрировать значения длины волны света, напряжённости магнитного поля и температуры.

Экспериментальная установка позволяет получать спектральные зависимости величины ЭЭК в диапазоне энергий от 0,5 до 4,5 эВ (при неизменных напряжённости поля и температуре), полевые зависимости в магнитных полях напряжённостью до 3,5 кЭ (при неизменной длине волны и температуре) и температурные зависимости в области температур от 15 до 400 К (при неизменной напряжённости поля и длине волны).

3.2.2. Измерения при низких и высоких температурах

Для измерений в области низких температур образцы помещаются в продувной гелиевый криостат. Схема криостата изображена на рис. 3.3.

В сосуде Дьюара с жидким гелием 1 повышается давление с помощью резиновой камеры 2. Тем самым создаётся поток испаряющегося гелия через колбу криостата 3. Колба изготовлена из стекла с вакуумными стенками и помещается между полюсами электромагнита. Пучок света попадает на образец 4 через специальное окошко в колбе. Отражённый пучок выходит через второе окошко. Благодаря наличию окошек удаётся достигнуть минимальных искажений световых пучков при прохождении криостата.

Поток испаряющегося гелия, проходя через колбу, обдувает образец. Этот поток регулируется кранами 5 и 6, расположенными в верхней и нижней частях колбы. Регулируя поток, можно изменять температуру образца в пределах от 15 до 300 К. Скорость изменения температуры при охлаждении и нагревании образца составляет 1–3 К/мин. Для измерения температуры используется термопара «Cu — FeCu», один из спаев которой помещён в жидкий азот ($T = 77\text{ K}$), а второй закреплён на образце.

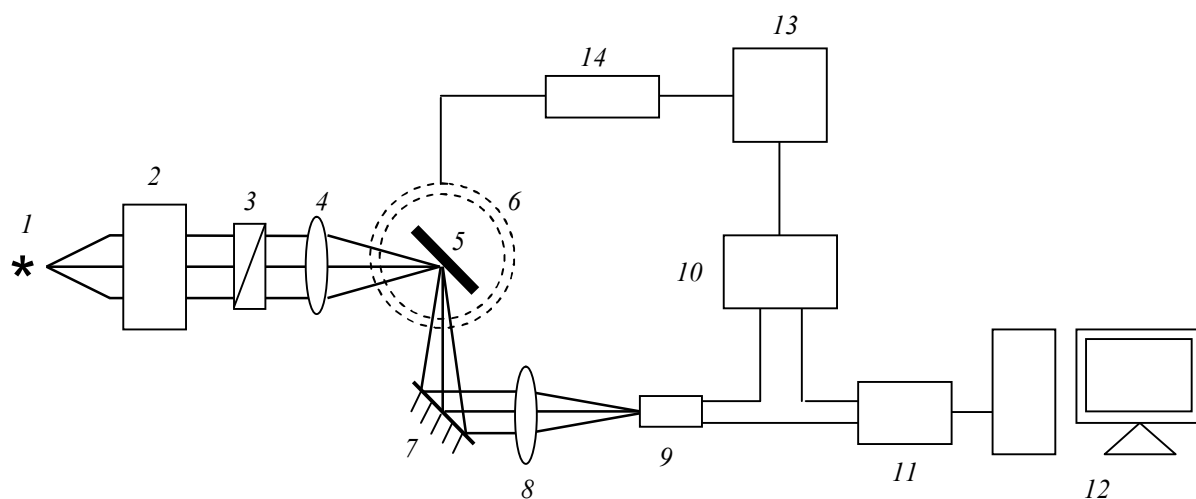


Рис. 3.2. Принципиальная схема установки. 1 — галогенная лампа; 2 — монохроматор; 3 — поляризатор; 4, 8 — линзы; 5 — образец; 6 — электромагнит; 7 — зеркало; 9 — фотоприёмник (ФЭУ или PbS); 10 — селективный усилитель-преобразователь; 11 — АЦП; 12 — ЭВМ; 13 — звуковой генератор; 14 — усилитель.

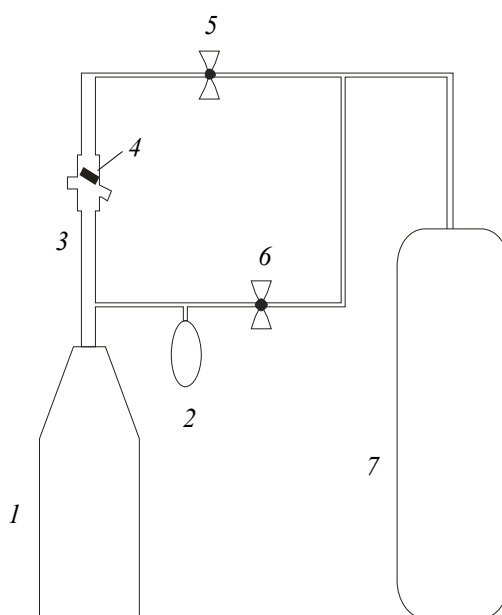


Рис. 3.3. Схема продувочного криостата. 1 — сосуд Дьюара с жидким гелием; 2 — резиновая камера; 3 — колба криостата; 4 — образец; 5, 6 — краны регулирования потока; 7 — газгольдер для отработанного гелия.

Отработанный газообразный гелий поступает в газгольдер 7, после чего может быть доставлен на гелиевую станцию для повторного сжижения.

При измерениях в области высоких температур образец обдувается горячим воздухом. Для этого поток сжатого воздуха пропускается через трубку с нагревательным элементом, после чего поток направляется на образец. Меняя напряжение на нагревательном элементе, можно регулировать температуру в пределах от 300 до 400 K. Скорость изменения температуры составляет также 1–3 K/мин.

Для измерения температуры применяется термопара «медь — константан», один спай которой помещается в тающий лёд ($T = 273\text{ K}$), а второй закреплён на образце.

3.2.3. Источники ошибок

Ошибки при измерениях могут вносить шумы и наводки в электрических цепях, погрешности считывания приборов (т.е., систематические ошибки), а также погрешности оптической настройки (случайные). К погрешностям оптической настройки относятся ошибка установки угла падения света, ошибка сходимости падающего пучка света, немонохроматичность пучка, ошибка установки поляризатора на p -компоненту.

Для уменьшения электромагнитных наводок в измерительных цепях применяются коаксиальные кабели. Проверка отсутствия наводок в установке проводилась измерением ЭЭК на s -компоненте света, для которой его величина равна нулю.

Ошибка установки угла падения составляла около $0,5^\circ$, угол падения определяется по шкале, на которую направляется отражённый пучок. Точность сходимости пучка падающего света $1,5^\circ$. Относительная немонохроматичность пучка, выходящего из монохроматора, составила

$\frac{\Delta E}{E} = 3 \cdot 10^{-3}$. При установке монохроматора, положение p -компоненты определяется по минимуму интенсивности отражённого света при угле падения, близкому к углу Брюстера. Такая операция приводит к ошибке около $15'$, что не должно сказываться на величине измеряемых эффектов.

Минимальная величина ЭЭК, регистрируемая установкой, составляет $2 \cdot 10^{-5}$.

Глава 4

Магнитооптические свойства тройных и четверных Ni-Mn-содержащих сплавов Гейслера

§ 4.1. Исследуемые образцы

В четвёртой главе приведены результаты измерений ЭЭК для тройных и четверных сплавов Гейслера. По каждой группе исследованных образцов приведены экспериментальные данные, полученные в ходе работы и их обсуждение.

В ходе работы были проведены исследования нескольких серий образцов сплавов Гейслера. Были исследованы тройные и четверные сплавы Гейслера. Перечень образцов представлен в табл. 1.

В качестве базового образца была выбрана тонкая поликристаллическая плёнка $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ (концентрация в атомных процентах). Далее изменялся состав образцов: производились замены одних элементов другими, изменение концентраций или добавление четвёртого элемента. Кроме того, менялись типы образцов (тонкие плёнки, ленты, моно- и поликристаллы). Таким образом можно было изучить изменение свойств образцов при изменении их параметров.

Базовый образец — тонкая плёнка толщиной $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ 1 мкм — был получен в Баскской Научной Организации (*Basque Foundation for Science*) в Бильбао (Испания) путём радиочастотного магнетронного распыления на монокристаллическую пластинку MgO при температуре 320 K. Компоненты плёнки отжигались при температуре 1073 K в течение 1 ч в условиях высокого вакуума [9].

В отличие от обычного диодного распыления, магнетронное распыление позволяет получать высокую плотность ионного тока, а значит, и высокие скорости распыления при относительно низких давлениях [126], [127].

Таблица 1.

Состав	Тип образцов	Метод получения	Толщина
$\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$	Тонкая плёнка	Магнетронное распыление	1 <i>мкм</i>
$\text{Ni}_{49,44}\text{Fe}_{18,64}\text{Co}_{4,09}\text{Ga}_{27,83}$	Тонкая плёнка	Магнетронное распыление	1 <i>мкм</i>
$\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$	Поликристалл	Индукционная плавка	Объёмный образец
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	Тонкая плёнка	Импульсное лазерное осаждение	200 <i>нм</i>
$\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$	Лента	Быстрая кристаллизация	10 <i>мкм</i>
$\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{34}\text{In}_{12}\text{Si}_2$ и $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{34}\text{In}_{11}\text{Si}_2$	Тонкие плёнки	Магнетронное распыление	75 <i>нм</i>
$\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13,3}\text{Co}_5$	Монокристаллы	Метод Чохральского	Объёмные образцы

Плёнка $\text{Ni}_{49,44}\text{Fe}_{18,64}\text{Co}_{4,09}\text{Ga}_{27,83}$, в которой атомы марганца заменены атомами железа и частично — атомами кобальта, толщиной 1 *мкм*, также как и предыдущая, напылялась в Баскской Научной Организации магнетронным распылением на подложку MgO при $T = 773\text{ K}$ [128].

Также были исследованы магнитооптические свойства поликристалла $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$. Поликристаллический слиток номинального состава $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ был изготовлен в Университете Тохоку (Япония) путём индукционной плавки в атмосфере аргона. Поликристаллические образцы были получены путём горячей прокатки при температуре 1273 *K* и последующего отжига при той же температуре в течение 168 ч. Данные рентгеновской дифракции при комнатной температуре показали, что кристалл $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ имеет кубическую структуру [129].

Магнитооптические свойства лент нестехиометрических сплавов Гейслера Ni-Mn-In были изучены для серии образцов с незначительными вариациями концентраций компонентов. Образцы были получены в Университете Овьедо (Испания) методом быстрой кристаллизации. Однако, магнитооптический отклик был обнаружен только на ленте состава $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$. Намагниченность этой ленты была на два порядка выше, чем у остальных лент данной серии (см. рис. 4.12) [130].

Лента $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$ была получена из мишени номинального состава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{41}\text{In}_{12}$ путём быстрой кристаллизации. Первоначально мишень была получена методом дуговой плавки из элементов Ni, Mn и In высокой чистоты ($> 99,98\%$) и многократной переплавки для обеспечения однородности химического состава. После этого мишень была подвергнута отжигу в высоком вакууме в течение 24 ч при температуре 1173 K, а потом охлаждена до комнатной температуры. Затем сплав плавился в индукционном кварцевом тигле и осаждался на вращающемся медном колесе со скоростью 48 м/с. Процесс формования из расплава проходил в атмосфере аргона. Полученная лента имеет толщину 10 мкм, ширину 2–3 мм и длину 3–4 см.

Состав полученной ленты был установлен с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, проведенной для различных фрагментов в сечении и на поверхности ленты. Средний состав определяется формулой $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$. Рентгеновские спектры показали сходство среднего состава в различных фрагментах ленты [130].

Тонкая плёнка состава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ толщиной 200 нм изготавливалась в Балтийском Федеральном Университете им. И. Канта (Калининград) методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) на подложке MgO, имеющей параметр решётки близкий к изучаемому сплаву. Первоначально были изготовлены мишени, созданные методом дуговой плавки в атмосфере аргона из высокочистых материалов (Ni, Mn: 99,9%; In: 99,9995%). Изготовленная мишень отжигалась 24 ч в вакууме ($\approx 10^{-2}$ Па) при температуре

1123 К. Фазовый состав и кристаллическая структура полученной мишени определялись методом порошковой рентгеновской дифракции [131].

Подложка для плёнки $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ предварительно нагревалась в вакууме до температуры 423 К, затем в камеру осуществлялся напуск кислорода до давления 2,67 Па и подложки отжигались при 873 К в течение 5 мин, а затем охлаждались в атмосфере кислорода. Для напыления использовался твердотельный Nd:YAG-лазер, работающий на длине волны 532 нм. Энергия накачки лазера составляла 15,8 Дж, энергия импульса 80 мДж, частота генерации 50 Гц. Для напыления пленки толщиной 200 нм потребовалось 400 000 импульсов. После напыления пленка $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ отжигалась в вакууме при температуре 598 К [131].

Теперь перейдём к четверным сплавам Гейслера, где помимо трёх основных элементов присутствует в небольшом количестве четвёртый.

Монокристаллы $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13,3}\text{Co}_5$ были изготовлены в Баскской Научной Организации (Бильбао, Испания). В монокристаллах $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13,3}\text{Co}_5$ в качестве четвёртого элемента присутствует кобальт концентрацией 5 ат. %. Монокристаллические образцы $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13,3}\text{Co}_5$ выращивались методом Чохральского. Метод заключается в вытягивании вверх от свободной поверхности большого объёма расплава с инициацией начала кристаллизации с помощью внесения на свободную поверхность расплава затравочного кристалла заданной структуры и кристаллографической ориентации [132].

Через 24 ч после гомогенизации при температуре 1170 К в условиях вакуума, один монокристалл $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13,3}\text{Co}_5$ закалялся в холодной воде (*WQ*), а другой (*SC*) после закалки отжигался при 770 К в течение 20 мин, а затем медленно охлаждался для обеспечения полного атомного упорядочения (подробнее см. в [133]). Структурные свойства были проверены с помощью рентгеновской дифракции и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Результат рентгеновской спектроскопии

показал одинаковый состав образцов в пределах точности метода, которая составляет менее 0,1 %.

Тонкие плёнки $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{34}\text{In}_{12}\text{Si}_2$ ($\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{34}\text{In}_{11}\text{Si}_2$) изготовлены в Университете Небраски (Линкольн, США). В тонких плёнках $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{34}\text{In}_{12}\text{Si}_2$ ($\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{34}\text{In}_{11}\text{Si}_2$) обычный состав Ni-Mn-In дополнен двумя процентами кремния. Была использована серия из нескольких образцов, полученных методом магнетронного распыления:

1. Образец $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{34}\text{In}_{12}\text{Si}_2$ (мартенситный переход смещён в область $\sim 400\text{ K}$) представляет собой смесь мартенситной и аустенитной фаз в широком диапазоне температур.

2. Образец $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{34}\text{In}_{12}\text{Si}_2$ (мартенситный переход смещён в область низких температур) находится в аустенитной фазе в широком диапазоне температур.

3. Образец $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{34}\text{In}_{11}\text{Si}_2$, претерпевающий мартенситный переход при изменении температуры.

Толщина всех плёнок составляет 75 нм. Образцы этой серии были произведены путём магнетронного распыления из четырёх мишеней на подложку MgO. После этого образцы отжигались. Причём образец, находящийся в аустенитной фазе, отжигался при более высокой температуре и в течение более длительного времени. Тем самым удалось добиться различия кристаллических структур образцов. Состав образцов определяли энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией с точностью 3%. Проверку наличия мартенситной или аустенитной фазы в образцах определяли с помощью рентгеновской дифракции. Кроме того, на поверхности образцов был нанесён защитный слой никеля толщиной 2 нм, который окислился с образованием пассивного слоя оксида никеля NiO.

§ 4.2. Полные сплавы Гейслера

4.2.1. Тонкая плёнка $Ni_{49,5}Mn_{28}Ga_{22,5}$

Рассмотрение результатов начнём с базового образца $Ni_{49,5}Mn_{28}Ga_{22,5}$. Исследование температурной зависимости намагниченности для этой плёнки показало [9], что температура Кюри $T_C = 370\text{ K}$ и что в ней происходит магнито-структурный (мартенситный) переход из ферромагнитной аустенитной фазы в ферромагнитную мартенситную при $T_M = 316\text{ K}$, что хорошо согласуется с параметрами мартенситного перехода в монокристалле Ni_2MnGa [24]. Температурная зависимость намагниченности приведена на рис. 4.1.

На рис. 4.2 приведены температурные зависимости ЭЭК для тонкой плёнки $Ni_{49,5}Mn_{28}Ga_{22,5}$, полученные в магнитных полях напряжённостью 250 Э (рис. 4.2а) и 3 кЭ (рис. 4.2б). Значение температуры Кюри T_C , определённое по резкому уменьшению величины ЭЭК, составило около 365 K, что согласуется с результатами измерений намагниченности, представленными в работе [9] (рис. 4.1).

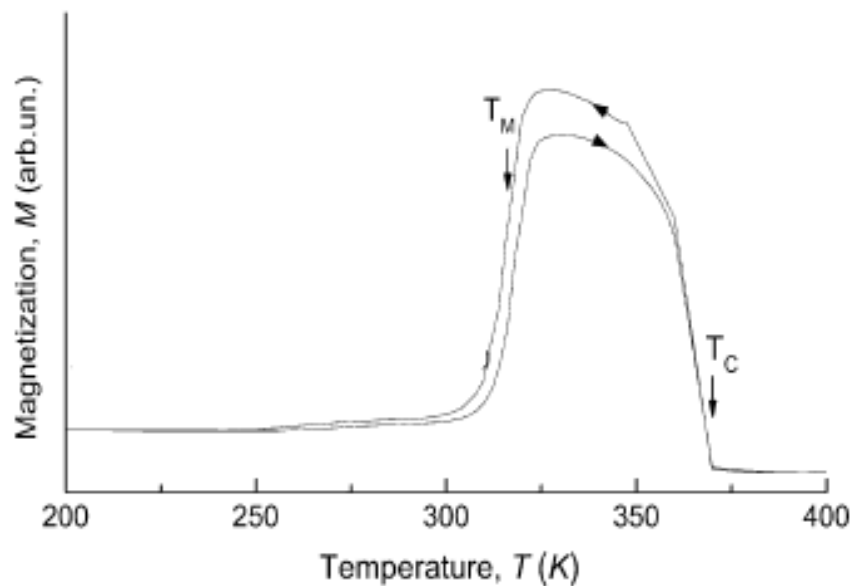


Рис. 4.1. Температурная зависимость намагниченности тонкой плёнки Ni_2MnGa в поле напряжённостью 50 Э [9].

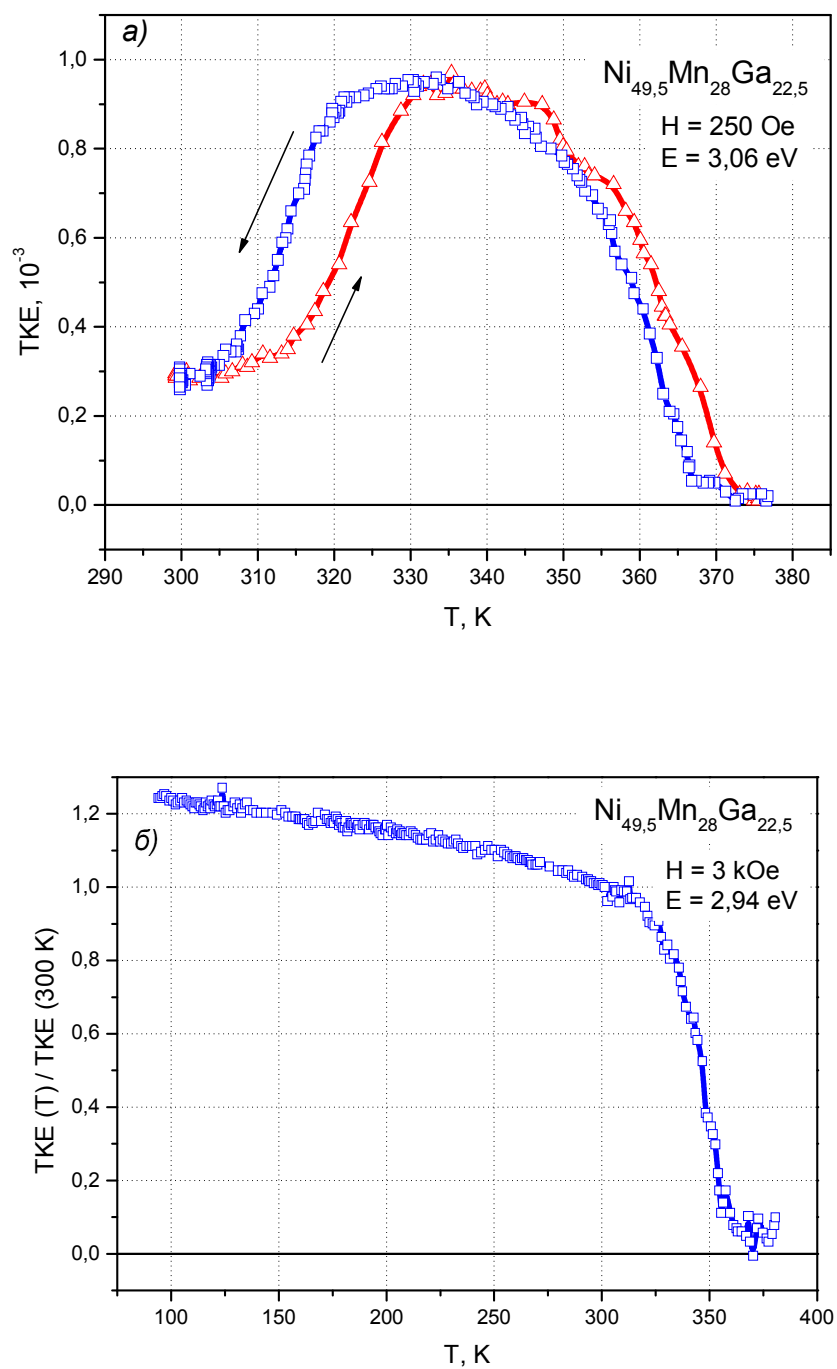


Рис. 4.2. Температурные зависимости ЭЭК (*transversal Kerr effect, TKE*) тонкой плёнки $\text{Ni}_{49.5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22.5}$ в поле напряжённостью 250 Э (а) и в поле напряжённостью 3 кЭ (б). Величины ЭЭК в поле 3 кЭ нормированы на величину при $T = 300$ К.

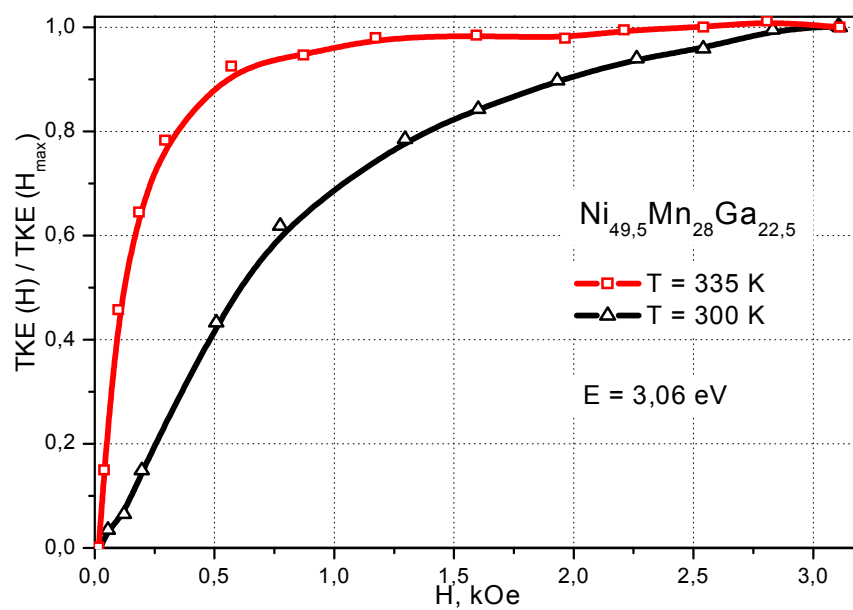


Рис. 4.3. Полевые зависимости ЭАК тонкой плёнок $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ в аустенитной ($T = 335\text{ K}$) и мартенситной ($T = 300\text{ K}$) фазах. Величины ЭАК нормированы на величину в максимальном поле.

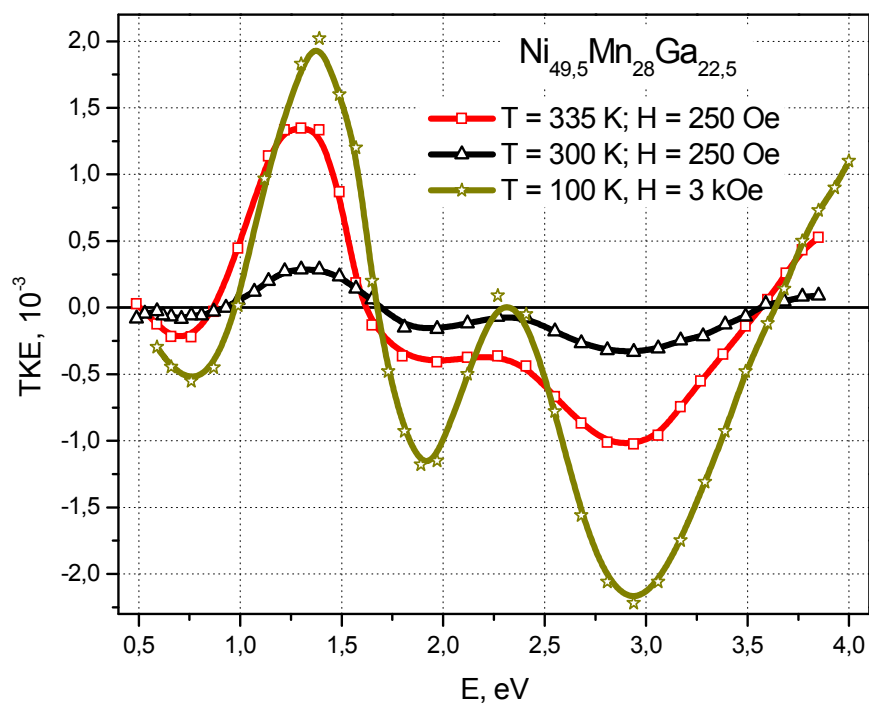


Рис. 4.4. Спектральные зависимости ЭАК тонкой плёнки $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ в аустенитной ($T = 335\text{ K}$) и мартенситной ($T = 100, 300\text{ K}$) фазах.

На кривой, полученной в поле 250 Э, в интервале температур от 300 до 330 K при охлаждении и нагревании образца наблюдается температурный гистерезис и падение величины эффекта с уменьшением температуры. Такое поведение свидетельствует о мартенситном переходе в этой области температур и объясняется большой магнитной анизотропией мартенситной фазы (см. рис. 4.3). Мартенситный переход подавляется в поле 3 кЭ (рис. 4.2б), на температурной зависимости ЭЭК отсутствуют аномалии, и величина эффекта возрастает с уменьшением температуры. В целом, вид кривой подобен температурной зависимости намагниченности, полученной в режиме «охлаждения в поле» (*FC*) для монокристаллического образца Ni_2MnGa [24].

Исследование зависимости ЭЭК от приложенного магнитного поля для тонкой плёнки $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ подтвердило, что при мартенситном переходе меняются магнитные свойства образца. Это видно из графиков, приведённых на рис. 4.3: мартенситная фаза является более магнитожёсткой ($H_S \sim 3$ кЭ), нежели аустенитная ($H_S \sim 1$ кЭ).

На рис. 4.4 показаны спектральные зависимости ЭЭК в поле 250 Э при фиксированной длине волны света, при температурах 335 и 300 K — т.е. выше и ниже температуры мартенситного перехода. Также представлен спектр при $T = 100$ K в поле напряжённостью 3 кЭ. Спектры имеют одинаковое количество пиков и различаются только интенсивностью (что соответствует рассмотренной выше температурной зависимости). В спектрах видны четыре характерных пика: три отрицательных при $E \sim 0,75$; 1,9 и 2,9 эВ и один положительный при $E \sim 1,4$ эВ.

Согласно теоретическим расчётам электронной структуры (например, [8]), наличие наиболее интенсивных пиков в магнитооптических спектрах главным образом связано с переходами между $3d$ -уровнями переходных металлов (гибридизированных с s - и p -уровнями).

В спектре для аустенитной фазы можно заметить лишь незначительные изменения по сравнению со спектром мартенситной фазы (размытие пиков при 2 и 3 эВ, а также небольшое смещение инфракрасного положительного

пика в область малых энергий). Эти различия дают право говорить об отсутствии существенных изменений электронной структуры образца при мартенситном переходе.

Приведённые спектры ЭЭК подобны спектру для аустенитной фазы монокристалла Ni_2MnGa , приведённому в работе [24] (см. рис. 1.7), что свидетельствует об идентичности электронной структуры массивного образца и тонкой плёнки $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ в рассмотренной области энергий.

4.2.2. Тонкая плёнка $\text{Ni}_{49,44}\text{Fe}_{18,64}\text{Co}_{4,09}\text{Ga}_{27,83}$

В качестве второго образца рассмотрим тонкую плёнку $\text{Ni}_{49,44}\text{Fe}_{18,64}\text{Co}_{4,09}\text{Ga}_{27,83}$, в которой атомы марганца заменены атомами железа и частично — атомами кобальта.

В этой плёнке также наблюдался мартенситный переход из кубической ферромагнитной аустенитной фазы в ферромагнитную мартенситную фазу [128]. Мартенситный переход при температуре 250 K хорошо виден и на температурных зависимостях экваториального эффекта Керра, полученных в магнитных полях напряжённостью 250 Э и 2,6 кЭ (рис. 4.5а и 4.5б соответственно).

Для получения температурной зависимости ЭЭК образец охлаждался до $T = 77\text{ K}$ при выключенном магнитном поле (режим «охлаждения без поля», *ZFC*). После этого включалось поле $H = 250\text{ Э}$ и производилось измерение ЭЭК при нагревании образца до комнатной температуры. Следующим этапом было измерение ЭЭК при охлаждении (режим «охлаждения в поле», *FC*). Таким образом, был выявлен температурный

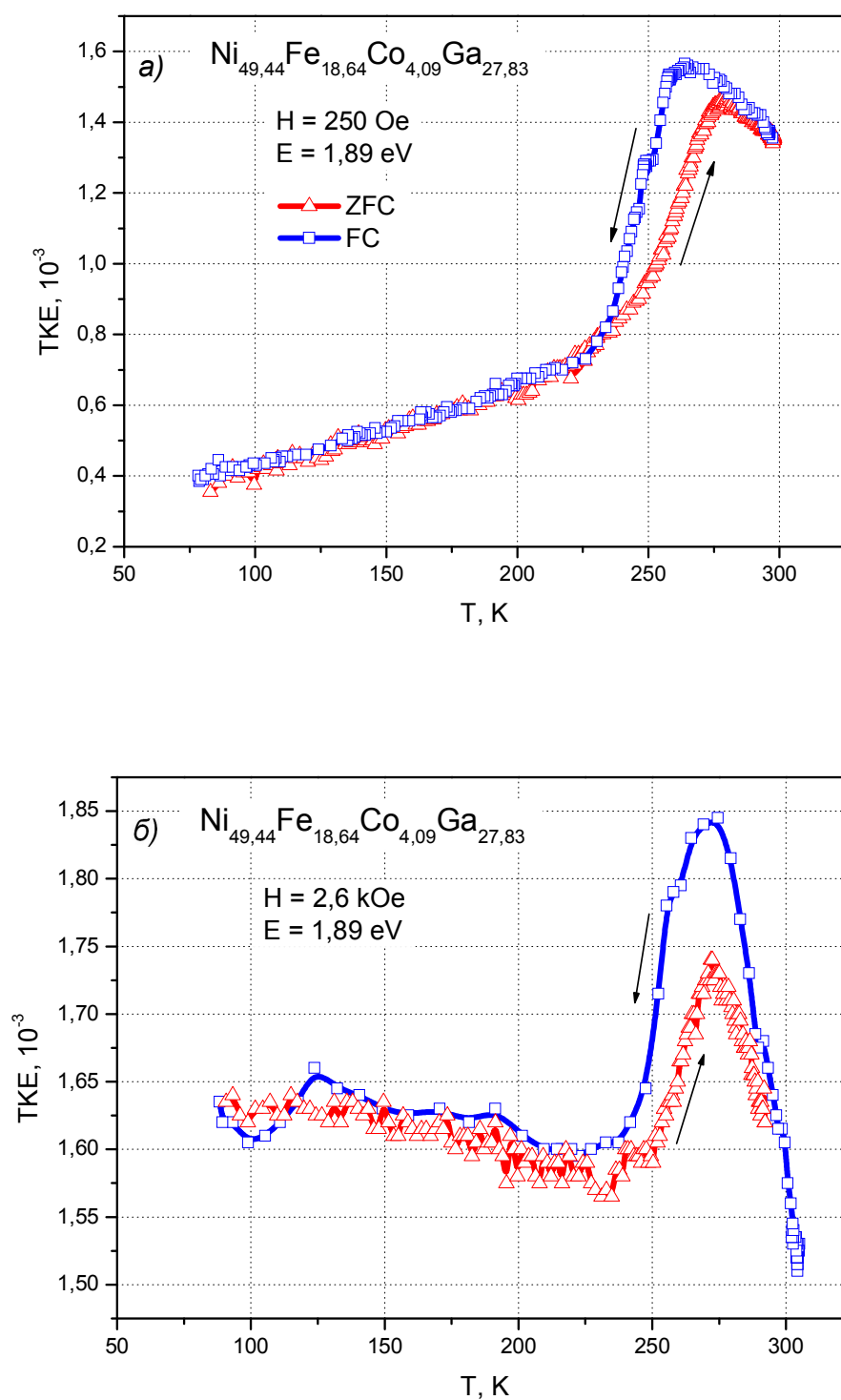


Рис. 4.5. Температурные зависимости ЭЭК тонкой плёнки $\text{Ni}_{49.44}\text{Fe}_{18.64}\text{Co}_{4.09}\text{Ga}_{27.83}$ в поле напряжённостью 250 Э (а) и в поле напряжённостью 2,6 кЭ (б).

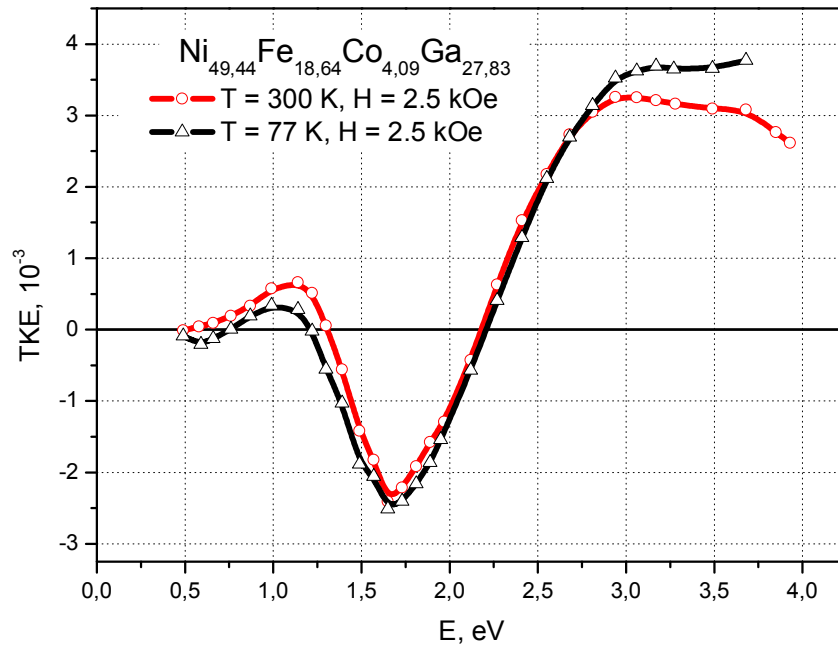


Рис. 4.6. Спектральные зависимости ЭЭК тонкой плёнки $\text{Ni}_{49,44}\text{Fe}_{18,64}\text{Co}_{4,09}\text{Ga}_{27,83}$ в аустенитной ($T = 300\text{ K}$) и мартенситной ($T = 77\text{ K}$) фазах.

гистерезис в области мартенситного перехода. Величина ЭЭК в интервале $230 — 260\text{ K}$ изменяется в два раза.

В поле напряжённостью $2,6\text{ кЭ}$ (рис. 4.5б) перепад величин ЭЭК значительно слабее, но наличие мартенситного перехода по-прежнему заметно. Для подавления мартенситного перехода в тонкой плёнке $\text{Ni}_{49,44}\text{Fe}_{18,64}\text{Co}_{4,09}\text{Ga}_{27,83}$ требуются более сильные поля.

Также как и для предыдущего образца, спектры ЭЭК в аустенитной и мартенситной фазах (рис. 4.6) не имеют существенных различий, за исключением соотношения величины положительных пиков. Видно, что при $E \sim 1\text{ эВ}$ величина ЭЭК больше в аустенитной фазе, а при 3 эВ — в мартенситной. Таким образом, в этом образце также не обнаружено существенного изменения электронной структуры при мартенситном переходе.

По своему виду спектры существенно отличаются от спектров предыдущего образца. Это различие подтверждает тот факт, что наличие пиков связано с переходами между $3d$ -уровнями (см. п. 4.2.1, [8]). При замене марганца на железо и кобальт в спектре $\text{Ni}_{49,44}\text{Fe}_{18,64}\text{Co}_{4,09}\text{Ga}_{27,83}$ в районе 3 эВ появляется положительный пик, тогда как у $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ в этом месте расположен отрицательный пик. В области $E < 2,3$ эВ спектры обоих образцов имеют три пика при близких значениях энергий. В спектре плёнки $\text{Ni}_{49,44}\text{Fe}_{18,64}\text{Co}_{4,09}\text{Ga}_{27,83}$ они расположены при $E \sim 0,6$ и $1,7$ эВ (отрицательные) и при $E \sim 1$ эВ (положительный). Легко видеть, что для плёнки $\text{Ni}_{49,44}\text{Fe}_{18,64}\text{Co}_{4,09}\text{Ga}_{27,83}$ все пики немного сдвинуты к меньшим энергиям. Кроме того, для разных плёнок заметно различается соотношение интенсивности пиков. В спектре плёнки $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ пик при 1,4 эВ больше по интенсивности, чем пик при 1,9 эВ. А в спектре плёнки $\text{Ni}_{49,44}\text{Fe}_{18,64}\text{Co}_{4,09}\text{Ga}_{27,83}$, наоборот, пик при 1,7 эВ интенсивнее пика при 1 эВ.

4.2.3. Поликристалл $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$

Также были исследованы магнитооптические свойства поликристалла $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$. Сплавы Fe–Mn–Ga относятся к сплавам с памятью формы. В отличие от Ni-содержащих сплавов, в них при понижении температуры наблюдается мартенситный переход из высокотемпературной парамагнитной аустенитной фазы кубической симметрии $L2_1$ в ферромагнитную мартенситную фазу тетрагональной $L1_0$, с широким (до 70 K) температурным гистерезисом при прямом и обратном мартенситном переходе [129].

Температурные зависимости намагниченности, измеренные в различных режимах [129], показаны на рис. 4.7. Видно, что зависимость намагниченности, полученная в малом поле при нагревании (рис. 4.7а) имеет два ярко выраженных изменения, тогда как кривая, полученная при охлаждении — только одно. Это связано с тем, что температура Кюри аустенитной фазы составляет около 150 K. Таким образом, при $T < 150$ K в

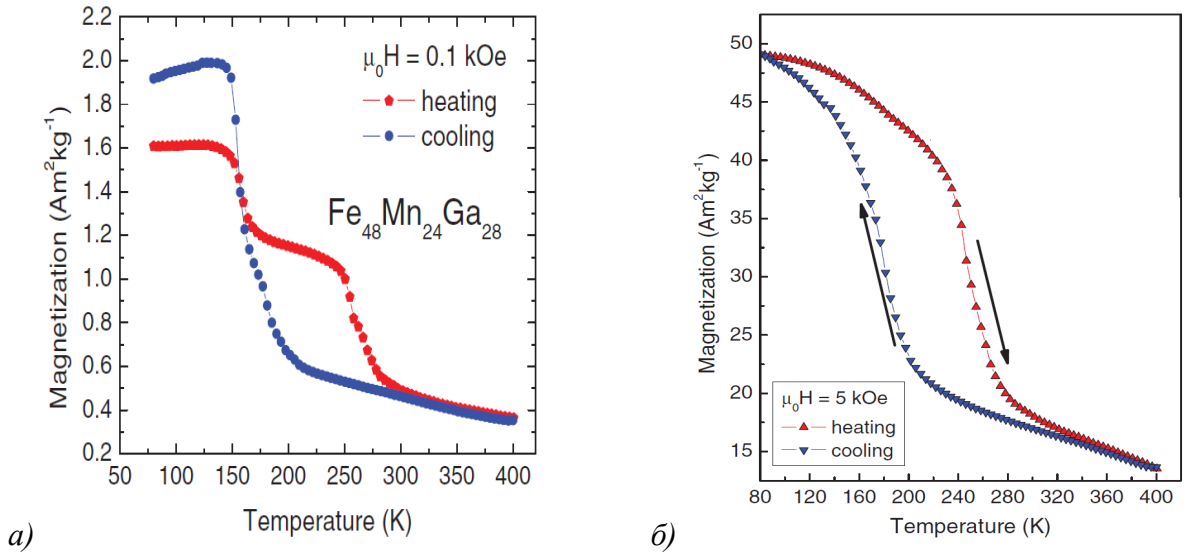


Рис. 4.7. Температурные зависимости намагниченности кристалла $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ в поле напряжённостью 100 Э (а) и в поле напряжённостью 5 кЭ (б) [129].

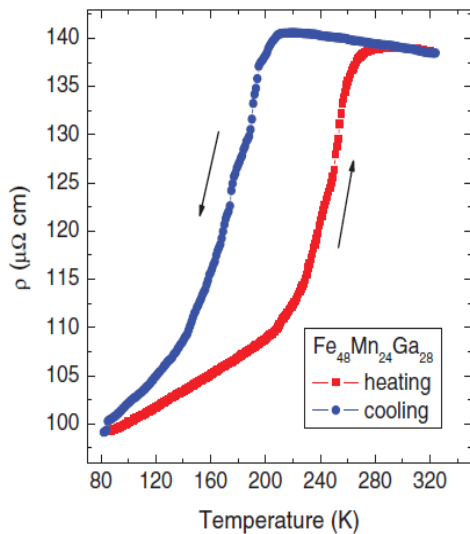


Рис. 4.8. Температурная зависимость сопротивления кристалла $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ [129].

малых полях проявляется наличие остаточного аустенита. В большом поле (рис. 4.7б) особенности в районе 150 K отсутствуют, т.к. доля аустенитной фазы мала и намагниченность мартенсита много больше, чем намагниченность аустенита. Определённые по рис. 4.7а характерные температуры начала и окончания мартенситного перехода составляют $M_s \sim 210 \text{ K}$ и $M_f \sim 140 \text{ K}$ (из аустенитной фазы в мартенситную) и $A_s \sim 143 \text{ K}$ и $A_f \sim 290 \text{ K}$ (из мартенситной фазы в аустенитную). Эта оценка приближительна, т.к. при температурах выше A_f остаётся некоторое количество ферромагнитной мартенситной фазы (см. рис. 4.7б) [129].

На рис. 4.8 представлена температурная зависимость сопротивления. При нагревании сопротивление линейно возрастает до 210 К. Из температурной зависимости намагниченности в малом поле (рис. 4.7а) следует, что при $T > 210$ К объёмное содержание парамагнитного аустенита превышает содержание ферромагнитного мартенсита. При охлаждении сопротивление начинает падать около 210 К, что означает формирование ферромагнитной мартенситной фазы [129].

Рассмотрим температурные зависимости величины ЭЭК для поликристалла $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$, полученные в режимах *ZFC* и *FC*, представленные на рис. 4.9. Следует отметить, что магнитооптический отклик уверенно наблюдается во всей исследованной области температур (от комнатной до 25 К). Этот факт указывает на ферромагнитный характер приповерхностного слоя.

Также как на температурных кривых намагниченности, представленных на рис. 4.7, на кривых ЭЭК, измеренных в слабых полях $H \approx 600$ Э (рис. 4.9а), наблюдается гистерезис ЭЭК в области мартенситного перехода. Но при этом ход температурных кривых ЭЭК противоположен ходу кривых намагниченности: величина ЭЭК больше при охлаждении, а намагниченность, наоборот, при нагревании.

Температурный гистерезис ЭЭК практически полностью подавляется в полях 2,8 кЭ (рис. 4.9б). Причина такого неожиданного на первый взгляд поведения сигнала ЭЭК связана с тем, что его величина хотя и пропорциональна намагниченности, но в магнитнонеоднородных средах ЭЭК может иметь более сложную зависимость от температуры, чем намагниченность. Так, в ферромагнитных композитах, состоящих из ферромагнитных включений в диэлектрической или полупроводниковой матрице, намагниченность пропорциональна объёму ферромагнитной фазы,

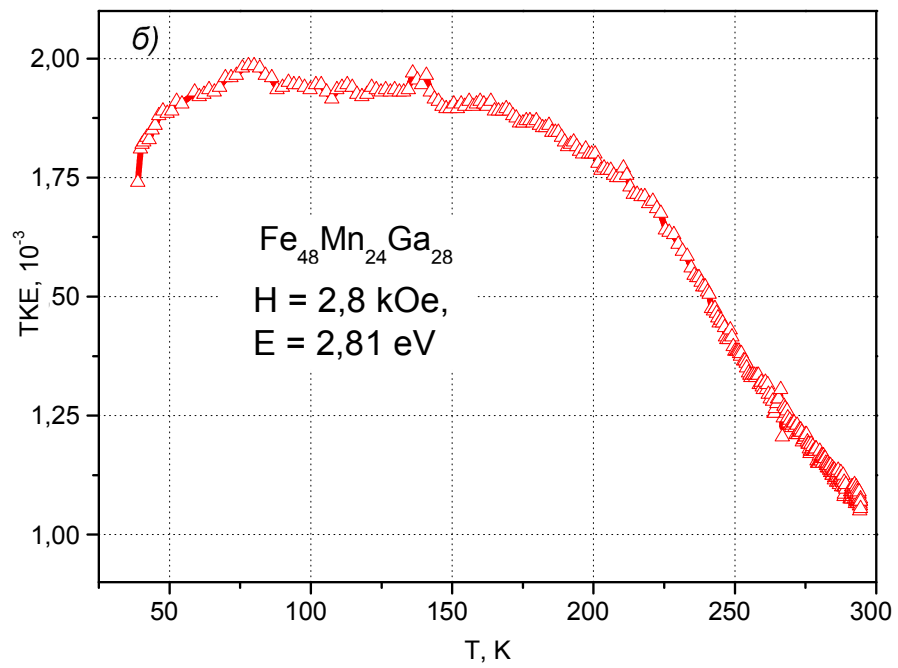
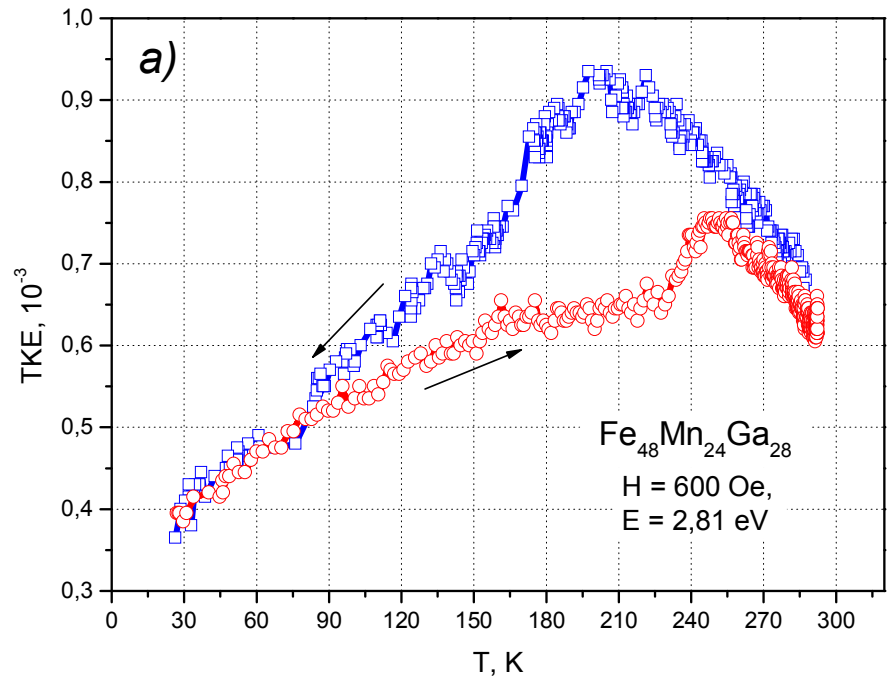


Рис. 4.9. Температурные зависимости ЭЭК кристалла $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ в поле напряжённостью 600 Э (a) и в поле напряжённостью 2,8 кЭ (б).

т.е. её концентрации. В то же время ЭЭК определяется тремя факторами: величиной компоненты намагниченности в плоскости пленки в данном поле (а следовательно, и магнитной анизотропией), оптическими свойствами, и микроструктурой композита, то есть формой и размером магнитных включений [134]–[136]. Поэтому магнитооптический отклик в таких композитах имеет немонотонную зависимость от концентрации ферромагнитной фазы с максимумом для составов вблизи порога перколяции [136].

Сплав $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ можно рассматривать как композит. При температуре 300 K ферромагнитные включения мартенсита изолированы друг от друга, их мало и большая их часть намагничивается в поле напряжённостью 600 Э (см. рис. 4.9a). С понижением температуры в диапазоне 300–200 K количество включений мартенсита почти линейно увеличивается, но пока они не сливаются в крупные частицы и поэтому перемагничиваются в слабом поле. В силу такой структуры величина ЭЭК и намагниченность растут практически синхронно с концентрацией мартенсита вплоть до $T \approx 200$ K. В окрестности этой температуры, соответствующей порогу перколяции, величина ЭЭК достигает максимальной величины. Видно, что температурная зависимость ЭЭК хорошо коррелирует с температурной зависимостью сопротивления, представленной на рис. 4.8 [129].

При дальнейшем понижении температуры начинается резкий рост мартенситной фазы, сопровождающийся появлением частиц с большой магнитной анизотропией. При этом хотя намагниченность растёт, величина ЭЭК падает в слабых полях за счёт усиления магнитной анизотропии и изменения микроструктуры, и слабо изменяется в сильных полях. При нагреве от низких температур происходит обратный процесс: максимум ЭЭК сигнала достигается вблизи порога перколяции ($T \approx 240$ K).

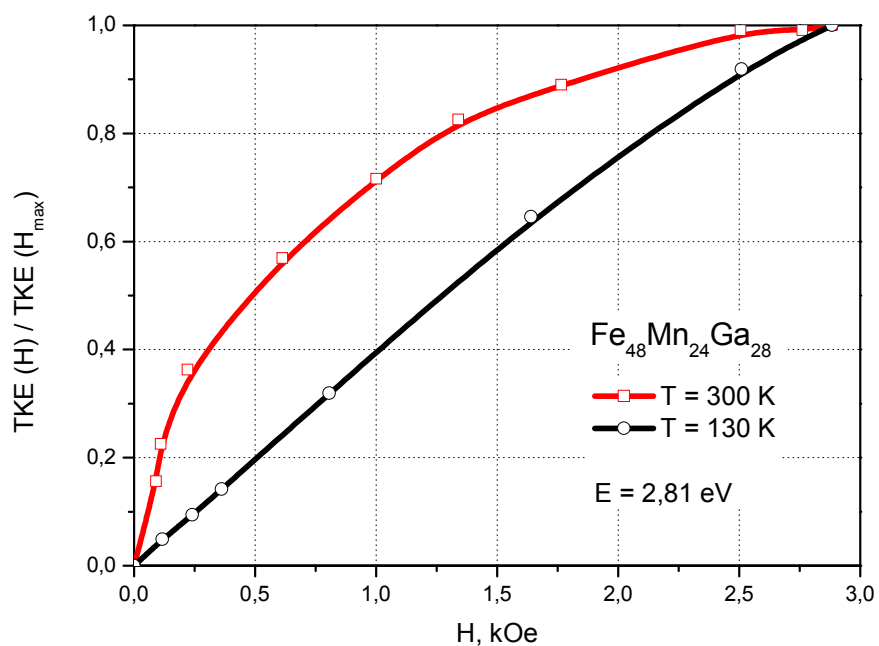


Рис. 4.10. Полевые зависимости ЭЭК кристалла $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ в аустенитной и мартенситной фазах. Величины ЭЭК нормированы на величину в максимальном поле.

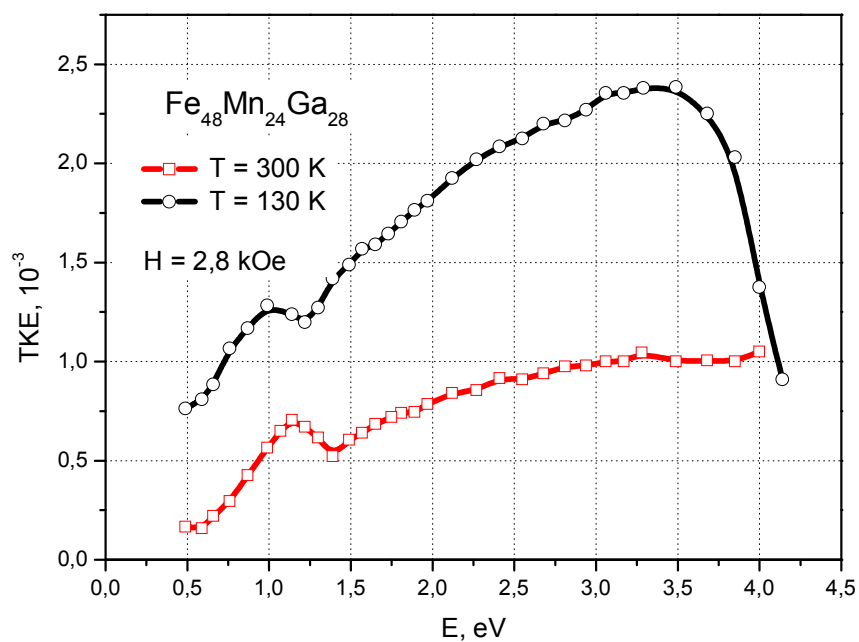


Рис. 4.11. Спектральные зависимости ЭЭК кристалла $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ выше ($T = 300\text{ K}$) и ниже ($T = 130\text{ K}$) мартенситного перехода.

На рис. 4.10 показаны полевые зависимости величины ЭЭК, отражающие полевую зависимость намагниченности приповерхностного слоя при различных температурах.

Величина ЭЭК при 300 К связана с малыми ферромагнитными включениями мартенсита. Для таких частиц поле насыщения совпадает по порядку величины с полем размагничивания сферических частиц, то есть, $H_s \approx \frac{4\pi}{3} M_s$. Резкое увеличение величины ЭЭК в полях до 250 Э (рис. 4.10) связано с намагничиванием по полю однодоменных частиц мартенсита. После этого при увеличении напряжённости поля намагничиваются и более крупные включения мартенсита, таким образом в поле 3 кЭ намагничиваются почти все мартенситные включения.

При температуре 130 К картина иная. Ни намагниченность, ни сигнал ЭЭК не насыщаются в поле 3 кЭ. То есть ни объём образца, ни его приповерхностный слой не намагничиваются в поле 3 кЭ при значительном содержании мартенсита. Таким образом, полученные данные указывают на возникновение весьма сильной магнитной анизотропии при образовании крупных включений мартенсита. Эта анизотропия связана либо с двойникованием, либо с возможными антиферромагнитными корреляциями за счёт наличия атомов марганца, либо с кристаллографической анизотропией, и отличается в приповерхностном слое и в объёме образца.

Спектральные зависимости ЭЭК для мартенсита и аустенита показаны на рис. 4.11. Спектральные профили сигналов, полученные при 300 и 130 К, совпадают, а отличие в амплитуде связано с существенно разной концентрацией ферромагнитной мартенситной фазы (при $T = 300$ К присутствуют лишь остаточные мартенситные включения). Кроме того, как было показано в [136] в случае композита форма магнитооптического спектра определяется не только спектром и объёмным содержанием ферромагнитной компоненты, но и оптическими свойствами матрицы.

Измеренный спектр для поликристалла $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ принципиально отличается от спектров для образцов $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$ и $\text{Ni}_{49,44}\text{Fe}_{18,64}\text{Co}_{4,09}\text{Ga}_{27,83}$. Лишь при $E = 3$ эВ наблюдается положительный пик, аналогичный спектру образца $\text{Ni}_{49,44}\text{Fe}_{18,64}\text{Co}_{4,09}\text{Ga}_{27,83}$, в котором также присутствуют атомы железа. Эти факты говорят о существенной роли Fe и Ni в формировании электронной структуры и о том, что сигнал ЭЭК в сплавах Гейслера определяется переходами между $3d$ -зонами переходных металлов, гибридных с sp -зонами.

§ 4.3. Нестехиометрические сплавы Гейслера

В этом параграфе будут рассмотрены нестехиометрические сплавы Гейслера. Важно отметить, что свойства нестехиометрических сплавов Гейслера существенно отличаются от свойств полных сплавов. Например, нестехиометрических сплавах можно сдвигать температуры фазовых переходов, варьируя концентрации компонентов. Кроме того, важную роль может играть добавление малого количества четвёртого элемента в четверных сплавах.

4.3.1. Лента $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$

Магнитооптические свойства лент Ni-Mn-In были изучены для серии образцов с незначительными вариациями концентраций компонентов. При этом магнитооптический отклик был обнаружен только на ленте состава $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$. Намагниченность этой ленты была на два порядка выше, чем у остальных лент данной серии (см. рис. 4.12) [130].

Температурная зависимость ЭЭК для ленты $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$ (рис. 4.13) указывает на наличие мартенситного перехода в приповерхностном слое ленты в диапазоне температур от 120 до 250 K.

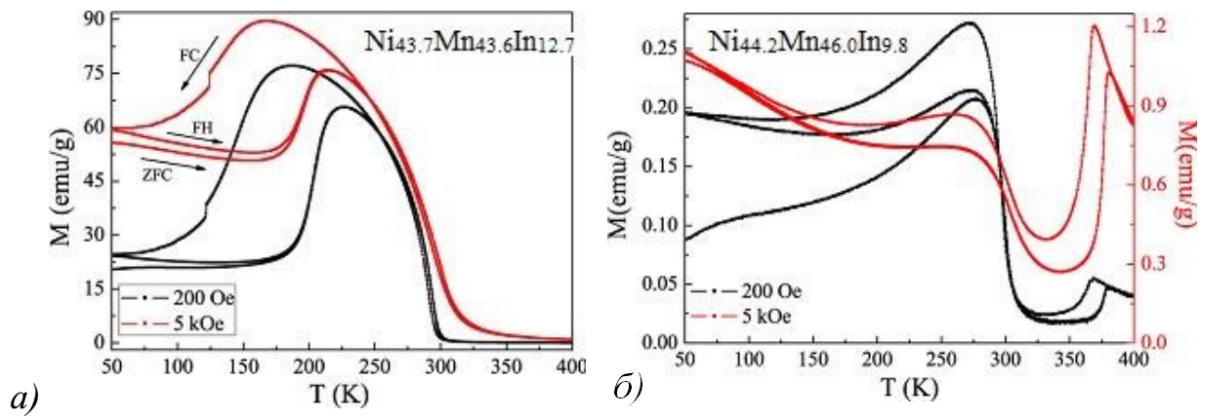


Рис. 4.12. Температурная зависимость намагниченности ленты $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$ в полях напряжённостью 200 Э и 5 кЭ (а) в сравнении с другой лентой этой же серии (Ni_{44,2}Mn_{46,0}In_{9,8}) (б) [130].

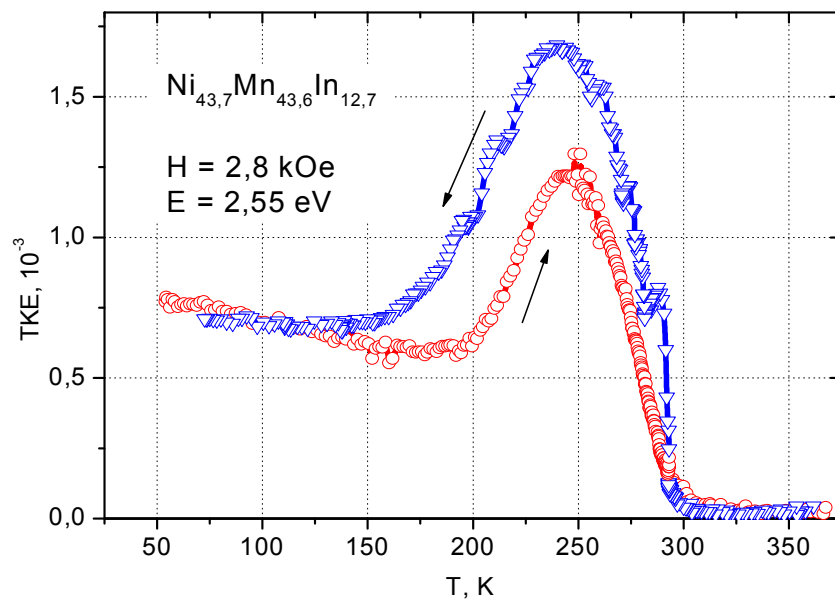


Рис. 4.13. Температурные зависимости ЭЭК ленты $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$ в поле напряжённостью 2,8 кЭ.

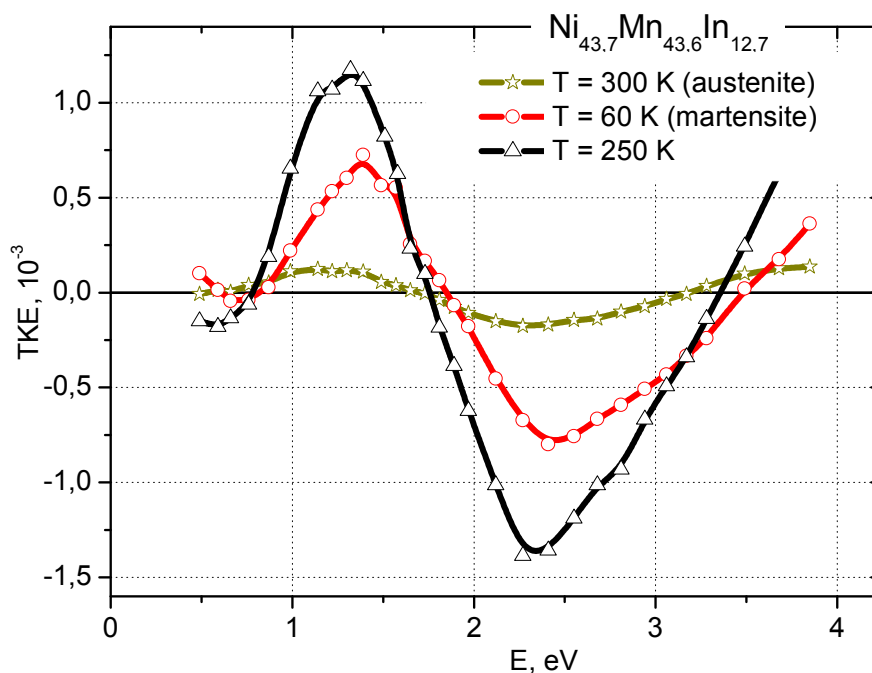


Рис. 4.14. Спектральные зависимости ЭЭК ленты $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$ в аустенитной ($T = 250, 300 \text{ K}$) и мартенситной ($T = 60 \text{ K}$) фазах ($H = 2,8 \text{ кЭ}$).

Температуры, характеризующие мартенситный переход в приповерхностном слое, отличаются на $\sim 50 \text{ K}$ от температур в объёме ленты, определёнными при измерениях намагниченности (см. рис. 4.12а). Это означает, что химический состав или микроструктура не являются идентичными в объёме и в приповерхностном слое ленты.

Подобно образцам, рассмотренным выше, профиль спектральной зависимости ЭЭК (рис. 4.14) не претерпевает существенных изменений при мартенситном переходе. Величины основных пиков уменьшаются, т.к. сигнал ЭЭК является линейным по намагниченности, которая уменьшается во время мартенситного перехода. Таким образом, электронная структура ленты $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$ не претерпевает изменений при мартенситном переходе.

Полученный спектр отличается от спектра ЭЭК, приведённого для образцов Ni_2MnIn , полученных в работе [6]. В исследуемой области энергий

вместо двух отрицательных максимумов (1,6 и 3,0 эВ), которые наблюдались в спектре ЭЭК плёнок Ni_2MnIn [6], для ленты $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$ видны отрицательный максимум при $E = 2,4$ эВ, переход через ноль в области энергий 3,4 эВ. Эти различия обусловлены различием концентраций компонентов образцов.

Кроме того, стоит отметить, что спектральная зависимость ЭЭК для ленты $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$ отличается от спектра $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22,5}$. Отрицательные пики при 1,9 и 2,9 эВ соединяются в один отрицательный пик при $E \sim 2,4$ эВ.

4.3.2. Тонкая плёнка $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$

На рис. 4.15 показана температурная зависимость сигнала ЭЭК, измеренная в поле 3 кЭ для отоженной пленки $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. В отличие от рассмотренной выше ленты Ni-Mn-In в тонкой плёнке обнаружить мартенситный переход не удалось.

На рис. 4.16 представлены спектры ЭЭК для плёнки $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, измеренные при температурах 100 и 300 К. Рост величины ЭЭК связан с увеличением намагниченности, но форма сигнала, в том числе положение максимумов и точки смены знака, не меняется.

Характерные пики в спектрах ЭЭК тонкой плёнки близки по положению пикам в спектрах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ленты $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$. Но при этом отрицательный пик ($E \sim 2,5$ эВ) смещён в область меньших энергий по сравнению со спектром ленты.

4.3.3. Монокристаллы $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13,3}\text{Co}_5$

Теперь перейдём к четверным сплавам Гейслера, где помимо трёх основных элементов присутствует в небольшом количестве четвёртый.

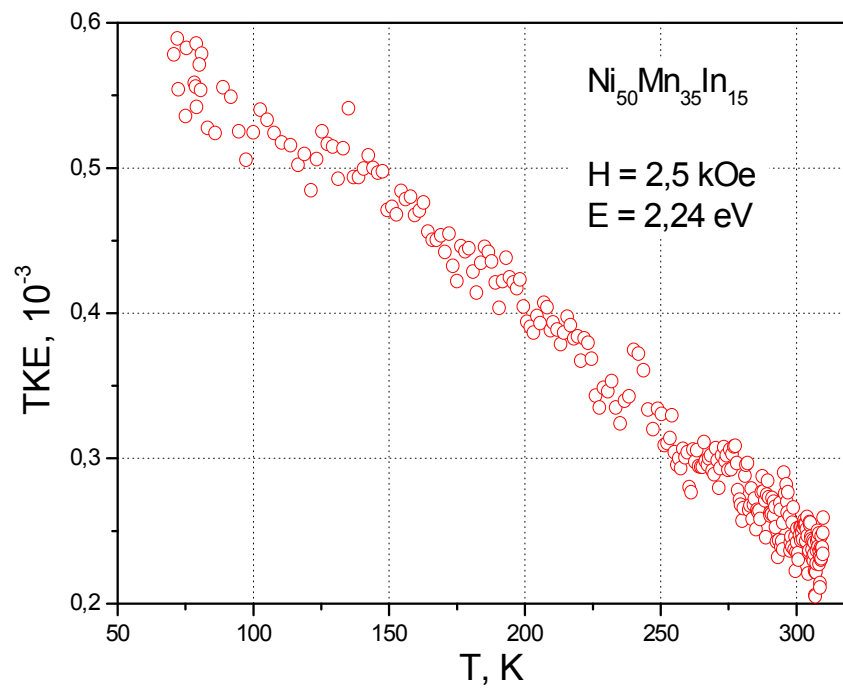


Рис. 4.15. Температурная зависимость ЭЭК тонкой плёнки $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ в поле напряжённостью 3 кЭ.

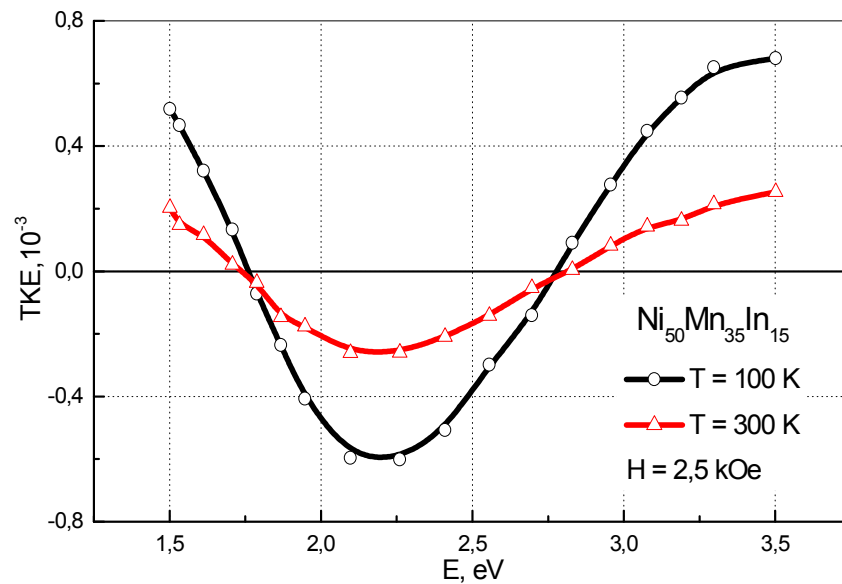


Рис. 4.16. Спектральные зависимости ЭЭК тонкой плёнки $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ при $T = 100$ и 300 K.

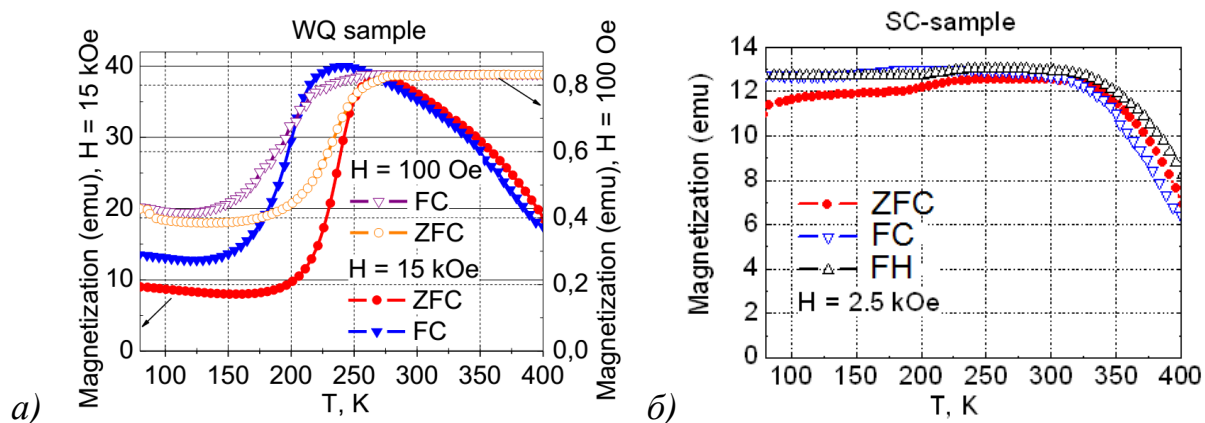


Рис. 4.17. Температурные зависимости намагниченности для WQ -монокристалла (а) и SC -монокристалла (б) $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13,3}\text{Co}_5$ [137].

В монокристаллах $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13,3}\text{Co}_5$ в качестве четвёртого элемента присутствует кобальт концентрацией 5 ат. %. Результаты представлены для двух образцов: закалённого в холодной воде (WQ) и медленно охлаждённого (SC).

На рис. 4.17 представлены температурные зависимости намагниченности, полученные для WQ -монокристалла $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13,3}\text{Co}_5$ в режимах охлаждения без поля (ZFC) и охлаждения в поле (FC) в полях напряжённостью 100 Э и 15 кЭ [137].

На рис. 4.18 показана температурная зависимость ЭЭК для монокристалла $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13,3}\text{Co}_5$, закалённого в холодной воде (WQ). Зависимость была получена в режиме охлаждения без поля (ZFC). Хорошо видно изменение величины ЭЭК при мартенситном переходе в приповерхностном слое монокристалла. Но параметры этого перехода в объёме (см. зависимость намагниченности, рис. 4.17) и на поверхности различны.

Прежде всего, следует подчеркнуть, что удалось наблюдать мартенситный переход на поверхности монокристаллического образца

(несмотря на то, что величина ЭЭК мартенситной фазы мала из-за слабой намагниченности).

Предыдущие попытки обнаружить мартенситный переход с помощью магнитооптических исследований в механически полированных поликристаллических образцах аналогичного состава не увенчались успехом. Это означает, что наличие мартенситного перехода в приповерхностном слое в значительной мере зависит от её обработки.

Во-вторых, величина ЭЭК, которая пропорциональна намагниченности, увеличивается примерно в 8 раз при переходе из мартенсита в аустенит в поле 2,7 кЭ (рис. 4.18), тогда как непосредственно измеренная намагниченность увеличивается лишь в 4 раза (рис. 4.17) даже в более сильных магнитных полях. Поскольку оптические свойства аустенита и мартенсита примерно одинаковы, это расхождение должно быть связано с различными магнитными свойствами приповерхностного слоя и объёма.

Поскольку параметры мартенситного перехода весьма чувствительны к составу, деформациям, ближнему порядку, наличию и распределению примесей, не удивительно, что мартенситный переход в приповерхностном слое может происходить иначе, чем в объёме.

В отличие от предыдущего образца, в монокристалле, охлаждённом медленно (*SC*), признаков мартенситного перехода не наблюдается. Величина ЭЭК практически не претерпевает значительных изменений с уменьшением температуры (рис. 4.19). Об отсутствии мартенситного перехода также свидетельствуют результаты, полученные методами дифференциальной сканирующей калориметрии и дифракции рентгеновских лучей [137].

На рис. 4.20 и 4.21 показаны спектральные зависимости ЭЭК для *WQ*- и *SC*-монокристаллов соответственно. Для *SC*-образца профиль спектральной кривой и величина ЭЭК не изменяются при охлаждении от 300 до 130 К (рис. 4.21). Это подтверждает, что в *SC*-образце мартенситный переход

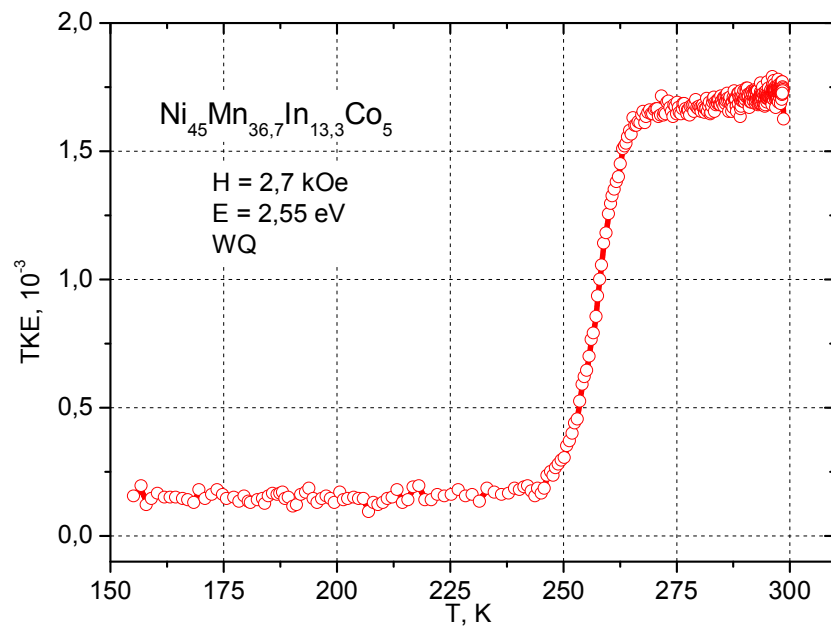


Рис. 4.18. Температурная зависимость ЭЭК для *WQ*-монокристалла $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13,3}\text{Co}_5$ в поле напряжённостью 2,7 кЭ (в режиме *ZFC*).

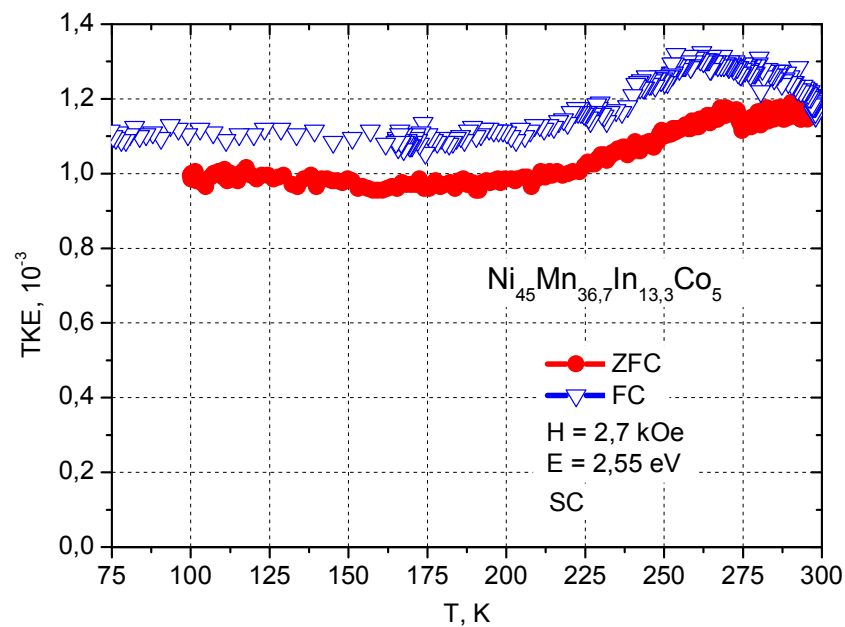


Рис. 4.19. Температурные зависимости ЭЭК для *SC*-монокристалла $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36,7}\text{In}_{13,3}\text{Co}_5$ в поле напряжённостью 2,7 кЭ (в режимах *ZFC* и *FC*).

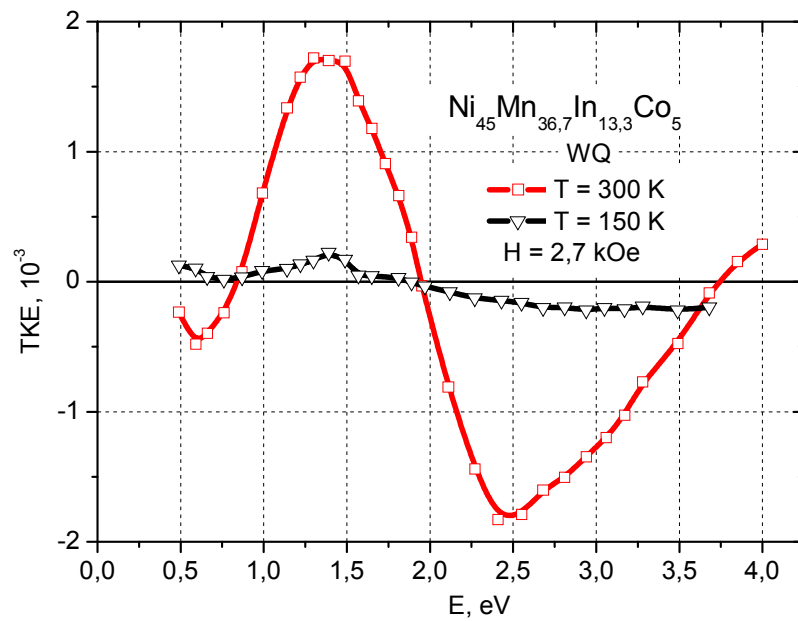


Рис. 4.20. Спектральные зависимости ЭЭК для WQ -монокристалла $Ni_{45}Mn_{36,7}In_{13,3}Co_5$ в аустенитной ($T = 300\text{ K}$) и мартенситной ($T = 150\text{ K}$) фазах.

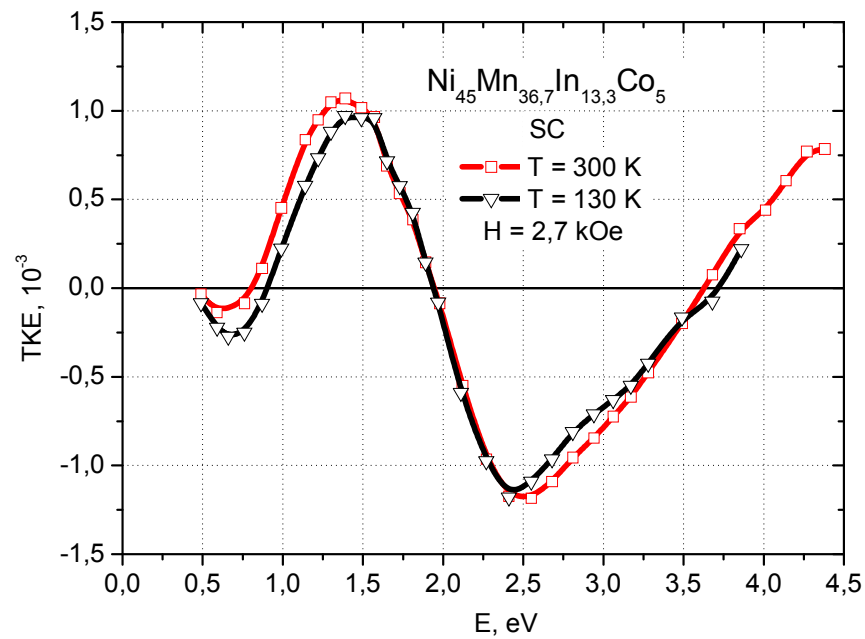


Рис. 4.21. Спектральные зависимости ЭЭК для SC -монокристалла $Ni_{45}Mn_{36,7}In_{13,3}Co_5$ при различных температурах.

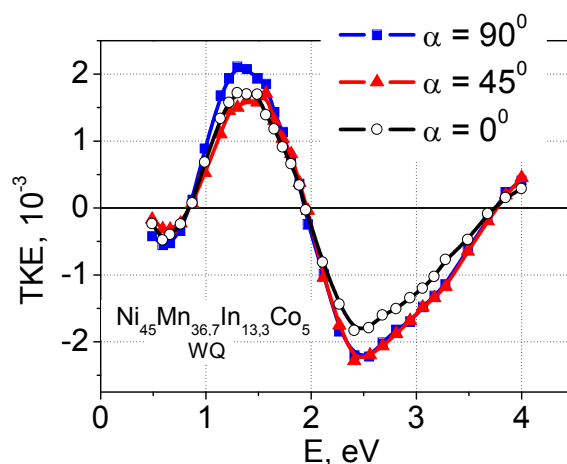


Рис. 4.22. Спектральные зависимости ЭЭК для WQ -монокристалла $Ni_{45}Mn_{36,7}In_{13,3}Co_5$ при различных углах ориентации магнитного поля в плоскости образца.

отсутствует и его намагниченность заметно не меняется в этом диапазоне температур.

В отличие от этого, амплитуда магнитоотических пиков в спектре для WQ -монокристалла резко падает с понижением температуры в результате мартенситного перехода (рис. 4.20). Стоит отметить, что положение положительных и отрицательных пиков в спектрах ЭЭК для мартенсита и аустенита практически не отличается. Такой результат согласуется с данными по измерению эффекта Холла [39], при которых не было обнаружено изменения плотности состояний на уровне Ферми при мартенситном переходе.

Для WQ -монокристалла $Ni_{45}Mn_{36,7}In_{13,3}Co_5$ наблюдалась некоторая анизотропия величины ЭЭК при изменении угла α ориентации магнитного поля в плоскости образца, что свидетельствует о слабой кристаллографической анизотропии кубической фазы. Профили спектров приведены на рис. 4.22.

4.3.4. Тонкие плёнки $Ni_{52}Mn_{34}In_{12}Si_2$ и $Ni_{53}Mn_{34}In_{11}Si_2$

В тонких плёнках $Ni_{52}Mn_{34}In_{12}Si_2$ ($Ni_{53}Mn_{34}In_{11}Si_2$) обычный состав Ni-Mn-In дополнен двумя процентами кремния.

Для исследования тонких плёнок четверного сплава Гейслера с номинальным составом $Ni_{52}Mn_{34}In_{12}Si_2$ была использована серия из нескольких образцов, полученных методом магнетронного распыления с последующим отжигом при разных температурах и разной длительности, что позволило сместить температуры мартенситного перехода.

Введём следующие обозначения тонких плёнок этой серии:

1. Образец $Ni_{52}Mn_{34}In_{12}Si_2$. Мартенситный переход смещён в область высоких температур ($\sim 400\text{ K}$), за счёт чего образец представляет собой смесь мартенситной и аустенитной фаз в широком диапазоне температур.

2. Образец $Ni_{52}Mn_{34}In_{12}Si_2$. Мартенситный переход смещён в область низких температур, образец находится в аустенитной фазе в широком диапазоне температур.

3. Образец $Ni_{53}Mn_{34}In_{11}Si_2$, претерпевающий мартенситный переход при изменении температуры.

На рис. 4.23 приведена температурная зависимость намагниченности, измеренная в магнитном поле напряжённостью 250 Э для образца «3». Рис. 4.24 показывает температурные зависимости для образца «3» в полях 500 Э и 2,5 кЭ. На рис. 4.25 приведены температурные зависимости ЭЭК, измеренные в магнитных полях напряжённостью 2,7 кЭ для образцов «1» и «2».

Гистерезисное поведение температурной зависимости намагниченности образца «3» (рис. 4.23) при 175–250 K свидетельствует о мартенситном переходе. Он происходит в довольно широком диапазоне температур и не сопровождается сильным изменением намагниченности. Измерения ЭЭК (рис. 4.24) показывают, что магнитные свойства

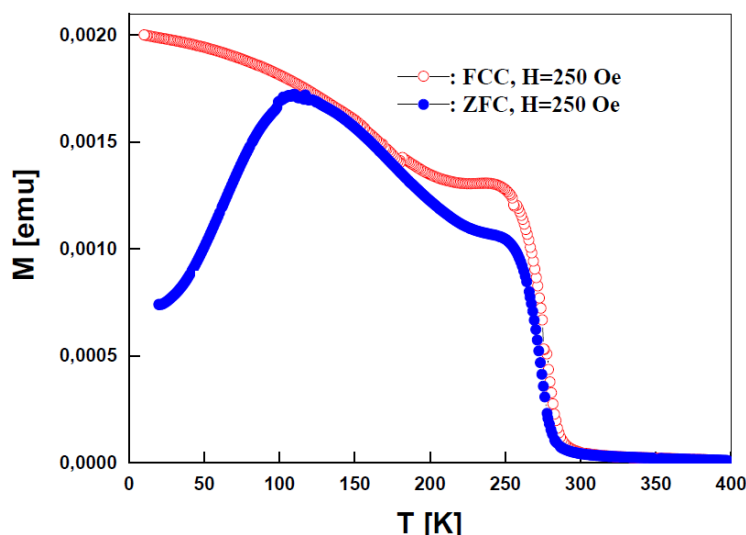


Рис. 4.23. Температурная зависимость намагниченности тонкой плёнки $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{34}\text{In}_{11}\text{Si}_2$ (образец «3») в поле напряжённостью 250 Э (в режимах *ZFC* и *FC*) [138].

неоднородны по всей толщине тонкой плёнки. Действительно, гистерезис ЭЭК начинается при 280 K и продолжается до 150 K.

Спектры для образцов «1» и «2» (в мартенситной и аустенитной фазах соответственно, рис. 4.26) не имеют принципиальных различий по форме, однако спектр «2» незначительно смещён в область большей энергии. Это связано с небольшими различиями в составе образцов. Такой вывод следует из того, что при сравнении спектров образца «3» в аустенитной и мартенситной фазах (рис. 4.27) подобных расхождений не наблюдается.

Так как магнитооптические переходы происходят между занятыми и пустыми электронными состояниями, идентичность спектров ЭЭК для мартенситной и аустенитной фаз показывают, что электронная структура не имеет никаких изменений в довольно широком диапазоне энергий ниже уровня Ферми. Поскольку магнитооптические методы для тонких плёнок являются более надёжными, чем для массивных образцов (из-за высокого качества поверхности), исследование спектров ЭЭК подтверждает, что нет

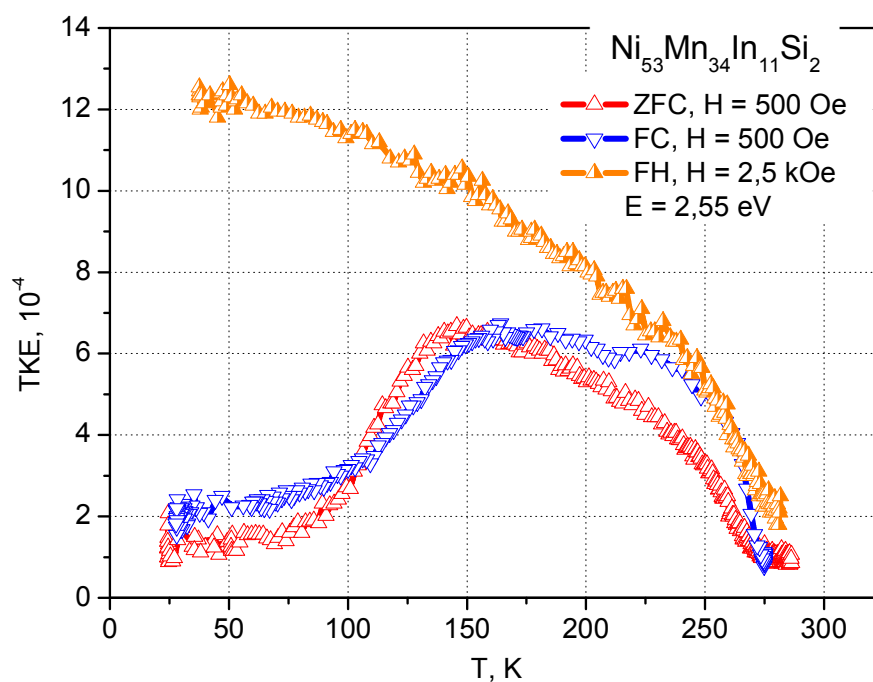


Рис. 4.24. Температурные зависимости ЭЭК тонкой плёнки $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{34}\text{In}_{11}\text{Si}_2$ (образец «3») в полях 500 Э (в режимах *ZFC* и *FC*) и 2,5 кЭ.

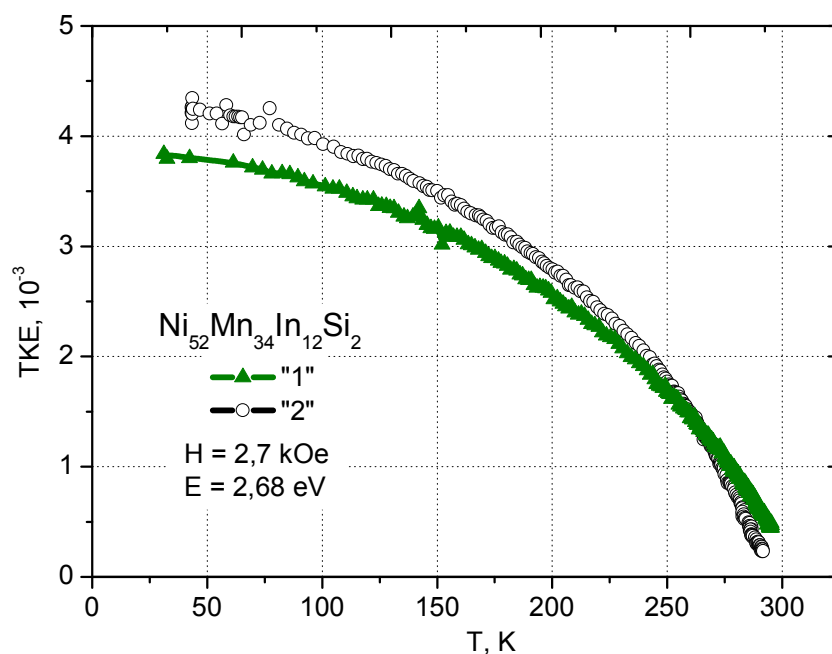


Рис. 4.25. Температурные зависимости ЭЭК тонких плёнок $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{34}\text{In}_{12}\text{Si}_2$ (образцы «1» и «2») в поле напряжённостью 2,7 кЭ.

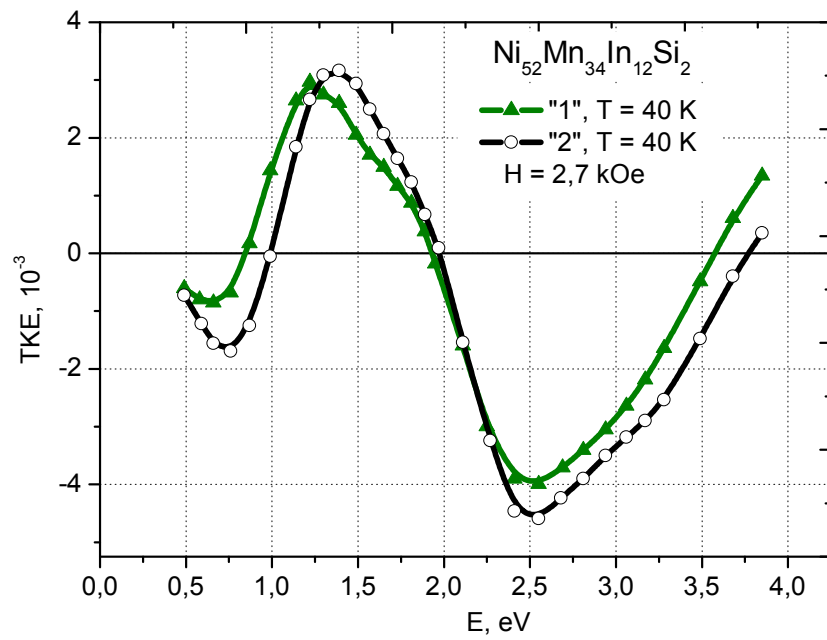


Рис. 4.26. Спектральные зависимости ЭЭК тонких плёнок $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{34}\text{In}_{12}\text{Si}_2$ (образцы «1» и «2») при $T = 40\text{ K}$.

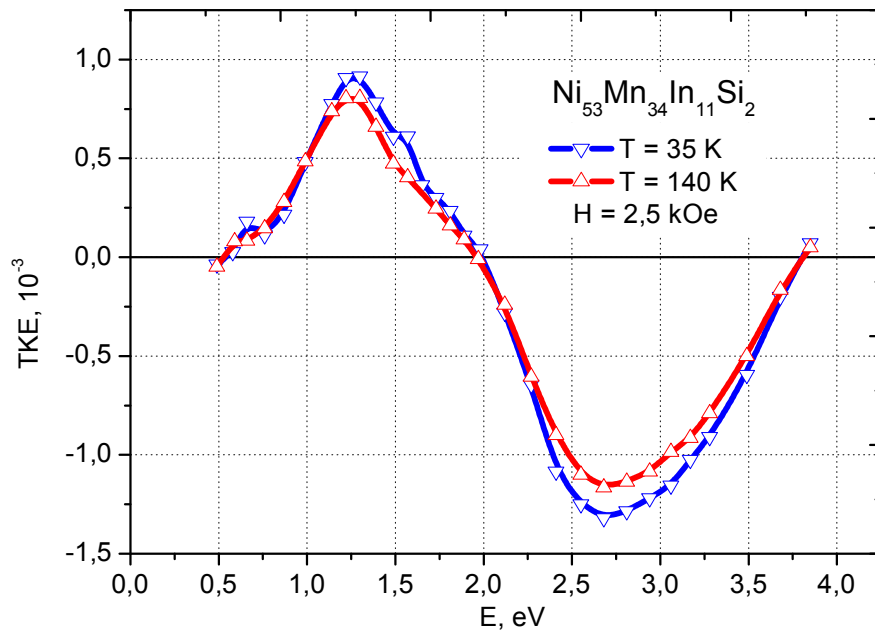


Рис. 4.27. Температурные зависимости ЭЭК тонкой плёнки $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{34}\text{In}_{11}\text{Si}_2$ (образец «3») в аустенитной ($T = 140\text{ K}$) и мартенситной ($T = 35\text{ K}$) фазах.

резких изменений в электронной структуре на уровне Ферми и ниже уровня Ферми для исследованных сплавов при мартенситном переходе.

Такой результат коррелирует с результатами измерений электронной теплоёмкости [38], нормального и аномального эффекта Холла [39] в Ni-содержащих сплавах Гейслера, которые не показали существенных различий в плотности состояний на уровне Ферми для аустенитной и мартенситной фаз. Тем самым опровергается широко распространённое мнение (см. п. 1.3.2), что мартенситный переход сопровождается сильными изменениями электронной структуры.

С другой стороны, на основе идентичности спектров в четверных нестехиометрических сплавах можно выдвинуть ещё одну интересную гипотезу. Согласно [51], при низких температурах в Ni-Mn-содержащих сплавах Гейслера образуются ферромагнитные кластеры в пара- или антиферромагнитной матрице. Таким образом, количество аустенитной фазы уменьшается постепенно с понижением температуры. Поскольку ЭЭК наблюдается в ферромагнетиках, можно предположить, что основную роль в спектрах при низких температурах играет наличие ферромагнитных кластеров аустенитной фазы. Ниже мартенситного перехода магнитное состояние является очень сложным и магнитно неоднородным из-за конкуренции между ферро- и антиферромагнитными взаимодействиями, наличия ферромагнитных кластеров.

По расположению основных пиков спектры для плёнок $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{34}\text{In}_{12}\text{Si}_2$ напоминают спектры для плёнок $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ и лент $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$. При этом положительный пик немного смещён в область меньших энергий ($E \sim 1,25$ эВ) по сравнению с положительным пиком для лент $\text{Ni}_{43,7}\text{Mn}_{43,6}\text{In}_{12,7}$. Кроме того, заметно различие спектров для образцов «1» и «2» со спектром для плёнки «3».

На последнем отсутствует маленький отрицательный пик при $E \sim 0,5$ эВ. Различия обусловлены различием в составе образцов.

§ 4.4. Заключение к главе 4

1. При 20–380 К в полях до 3 кЭ проведены исследования магнитооптических свойств тройных и четверных Ni-Mn-содержащих сплавов Гейслера в виде объёмных поли- и монокристаллических образцов, лент и плёнок.

2. Впервые получены магнитооптические спектры ЭЭК для рассмотренных сплавов Гейслера как в мартенситной, так и в аустенитной фазах.

3. Показано, что вид магнитооптических спектров рассмотренных сплавов Гейслера в значительной степени меняется при изменении состава исследуемых сплавов. Изменение соотношения концентраций никеля и марганца в составе образца приводит к изменению характера спектра (пик в районе 2,5 эВ разделяется на два). При замене марганца на железо и кобальт в плёнке в этой области энергий меняется знак ЭЭК. При замене 3*d*-металла (например, никеля на железо в поликристалле Fe₄₈Mn₂₄Ga₂₈) вид спектра меняется полностью. Это подтверждает теоретические расчёты электронной структуры (например, [8]), согласно которым наличие наиболее интенсивных пиков в магнитооптических спектрах главным образом связано с переходами между 3*d*-уровнями различных переходных металлов (гибридизированных с *s*- и *p*-уровнями).

4. В исследованных образцах сплавов Гейслера отмечается почти полная идентичность спектральной зависимости ЭЭК в аустенитной и мартенситной фазах, что позволяет говорить об отсутствии значительной трансформации электронной структуры при мартенситном переходе в определенном интервале энергии. Этот вывод коррелирует с результатами измерений электронной теплоёмкости [38], нормального и аномального

эффекта Холла [39] в Ni-Mn-содержащих сплавах. Таким образом, можно поставить под сомнение широко распространённое мнение (см. *п. 1.3.2*), что изменение электронной структуры может быть ответственным за мартенситный переход.

5. Для нестехиометрических сплавов Гейслера для объёма и приповерхностного слоя обнаружено различие в характерных температурах мартенситного перехода на 40–50 К. Это означает, что химический состав или микроструктура не являются идентичными в объёме и в приповерхностном слое сплавов.

Глава 5

Магнитооптические свойства магнитных полупроводников

§ 5.1. Разбавленные магнитные полупроводники GaMnAs, GaMnSb

5.1.1. Исследуемые образцы

Вторая группа образцов, исследованных в работе, представляла собой серии магнитных полупроводников (Ga,Mn)As и (GaMn)Sb. Список образцов с указанием их параметров приведён в таблице 2.

Таблица 2.

Номер	Состав	Температура подложки	Концентрация марганца $x_{\text{Mn}} = t_{\text{Mn}} / (t_{\text{Mn}} + t_{\text{GaAs(Sb)}})$	Толщина
№ 1	(Ga,Mn)As	300 °C	0,13	100 нм
№ 2	(Ga,Mn)As	330 °C	0,13	130 нм
№ 3	(Ga,Mn)As	350 °C	0,23	130 нм
№ 4	(Ga,Mn)As	300 °C	0,23	130 нм
№ 5	GaMnSb	300 °C	0,33	40 нм
№ 6	GaMnSb	400 °C	0,33	140 нм
№ 7	GaMnSb	400 °C	0,2	140 нм
№ 8	GaMnSb	400 °C	0,5	90 нм
№ 9	GaMnSb	300 °C	0,5	110 нм
№ 10	GaMnSb	400 °C	0,09	230 нм
№ 11	GaMnSb	400 °C	0,06	230 нм

Слои GaMnAs и GaMnSb были изготовлены в Научно-исследовательском физико-техническом институте (НИФТИ) ННГУ им. Н.И. Лобачевского (Нижний Новгород) на подложке GaAs (001) методом

импульсной лазерной абляции из мишеней металлического марганца и нелегированного GaAs (GaSb) в горизонтальном кварцевом реакторе в потоке арсина (GaMnAs) [64] и в потоке водорода (GaMnSb) [139]. Для изготовления был использован ниодимовый лазер (длина волны 1,06 мкм). Давление арсина в реакторе составляло около 50 мм рт. ст. Температура подложки при напылении варьировалась от 300 до 400 °С. Полученные плёнки имели различную концентрацию марганца и различную толщину.

Значения концентраций марганца, приведённые в табл. 2, носят номинальный характер и были рассчитаны как отношение времени напыления марганца ко времени напыления всех компонентов образца ($x_{\text{Mn}} = t_{\text{Mn}} / (t_{\text{Mn}} + t_{\text{GaAs}})$).

5.1.2. Серия GaMnAs

Спектральные зависимости ЭЭК, полученные для образцов № 3 и № 4 при двух температурах приведены на рис. 5.1а. Видно, что оба образца обнаруживают достаточно сильный сигнал ЭЭК при комнатной температуре. С понижением температуры, величина ЭЭК возрастает, и спектральные особенности становятся более ярко выраженными.

Спектры ЭЭК для образца № 3 являются типичными для слоёв GaMnAs, содержащих относительно большие («объёмные») включения MnAs [80],[140]. Особенности в спектрах ЭЭК для образца № 3 вблизи 1,8 эВ, 2,5 эВ и 3,5 эВ связаны с оптическими переходами в MnAs (см. рис. 2.7). Спектры образца № 4 (с аналогичной концентрацией марганца, но меньшей температурой подложки) имеют резонансный характер, и, как было установлено ранее, усиление ЭЭК в диапазоне $E = 0,5 - 2,0$ эВ обусловлено возбуждением поверхностных плазмонов в нанокластерах MnAs [79],[141].

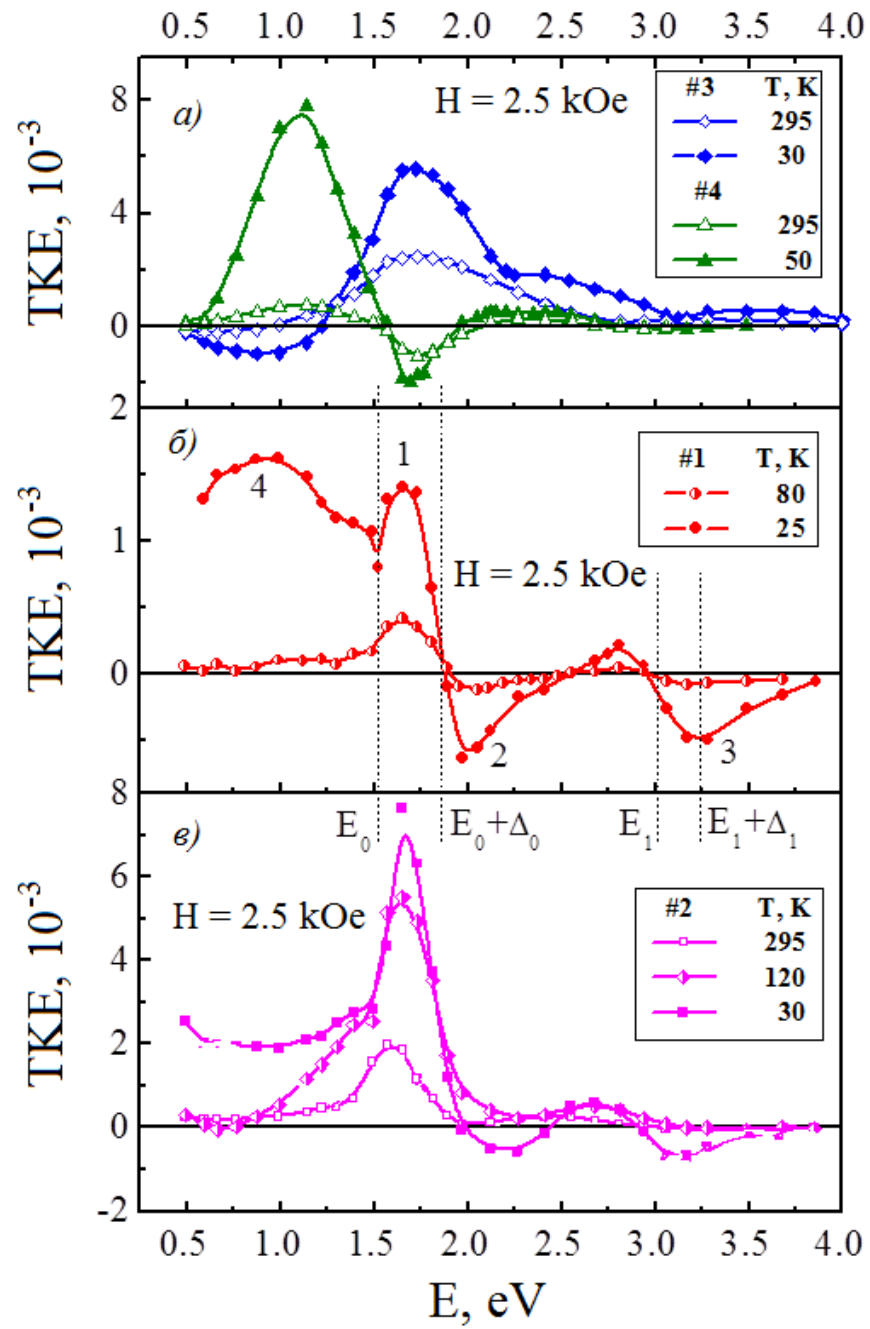


Рис. 5.1. Спектральные зависимости ЭЗК для образцов GaMnAs №№ 1 – 4 с различной концентрацией марганца. Пунктирными линиями указаны энергии оптических переходов в критических точках для матрицы GaAs при $T = 22$ K.

Известно, что поверхностные плазмоны в сферических металлических кластерах, внедрённых в прозрачную диэлектрическую матрицу, могут возбуждаться при энергии фотона, удовлетворяющей следующему условию [80]:

$$\varepsilon_{1m}(E_{sr}) = -2\varepsilon_{10}(E_{sr}) \quad (5.1)$$

где ε_{1m} и ε_{10} — действительные компоненты диагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости для металлических частиц и матрицы, соответственно. Для решения уравнения (5.1) требуются зависимости $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ для матрицы (GaAs) и для включений (MnAs). Полученное значение энергии плазмонного резонанса $E_{sr} = 0,9$ эВ [80] соответствует низкоэнергетической части резонансной полосы в спектрах ЭЭК.

Для образца № 1 величина ЭЭК близка к уровню шума в диапазоне температур от 295 – 85 К. ЭЭК в этой области температур, скорее всего, обусловлен следами кластеров MnAs. При охлаждении ниже 80 К, сигнал ЭЭК значительно возрастает. Спектральные зависимости для этого образца при $T = 80$ К и 25 К показаны на рис. 5.1б. Видно, что при $T = 80$ К в спектре хорошо выражен только участок в районе 1,65 эВ. При $T = 25$ К спектр сильно отличается по форме от образцов с включениями MnAs (№ 3 и № 4). В спектре выделяются четыре пика при $E = 1,65$ эВ, 2 эВ, 3,2 эВ и 0,95 эВ (отмечены цифрами на рис. 5.1б).

Образец № 2 показывает достаточно большую величину ЭЭК при комнатной температуре. Спектры для образца № 2 при $T = 295$ К, 120 К и 30 К, показаны на рис. 5.1в. При температурах 295 и 120 К пики в спектрах обусловлены как оптическими переходами в «объёмных» включениях MnAs, так и появлением плазмонов в нанокластерах MnAs (особенность в диапазоне 1 – 1,5 эВ). При $T = 30$ К в спектре наблюдается ряд новых особенностей при $E < 1,2$ эВ и $E > 2$ эВ.

Поскольку величина ЭЭК линейно зависит от намагниченности, температурные зависимости ЭЭК в тонкоплёночных образцах характеризуют

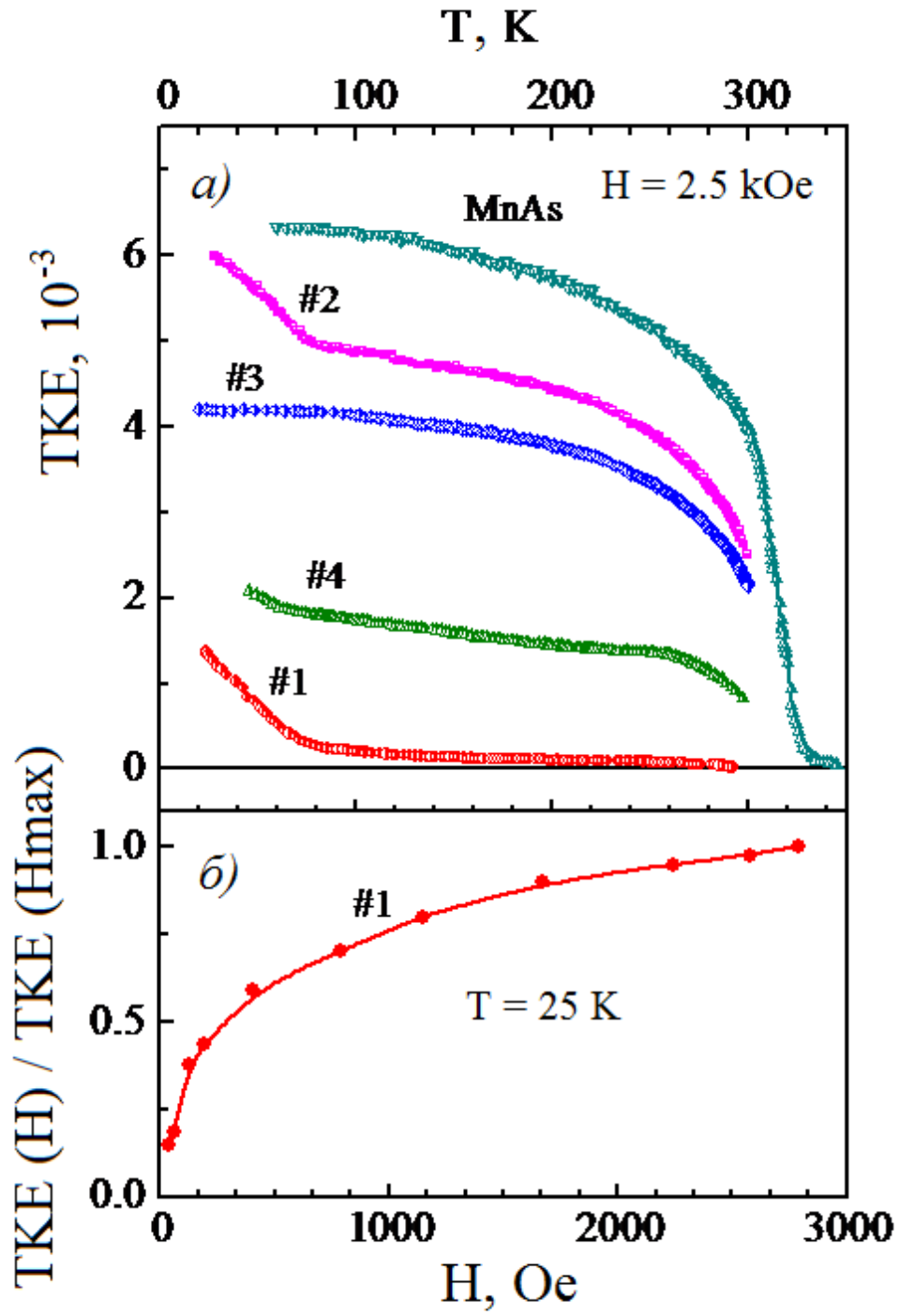


Рис. 5.2. Температурные зависимости ЭЭК для образцов GaMnAs №№ 1 – 4 (а) и полевая зависимость ЭЭК для образца № 1 (б).

поведение намагниченности образцов. Температурные зависимости для образцов №№ 1 – 4, а также для эталонного образца MnAs, измеренные при фиксированных энергиях падающего света, показаны на рис. 5.2а.

Легко видеть, что кривая для образца № 3, который содержит значительное количество «объёмных» включений MnAs, коррелирует по форме с кривой для эталонного образца MnAs [80]. В широком диапазоне температур зависимости для образцов №№ 2 и 4 также коррелируют с кривой MnAs. Но при низких температурах у зависимостей для образцов №№ 2 и 4 наблюдается второй подъём, что свидетельствует о присутствии второй магнитной фазы в этих образцах.

У образца № 1 обнаружен слабый сигнал в диапазоне 300 – 80 К. При $T < 80$ К происходит резкий рост величины ЭЭК, который не может быть связан с кластерами MnAs. На рис. 5.2б показана полевая зависимость ЭЭК для образца № 1 при $T = 25$ К. Как видно из рисунка, образец № 1 демонстрирует ферромагнитное поведение при этой температуре. Различия между спектральными и температурными зависимостями для образца № 1 и образцов №№ 3, 4 (чье ферромагнитное поведение главным образом связано с наличием MnAs) позволяют предположить, что в образце № 1 ферромагнитное упорядочение магнитных моментов Mn возникает при температурах ниже 80 К. Как видно из рис. 5.2а, в диапазоне 80 – 25 К величина ЭЭК для образца № 1 значительно возрастает, в то время как для образца № 3 остаётся почти неизменной. Следовательно, вклад от остаточных «объёмных» включений MnAs в спектре образца № 1 является незначительным при $T = 25$ К. Можно также пренебречь возможным вкладом от нанокластеров MnAs. Таким образом, вид спектра ЭЭК образца № 1 при $T = 25$ К можно связать с оптическими переходами в ферромагнитной матрице (Ga,Mn)As. Тот факт, что усиление ЭЭК наблюдается при энергиях, близких к энергиям оптических переходов в критических точках Γ (E_0 и $E_0 + \Delta_0$) и L (E_1 и $E_1 + \Delta_1$) полупроводниковой матрицы GaAs [142], свидетельствует о

наличии собственного ферромагнетизма в образце № 1 при низких температурах.

Когда в образце № 1 только возникает ферромагнитное упорядочение, слабые сигнал ЭЭК от матрицы (Ga,Mn)As и следов MnAs могут быть сравнимы по величине, и их суперпозиция, может стать причиной появления большого положительного пика в спектре при 80 K, рис. 5.1б.

Рост величины ЭЭК на низкотемпературных участках кривых для образцов №№ 2 и 4 указывает, что в этих образцах также происходит ферромагнитное упорядочение матрицы. Поскольку сигнал ЭЭК от включений MnAs изменяется несильно, при температуре ниже 125 K мы можем оценить вклад полупроводниковой матрицы в общую величину ЭЭК путём вычитания значения ЭЭК при 120 K из значения при $T = 30$ K. Полученная зависимость показана на рис. 5.1в. Можно видеть, что положения пиков в разностной кривой близко к положению соответствующих пиков в спектре образца № 1, рис. 5.1б.

5.1.3. Серия GaMnSb

В образцах №№ 6–11 мышьяк был заменён сурьмой. Образцы были получены методом лазерной абляции при различных температурах подложек, с различными номинальными концентрациями марганца.

Как следует из рис. 5.3, характер спектров ЭЭК для образцов GaMnSb сильно зависит от технологических параметров. Образцы GaMnSb могут быть разделены на три группы по характеру их спектров.

I группа. Образцы №№ 6 – 8, в которых спектры ЭЭУ имеют пик около 1,5 эВ, а также две хорошо выраженные особенности вблизи 3 и 4 эВ.

II группа. Образцы №№ 10 и 11. В спектрах этих образцов наблюдается сильное резонансное усиление с максимумом вблизи 1 эВ и несколько

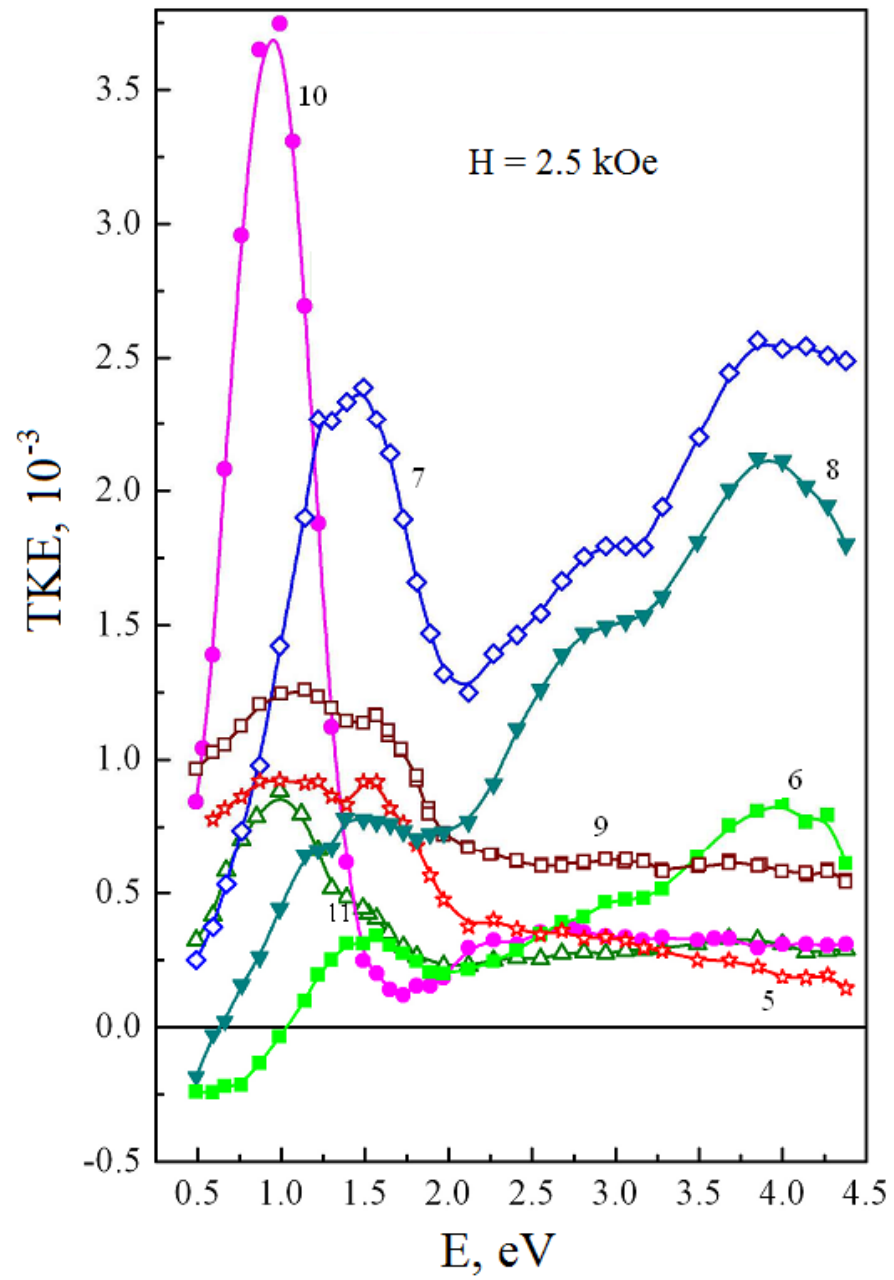


Рис. 5.3. Спектральные зависимости ЭЭК для образцов тонких плёнок GaMnSb №№ 5 – 11 с различной концентрацией марганца при $T = 300\text{ K}$.

слабых особенностей в области энергий $E > 1,5$ эВ. В инфракрасной области спектры для этой группы напоминают спектры образца GaMnAs № 4

III группа. Образцы №№ 5 и 9, имеющие промежуточный характер спектров ЭЭК. В спектрах этих образцов наблюдаются максимумы при энергиях 1 и 1,5 эВ. При энергиях $E > 2$ эВ зависимости аналогичны наблюдаемым в образцах из группы II.

Температурная зависимость ЭЭК измеренная в области температур $80 < T < 300$ К демонстрирует слабое изменение величины ЭЭК с ростом температуры. Поэтому можно считать, что T_C для исследованных образцов много больше комнатной температуры и сильный магнитооптический отклик связан с включениями кластеров MnSb, у которых $T_C = 560$ К [143].

При этом слои GaMnSb из I группы (№№ 6–8), выращенные при высокой температуре ($T_g = 400$ °С) и с большой концентрацией x_{Mn} подобно образцам, выращенным методом молекулярно-лучевой эпитаксией при высокой температуре [66], содержат объёмные кластеры MnSb, и спектры ЭЭК в этих образцах связаны с межзонными переходами в больших кластерах MnSb. Особенности вблизи энергий 1,5; 3,0 и 4,0 эВ наблюдались раньше в спектрах ПЭК и МКД для тонких слоев MnSb [144],[145].

Резонансное поведение ЭЭК для образцов группы II (№№ 10,11) с $T_g = 400$ °С и с малой концентрацией $x_{Mn} = 0,09$ и 0,08 подобно спектрам для гранулированных пленок GaAs:MnAs [79] и слоям InMnAs [80] с нанокластерами MnAs, в которых резонансное поведение ЭЭК вызывалось возбуждением поверхностных плазмонов в нанокластерах MnAs. В силу того, что оптические спектры для матрицы GaSb [146] и MnSb [147] в области до 2 эВ близки по своему виду спектрам матрицы GaAs [148] и MnAs [80] соответственно, то и поверхностные плазмоны в GaMnAs и GaMnSb будут образовываться при близких значениях энергии. Например, из оценки графического решения уравнения (5.1), проведённой по спектрам для GaSb [146] и MnSb [147], появление плазмонного резонанса в GaMnSb должно происходить при $E_{sr} \sim 0,9$ эВ. Таким образом, резонансное поведение ЭЭК в

GaMnSb в области энергий 0,5–1,5 эВ можно связать с возбуждением поверхностных плазмонов в нанокластерах MnSb.

В спектрах ЭЭК образцов, полученных при $T_g = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, но с большей концентрацией $x_{\text{Mn}} = 0,33$ и 0,5 (III группа) проявляются особенности, связанные с возбуждением поверхностных плазмонов в нанокластерах MnSb ($E \sim 1\text{ эВ}$) и особенности, присущие спектру объёмных кластеров MnSb ($E \sim 1,5\text{ эВ}$). Очевидно, что в этих образцах присутствуют включения MnSb разных размеров.

§ 5.2. Магнитные полупроводники $\text{TiO}_2\text{:V}$

Тонкие плёнки ферромагнитных полупроводников $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-\delta}$ на подложке LaAlO_3 были выращены в АО «Гиредмет» (Москва) с помощью радиочастотного магнетронного распыления металлических мишеней сплавов в атмосфере аргон — кислород. Концентрация примеси ванадия составила 1, 3, 10 и 18 атомных %, что было определено по составу мишеней и проверено рентгеновским рассеянием. Парциальное давление кислорода в процессе изготовления составляло от $2 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Температура подложки составила $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость роста 0,05 – 0,09 нм/с. Путём изменения содержания кислорода в изготовительной камере были получены плёнки с различным значением удельного сопротивления: от диэлектрических до вырожденных полупроводников (от 10^{-3} до $10^6\text{ Ом}\cdot\text{см}$) [149].

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ванадий в образцах $\text{TiO}_2\text{:3\%V}$ находится в ионном (неметаллическом) состоянии. То есть, при малой концентрации ванадия невозможно образование металлических кластеров. С увеличением концентрации ванадия (до 10 и 18 %) в рентгеновских спектрах наряду с пиками ионного состояния появлялись пики, соответствующие металлическому состоянию.

Измерения намагниченности показали, что все образцы являются ферромагнитными, при этом намагниченность насыщения незначительно меняется при изменении сопротивления образцов. Максимальный магнитный момент обнаружен у образцов с 3% ванадия ($4,8 \mu_B/\text{атом}$) [149].

Поскольку соединения ванадия с кислородом или титаном, также как объёмные образцы ванадия, не проявляют ферромагнитного упорядочения [149], ферромагнетизм пленок $\text{TiO}_2:\text{V}$ всегда будет собственным, то есть связанным с ферромагнетизмом твёрдого раствора диоксида титана с примесями ванадия. Уменьшение намагниченности у плёнок с 10 и 18% ванадия можно объяснить формированием парамагнитных кластеров ванадия в ферромагнитном твердом растворе.

Магнитооптический сигнал был обнаружен в плёнках с максимальным магнитным моментом (3% ванадия; рис. 5.4). Спектр плёнки с

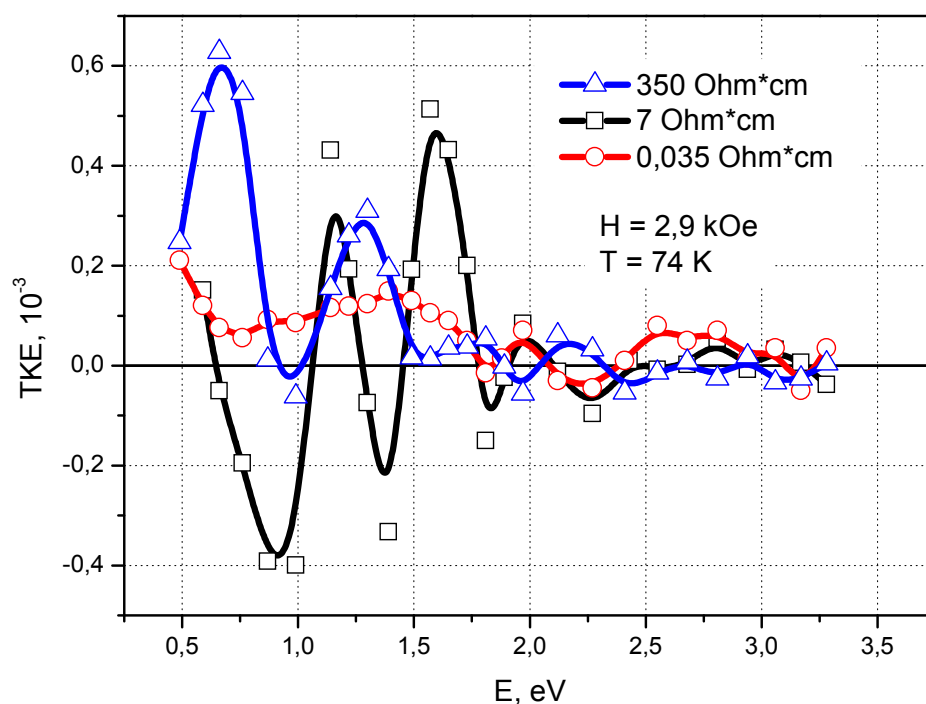


Рис. 5.4. Спектральные зависимости ЭЭК для тонких плёнок $\text{TiO}_2:3\%\text{V}$ на подложке LaAlO_3 сопротивлением 350 Ом·см, 7 Ом·см и 0,035 Ом·см.

сопротивлением $350 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ имеет наиболее чётко выраженные положительные и отрицательные пики, указывающие на наличие новых примесных уровней в запрещённой зоне TiO_2 . Появление этих пиков может быть связано с замещением атомов титана атомами ванадия. У плёнки с меньшим сопротивлением величина ЭЭК меньше и положения пиков отличаются. В спектре плёнки с $\rho = 0,035 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ чётких пиков не наблюдается. Величина ЭЭК значительно меньше, спектр имеет размытый характер. Для плёнок с 10 и 18% ванадия магнитооптический эффект отсутствовал.

Интересно провести сравнение спектров ЭЭК для $\text{TiO}_2:1\%\text{V}$ с полученными ранее спектрами $\text{TiO}_2:1,3\%\text{Co}$ [150],[151]. Как отмечалось в § 2.2, существует несколько моделей возникновения собственного ферромагнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках на основе оксида титана: косвенное РККИ или двойное обменное взаимодействие [81],[95],[96], суперобменное взаимодействие [97], поляронная перколяция [82],[98] и другие. Но ни одна из них не может объяснить всех имеющихся экспериментальных данных. В случае диоксида титана, допированного $3d$ -элементами (кобальтом, титаном, железом) наиболее распространёнными моделями возникновения собственного ферромагнетизма при температурах выше комнатной являются: модель РККИ взаимодействия между магнитными ионами за счёт свободных носителей и ферромагнетизм за счёт дефектов.

Для выяснения природы собственного ферромагнетизма в плёнках диоксида титана, допированного ванадием, мы провели сравнение спектров ЭЭК для $\text{Ti}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ с полученными ранее спектрами $\text{Ti}_{0,987}\text{Co}_{0,013}\text{O}_{2-\delta}$ [150],[151]. Были исследованы три образца $\text{Ti}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ с различными электрическими свойствами (проводящий, полупроводниковый и диэлектрический).

Рентгеноструктурный анализ $\text{Ti}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ показал, что в образцах присутствует смесь фаз анатаза и рутила, без признаков вторичных фаз на

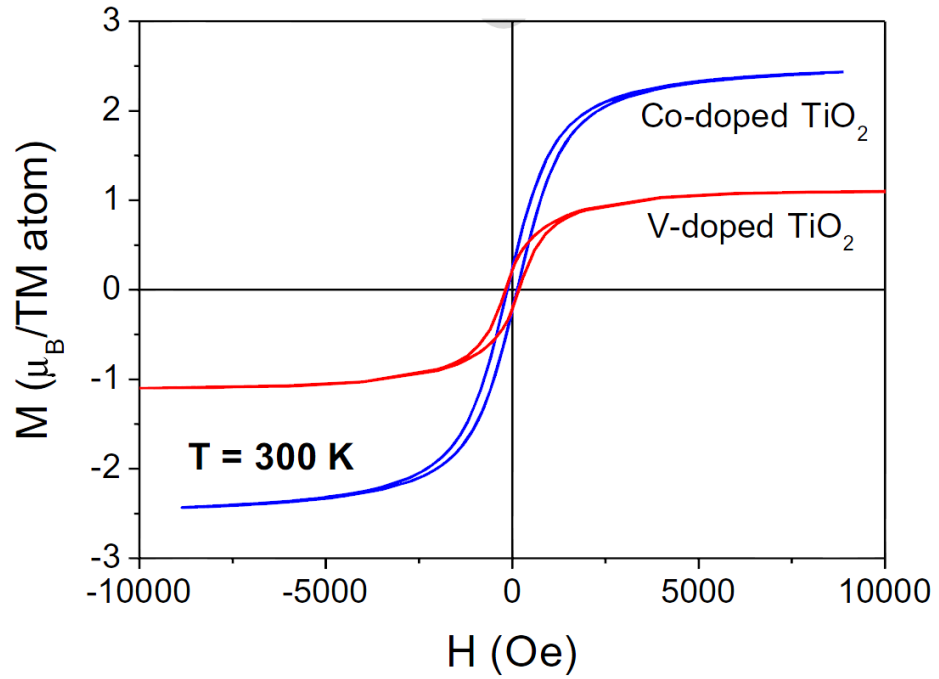


Рис. 5.5. Петли гистерезиса для тонких плёнок $\text{TiO}_2:1.3\%\text{Co}$ и $\text{TiO}_2:1\%\text{V}$ [151].

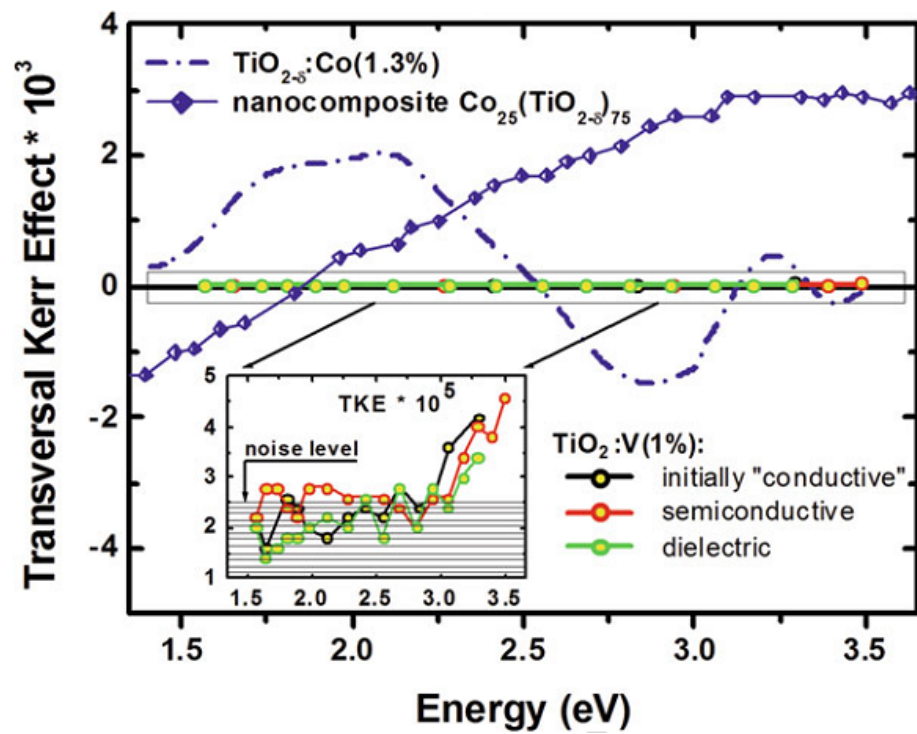


Рис. 5.6. Спектральные зависимости ЭЭК для тонких плёнок $\text{TiO}_2:1.3\%\text{Co}$ [113] и $\text{TiO}_2:1\%\text{V}$. Графики $\text{TiO}_2:1\%\text{V}$ представлены для проводящего (*conductive*), полупроводникового (*semiconductive*) и диэлектрического (*dielectric*) образцов ($T = 74\text{ K}$).

основе ванадия. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия $\text{Ti}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ показала отсутствие нежелательных примесей железа или кобальта [113]. Исследования намагниченности показали ферромагнитное поведение образцов, типичное как для $\text{TiO}_2:\text{V}$ с другими концентрациями ванадия, так и для $\text{TiO}_2:\text{Co}$. Намагниченность насыщения $\text{Ti}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ составила 0,9 и 0,63 $\mu_B/\text{атом}$ для полупроводниковой и диэлектрической плёнок соответственно.

На рис. 5.5 показана петля гистерезиса для диэлектрического образца $\text{Ti}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ в сравнении с петлёй для $\text{Ti}_{0,987}\text{Co}_{0,013}\text{O}_{2-\delta}$ [151]. Несмотря на то, что образцы, допированные кобальтом и ванадием, различаются по намагниченности всего в два раза, магнитооптический отклик в них отличается на два порядка (рис 5.6). Для образцов с ванадием величина ЭЭК сопоставима с уровнем шумов ($2 \cdot 10^{-5}$).

Магнитооптические спектры позволяют сделать выводы о плотности зонных состояний, характеризующих магнитный ион. Форма спектров и величина ЭЭК может быть использована для определения присутствия $3d$ -кластеров в исследуемом образце. Удивительно, но ни один из измеренных спектров ЭЭК не указывает на наличие спин-орбитального взаимодействия примесей ванадия с матрицей TiO_2 , несмотря на достаточно большое значение магнитного момента на атом примеси, обнаруженного при измерениях намагниченности (рис. 5.5). Из отсутствия магнитооптического отклика следует, что магнитный момент ванадия не может быть источником ферромагнитных свойств. Также это косвенно подтверждает отсутствие в плёнках ферромагнитных примесных кластеров железа и кобальта.

В отличие от образцов, допированных кобальтом, в $\text{Ti}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ не было никаких признаков новых спин-поляризованных состояний внутри запрещённой зоны, приводящих к появлению новых магнитооптических переходов.

Анализ спектров ЭЭК показывает, что величина ЭЭК не меняется при изменении сопротивления $\text{TiO}_2:1\%\text{V}$. Этот факт так же, как отсутствие

аномального эффекта Холла [150],[151] и рентгеновского МКД [113],[150] на линии поглощения ванадия и слабая зависимость намагниченности от сопротивления (при изменении сопротивления на 13 порядков намагниченность менялась всего в 1,5 раза [113]) свидетельствует о том, что природа собственного ферромагнетизма в образцах диоксида титана, допированных кобальтом и ванадием различна. В отличие от оксидов $\text{TiO}_2\text{:Co}$ с малой концентрацией кобальта, где собственный ферромагнетизм возникает за счёт косвенного обменного взаимодействия [151], основной вклад в собственный ферромагнетизм пленки $\text{Ti}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ не связан со свободными носителями или локальным магнитным моментом на ионе ванадия. Совокупность полученных экспериментальных данных поддерживает гипотезу о природе ферромагнетизма за счёт дефектов.

Поскольку у тонких плёнок TiO_2 , изготовленных тем же способом без ванадия, величина намагниченности незначительна. Это означает, что если атомы ванадия не несут магнитный момент сами, они могут создавать дефекты с магнитными моментами или стонеровский ферромагнетизм в примесной зоне [152]. Подобный вывод также согласуется с данными позитронной аннигиляционной спектроскопии: увеличение намагниченности насыщения плёнок хорошо коррелирует с более высокой плотностью отрицательно заряженных структурных дефектов [113].

§ 5.3. Заключение к главе 5

1. Получены температурные, спектральные и полевые зависимости ЭЭК для разбавленных магнитных полупроводников GaMnAs и GaMnSb , приготовленных методом лазерной абляции.

2. При исследовании магнитооптических свойств серии образцов GaMnAs и GaMnSb , приготовленных методом лазерной абляции,

установлено, что ферромагнетизм при температуре $T > 300\text{ K}$ обусловлен наличием кластеров MnAs(Sb) .

3. Собственный ферромагнетизм для GaMnAs обнаружен только в области низких температур $T < 80\text{ K}$ и для образцов с наименьшей концентрацией марганца ($x \sim 0,13$), полученных осаждением на подложки при комнатной температуре.

4. Впервые получены спектральные зависимости ЭЭК для тонких плёнок диоксида титана, допированного ванадием.

5. Установлено, что магнитооптический отклик для образцов $\text{TiO}_2\text{:V}$ существенно меньше, чем для аналогичных образцов, допированных кобальтом, что указывает на различную природу ферромагнетизма в диоксидах титана допированных ванадием и кобальтом. В отличие от оксидов $\text{TiO}_2\text{:Co}$ с малой концентрацией кобальта, где собственный ферромагнетизм возникает за счёт косвенного обменного взаимодействия, основной вклад в собственный ферромагнетизм пленки $\text{Ti}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$ не связан со свободными носителями или локальным магнитным моментом на ионе ванадия. Совокупность полученных экспериментальных данных поддерживает гипотезу о природе ферромагнетизма за счёт дефектов.

Основные результаты

1. Получены температурные, спектральные и полевые зависимости ЭЭК для тройных и четверных Ni-Mn-содержащих сплавов Гейслера. Исследования проведены в диапазоне энергий 0,5–4,0 эВ, при 20–380 К, в полях до 3 кЭ для образцов различных составов и типов (объёмных поли- и монокристаллических образцов, лент и плёнок).

2. Из сравнительного анализа спектров ЭЭК при различных температурах установлено, что магнитоструктурный (мартенситный) переход у исследованных сплавов не сопровождается существенной перестройкой электронной структуры в области энергий 0,5–4,0 эВ.

3. При сравнительном анализе температурных зависимостей намагниченности и ЭЭК для тройных и четверных нестехиометрических сплавов Гейслера установлено, что параметры мартенситного перехода (вид и ширина петли температурного гистерезиса, температуры прямого и обратного перехода) в приповерхностном слое и объёме различаются.

4. Показано, что положение и интенсивность пиков в спектрах экваториального эффекта Керра для сплавов Гейслера зависят от относительной концентрации и типа 3d-металлов. Это доказывает, что наиболее интенсивные пики в магнитооптических спектрах связаны с переходами между 3d-уровнями переходных металлов, гибридизированных с s- и p-уровнями.

5. Получены температурные, спектральные и полевые зависимости ЭЭК для разбавленных магнитных полупроводников GaMnAs, GaMnSb, приготовленных методом лазерной абляции. Установлено, что

ферромагнетизм при температуре $T > 300\text{ K}$ обусловлен наличием кластеров MnAs(Sb) .

6. Собственный ферромагнетизм в приготовленных методом лазерной абляции образцах $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ обнаружен только в области низких температур $T < 80\text{ K}$ и при концентрации марганца $x \sim 0,13$.

7. Впервые получены спектральные зависимости ЭЭК для тонких плёнок диоксида титана, допированного ванадием. Установлено, что магнитооптический отклик для образцов $\text{TiO}_2\text{:V}$ существенно меньше, чем для аналогичных образцов, допированных кобальтом, что указывает на различную природу ферромагнетизма в диоксидах титана допированных ванадием и кобальтом.

В заключение хочу выразить глубокую благодарность моему научному руководителю Елене Александровне Ганьшиной за помощь в выборе темы, полезные советы при проведении исследований и моральную поддержку. Также выражаю благодарность Александру Борисовичу Грановскому за высказанные им ценные замечания. Кроме того, благодарю В. А. Черненко и Б. Эрнандо (Испания), И. С. Дубенко (США), В. В. Ховайло (НИТУ «МИСиС»), Ю. А. Данилова (ННГУ им. Лобачевского), А. Ф. Орлова (АО «Гиредмет») и их коллег за предоставление интересных образцов для исследований.

Список сокращений и условных обозначений

DOS — плотность состояний (*density of states*)

eV — электрон-вольт

FC — режим «охлаждения в поле» (*field cooling*)

MCD — магнитный круговой дихроизм (*magnetic circular dichroism*)

Oe, kOe — эрстед, килоэрстед

SC — образец, медленно охлаждённый (*slowly cooled*)

TKE — экваториальный эффект Керра (*transversal Kerr effect*)

WQ — образец, закалённый в воде (*water quenched*)

ZFC — режим «охлаждения без поля» (*zero field cooling*)

АЦП — аналого-цифровой преобразователь

ГЦК — гранецентрированная кубическая решётка

ИЛО — импульсное лазерное осаждение

МКД — магнитный круговой дихроизм

МЭК — меридиональный эффект Керра

ПМФ — полуметаллический ферромагнетик

ПЭК — полярный эффект Керра

РМП — разбавленный магнитный полупроводник

ФЭУ — фотоэлектронный умножитель

ЭК — экваториальный эффект Керра

Список использованной литературы

- [1] Graf T., Felser C., and Parkin S. S. P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds // Prog. Solid State Chem. — 2011. — Vol. 39. — P. 1.
- [2] Dietl T., Ohno H. Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures // Rev. Mod. Phys. — 2014. — Vol. 86. — P. 187.
- [3] Antonov V., Hartman B., Yaresko A. Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids // New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2004. — 528 p.
- [4] Heusler F., Starck W., Haupt E. Magnetisch-chemische Studien // Verh. DPG. — 1903. — Vol. 5. — P. 220.
- [5] Heusler F. Über magnetische Manganlegierungen // Verh. DPG.— 1903. — Vol. 5. — P. 219.
- [6] Kudryavtsev Y.V., Lee Y.P., Rhee J.Y. Dependence of the Optical and Magneto-Optical Properties and Electronic Structures on the Atomic Order in Ni_2MnIn Heusler Alloys // Phys. Rev. B — 2004. — Vol. 69. — P. 195104.
- [7] Galanakis I. Half-Ferromagnetism and Slater–Pauling Behavior in the Heusler Alloys, Scientific Highlight of the Month // Ψ_k Newsletter. — 2002. — Vol. 51. — P. 105.
- [8] Picozzi S., Continenza A., Freeman A.J. Magneto-Optical Properties of Heusler Compounds from a First-Principles Approach // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2006. — Vol. 39. — P. 851–855.
- [9] Chernenko V. A., Lopez Anton R., Barandiaran J. M., Orue I., Besseghini S., Ohtsuka M., Gambardella A. MFM Domain Imaging of Textured Ni-Mn-Ga/MgO(100) Thin Films // IEEE Trans. Magn. — 2008. — Vol. 44. — P. 3040–3043.
- [10] Fraga G.L.F., Kunzler J. V., Ogiba F., and Brandao D.E. Eletrical Resistivity In Ni_2MnIn Heusler Alloy // Phys. Status Solidi A. — 1984. — Vol. 83. — P. K188.

- [11] Chadov S., Graf T., Chadova K., Dai X., Casper F., Fecher G.H., and Felser C. Efficient Spin Injector Scheme Based on Heusler Materials // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Vol. 107. — P. 047202.
- [12] Hammar P.R., Bennett B.R., Yang M.J., Johnson M. Observation of Spin Injection at a Ferromagnet-Semiconductor Interface // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Vol. 83. — P. 203.
- [13] De Groot R.A., Mueller F.M., van Engen P.G., Buschow K.H.J. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets // *Phys. Rev. Lett.* — 1983. — Vol. 50. — P. 2024.
- [14] Kubler J., William A.R., Sommers C.B. Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys // *Phys. Rev. B.* — 1983. — Vol. 28. — P. 1745.
- [15] Hanssen K.E.H.M., Mijnders P.E., Rabou L.P.L.M., Buschow K.H.J. Positron-annihilation study of the half-metallic ferromagnet NiMnSb: Experiment, *Phys. Rev. B.* — 1990. — Vol. 42. — P. 1533.
- [16] Pugacheva M., Jezierski A. Dependence of the Magnetic Moment on the Local Atomic Order in Rh_2MnX Heusler Alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* — 1995. — Vol. 151. — P. 202.
- [17] Geiersbach U., Bergmann A., Westerholt K. Structural, magnetic and magnetotransport properties of thin films of the Heusler alloys Cu_2MnAl , Co_2MnGe , Co_2MnSi and Co_2MnSn // *J. Magn. Magn. Mater.* — 2002. — Vol. 240. — P. 546.
- [18] Ikeda K., Takahashi S. Cold-working effect on magnetic properties in the Heusler alloys // *Phys. Rev. B.* — 1984. — Vol. 30. — P. 3808.
- [19] Felser C., Wollmann L., Chadov S., Fecher G.H., Parkin S.S.P. Basics and prospective of magnetic Heusler compounds // *APL Materials.* — 2015. — Vol. 3. — P. 041518.
- [20] Takahashi S., Shinohara T. Magnetic moment distribution in deformed Heusler alloy Pd_2MnSn // *Journal of Physics F: Metal Physics.* — 1982. — Vol. 12. — P. 3115.

- [21] Taylor R.C., Tsuei C.C. Amorphous Heusler alloys: The effect of annealing on structure and magnetic and transport properties // *Solid State Commun.* — 1982. — Vol. 41. — P. 503.
- [22] Slebarski A., Maple M.B., Freeman E.J., Sirvent C., Tworuzska D., Orzechowska M., Wrona A., Jezierski A., Chiuzaibaian S., Neumann M. Weak ferromagnetism induced by atomic disorder in Fe_2TiSn // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 62. — P. 3296.
- [23] Van Engen P.G., Buschow K.H.J., Jonebreur R., Erman M. PtMnSb , a material with very high magneto-optical Kerr effect // *Appl. Phys. Lett.* — 1983. — Vol. 42. — P. 202.
- [24] Lee S.J., Lee Y.P., Hyun Y.H., Kudryavtsev Y.V. Magnetic, magneto-optical, an shape-memory Ni_2MnGa alloy // *J. Appl. Phys.* — 2003. — Vol. 93. — P. 6975–6977.
- [25] Kubo Y., Takakure N., Ishida S. Orbital angular momentum in Co_2MnSn // *J. Phys. F: Met. Phys.* — 1983. — Vol. 13. — P. 161.
- [26] Гуляев А.П. *Металловедение: учебник для втузов. 6-е изд., перераб. и доп.* — Москва : Металлургия, 1986. — 544 с.
- [27] Wayman C. M. Phase transformations, nondiffusive, in *Physical Metallurgy*; third, revised and enlarged edition / Eds. Cahn R.W., Haasen P. // Elsevier B.V., Amsterdam–The Netherlands. — 1983. — P. 1031.
- [28] Wayman C.M. Some applications of shape-memory alloys // *J. Met. B.* — 1980. — Vol. 6. — P. 129.
- [29] Kakeshita T., Fukuda T., Takeuchi T. Magneto-mechanical evaluation for twinning plane movement driven by magnetic field in ferromagnetic shape memory alloys // *Mat. Sci. Eng. A* — 2006. — Vol. 438. — P. 12.
- [30] Heczko O. Magnetic shapememory effect and magnetization reversal // *J. Magn. Magn. Mater.* — 2005. — Vol. 290. — P. 787.
- [31] Entel P., Buchelnikov V.D., Khovailo V.V., Zayak A.T., Adeagbo W.A., Gruner M.E., Herper H.C., Wassermann E.F. Modelling the phase diagram of

magnetic shape memory Heusler alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2006. — Vol. 39. — P. 865–889.

[32] Brown P.J., Bargawi A.Y., Crangle J., Neumann K.-U., Ziebeck K.R.A. Direct observation of a band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition of Ni_2MnGa // J. Phys.: Condens. Matter. — 1999. — Vol. 1. — P. 4715.

[33] Stipcich M., Marcos J., Manosa L., Plane A., Romero R. Low-temperature entropy in Cu-based shape-memory alloys and the boson peak // Phys. Rev. B. — 2003. — Vol. 68. — P. 214302.

[34] Comtesse D., Gruner M.E., Ogura M., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Grunebohm A., Arroyave R., Singh N., Gottschall T., Gutfleisch O., Chernenko V.A., Albertini F., Fahler S., Entel P. First-principles calculation of the instability leading to giant inverse magnetocaloric effects // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 89. — P. 184403.

[35] Tan C.L., Huang Y.W., Tian X.H., Jiang J.X., Cai W. Origin of magnetic properties and martensitic transformation of Ni-Mn-In magnetic shape memory alloys // Appl. Phys. Lett. — 2012. — Vol. 100. — P. 132402.

[36] Opeil C.P., Mihaila B., Schulze R.K., Manosa L., Planes A., Hults W.L., Fisher R.A., Riseborough P.S., Littlewood P.B., Smith J.L., Lashley J.C. Combined Experimental and Theoretical Investigation of the Premartensitic Transition in Ni_2MnGa // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 100. — P. 165703.

[37] Ye M., Kimura A., Miura Y., Shirai M., Cui Y.T., Shimada K., Namatame H., Taniguchi M., Ueda S., Kobayashi K., Kainuma R., Shishido T., Fukushima K., Kanomata T. Role of Electronic Structure in the Martensitic Phase Transition of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ Studied by Hard-X-Ray Photoelectron Spectroscopy and *Ab Initio* Calculation // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 104. — P. 176401.

[38] Kihara T., Xu X., Ito W., Kainuma R., Tokunaga M. Direct measurements of inverse magnetocaloric effects in metamagnetic shape-memory alloy NiCoMnIn // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 90. — P. 214409.

[39] Грановский А.Б., Прудников В.Н., Казаков А.П., Жуков А.П., Дубенко И.С. Определение коэффициентов нормального и аномального эффектов

- Холла в ферромагнитных сплавах Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15-x}\text{Si}_x$ при мартенситном превращении // ЖЭТФ. — 2012. — № 142. — С. 916.
- [40] Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И. Ферромагнетики с памятью формы // УФН. — 2003. — № 173. — С. 577–608.
- [41] Бучельников В.Д., Васильев А.Н., Коледов В.В., Таскаев С.В., Ховайло В.В., Шавров В.Г. Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства // УФН. — 2006. — № 176. — С. 900–906.
- [42] Vasil'ev A.N., Bozhko A.D., Khovailo V.V., Dikshtein I.E., Shavrov V.G., Buchelnikov V.D., Matsumoto M., Suzuki S., Takagi T., Tani J. Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 59. — P. 1113.
- [43] Chernenko V.A. Compositional instability of beta-phase in Ni-Mn-Ga alloys, Scr. Mater. — 1999. — Vol. 40. — P. 523.
- [44] Entel P., Siewert M., Gruner M.E., Herper H.C., Comtesse D., Arroyave R., Singh N., Talapatra A., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Albertini F., Righi L., Chernenko V.A. Complex magnetic ordering as a driving mechanism of multifunctional properties of Heusler alloys from first principles // Eur. Phys. J. B. — 2013. — Vol. 86. — P. 65.
- [45] Ito W., Imano Y., Kainuma R., Sutou Y., Oikawa K., Ishida K. Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys // Metall. Mater. Trans. A — 2007. — Vol. 38. — P. 759.
- [46] Kustov S., Corro M. L., Pons J., Cesari E. Entropy change and effect of magnetic field on martensitic transformation in a metamagnetic Ni–Co–Mn–In shape memory alloy // Appl. Phys. Lett. — 2009. — Vol. 94. — P. 191901.
- [47] Niemann R., Schultz L., Fahler S. Growth of sputter-deposited metamagnetic epitaxial Ni-Co-Mn-In films // J. Appl. Phys. — 2012. — Vol. 111. — P. 093909.
- [48] Porcari G., Fabbri S., Pernechele C., Albertini F., Buzzi M., Paoluzi A., Kamarad J., Arnold Z., Solzi M. Reverse magnetostructural transformation and

- adiabatic temperature change in Co- and In-substituted Ni-Mn-Ga alloys // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 85. — P. 024414.
- [49] Porcari G., Cugini F., Fabbrici S., Pernechele C., Albertini F., Buzzi M., Mangia M., Solzi M. Convergence of direct and indirect methods in the magnetocaloric study of first order transformations: The case of Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloys // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86. — P. 104432.
- [50] Granovsky A., Vedyayev A., Brouers F. Extraordinary Hall effect (EHE) of ferromagnetic composites in the effective medium approximation // *J. Magn. Magn. Mater.* — 1994. — Vol. 136. — P. 229.
- [51] Bhatti K.P., El-Khatib S., Srivastava V., James R.D., Leighton C. Small-angle neutron scattering study of magnetic ordering and inhomogeneity across the martensitic phase transformation in $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alloys // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 85. — P. 134450.
- [52] Cong D.Y., Roth S., Liu J., Luo Q., Potschke M., Hurrich C., Schultz L. Superparamagnetic and superspin glass behaviors in the martensitic state of $\text{Ni}_{43.5}\text{Co}_{6.5}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ magnetic shape memory alloy // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — Vol. 96. — P. 112504.
- [53] Cong D.Y., Roth S., Potschke M., Hurrich C., Schultz L. Phase diagram and composition optimization for magnetic shape memory effect in Ni-Co-Mn-Sn alloys // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — Vol. 97. — P. 021908.
- [54] Ando K. Seeking Room-Temperature Ferromagnetic Semiconductors // *Science.* — 2006. — Vol. 312. — P. 1883.
- [55] Tanaka M., Ohya S. Hai P.N. Recent Progress in III-V based ferromagnetic semiconductors: Band structure, Fermi level, and tunneling transport // *Appl. Phys. Rev.* — 2014. — Vol. 1. — P. 011102.
- [56] Story T., Gałazka R.R., Frankel R.B., Wolff P.A. Carrier-concentration-induced ferromagnetism in PbSnMnTe // *Phys. Rev. Lett.* — 1986. — Vol. 56. — P. 777.
- [57] Eggenkamp P.J.T., Swagten H.J.M., Story T., Litvinov V.I., Swüste C.H.W., de Jonge W.J.M. Calculations of the ferromagnet-to-spin-glass transition in diluted

magnetic systems with an RKKY interaction // *Phys. Rev. B.* — 1995. — Vol. 51. — P. 15250.

[58] Kępa H., Le Van Khoi, Brown C.M., Sawicki M., Furdyna J.K., Giebułtowski T.M., Dietl T. Probing hole-induced ferromagnetic exchange in magnetic semiconductors by inelastic neutron scattering // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Vol. 91. — P. 087205.

[59] Ohno H., Shen A., Matsukura F., Oiwa A., Endo A., Katsumoto S., Iye Y. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs // *Appl. Phys. Lett.* — 1996. — Vol. 69. — P. 363.

[60] Ohno H. Properties of ferromagnetic III–V semiconductors // *J. Magn. Magn. Mater.* — 1999. — Vol. 200. — P. 110.

[61] Chiu P.T., Wessels B.W. Dependence of magnetic circular dichroism on doping and temperature in $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ epitaxial films // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 76. — P. 165201.

[62] Zhou S. Dilute ferromagnetic semiconductors prepared by the combination of ion implantation with pulse laser melting // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2015. — Vol. 48. — P. 263001.

[63] Khalid M., Weschke E., Skorupa W., Helm M., Zhou S. Ferromagnetism and impurity band in a magnetic semiconductor: InMnP // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Vol. 89. — P. 121301(R).

[64] Zvonkov B.N., Vikhrova O.V., Danilov Yu.A., Demidov E.S., Demina P.B., Dorokhin M.V., Drozdov Yu.N., Podolskii V.V., Sapozhnikov M.V. Using laser sputtering to obtain semiconductor nanoheterostructures // *J. Opt. Technol.* — 2008. — Vol. 75. — P. 389.

[65] Matsukura F., Ohno H., Dietl T. III-V ferromagnetic semiconductors, *Handbook of Magnetic Materials* / Edited by Buschow K.H.J. // Elsevier, New York. — 2002. — Vol. 14. — P. 1.

[66] Abe E., Matsukura F., Yasuda H., Ohno Y., Ohno H. Molecular beam epitaxy of III–V diluted magnetic semiconductor (Ga,Mn)Sb // *Physica (Amsterdam)* . — 2000. — Vol. 7E. — P. 981–985.

- [67] Dietl T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides // *Nat. Mater.* — 2010. — Vol. 9. — P. 965.
- [68] Campion R.P., Edmonds K.W., Zhao L.X., Wang K.Y., Foxon C.T., Gallagher B.L., Staddon C.R. High-quality GaMnAs films grown with arsenic dimmers // *J. Cryst. Growth.* — 2003. — Vol. 247. — P. 42.
- [69] Sadowski J., Domagala J.Z., Mathieu R., Kovacs A., Kasama T., Dunin-Borkowski R.E., Dietl T. Formation process and superparamagnetic properties of (Mn,Ga)As nanocrystals in GaAs fabricated by annealing of (Ga,Mn)As layers with low Mn content // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 84. — P. 245306.
- [70] Kwiatkowski A., Wasik D., Kamińska M., Bożek R., Szczytko J., Twardowski A., Borysiuk J., Sadowski J., Gosk J. Structure and magnetism of MnAs nanocrystals embedded in GaAs as a function of post-growth annealing temperature // *J. Appl. Phys.* — 2007. — Vol. 101. — P. 113912.
- [71] Dietl T., Ohno H., Matsukura F., Cibert J., Ferrand D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors // *Science.* — 2000. — Vol. 287. — P. 1019.
- [72] Gluba L., Yastrubchak O., Sek G., Rudno-Rudzinski W., Sadowski J., Kulik M., Rzodkiewicz W., Rawski M., Andrearczyk T., Misiewicz J., Wosinski T., Zuk J. On the nature of the Mn-related states in the band structure of (Ga,Mn)As alloys via probing the E_1 and $E_1+\Delta_1$ optical transitions // *Appl. Phys. Lett.* — 2014. — Vol. 105. — P. 032408.
- [73] Gao H., Cernov C., Jungwirth T., Sinova J. Disorder and localization effects on the local spectroscopic and infrared optical properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Vol. 91. — P. 245201.
- [74] Sinova J., Jungwirth T., Kucera J., MacDonald A.H. Infrared magneto-optical properties of (III,Mn)V ferromagnetic semiconductors // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 67. — P. 235203.
- [75] Jungwirth T., Horodyska P., Tesarova N., Nemec P., Subrt J., Maly P., Kuzel P., Kadlec C., Masek J., Nemec I., Orlita M., Novak V., Olejnik K., Soban Z.,

- Vasek P., Svoboda P., Sinova J. Systematic Study of Mn-Doping Trends in Optical Properties of (Ga,Mn)As // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 105. — P. 227201.
- [76] Tanaka H., Jadwisieniczak W. M., Saito H., Zayets V., Yuasa S., Ando K. Localized *sp*–*d* exchange interaction in ferromagnetic Ga_{1-x}Mn_xAs observed by magnetic circular dichroism spectroscopy of *L* critical points // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2014. — Vol. 47. — P. 355001.
- [77] Berciu M., Chakarvorty R., Zhou Y.Y., Alam M.T., Traudt K., Jakiela R., Barcz A., Wojtowicz T., Liu X., Furdyna J.K., Dobrowolska M. Origin of Magnetic Circular Dichroism in GaMnAs: Giant Zeeman Splitting versus Spin Dependent Density of States // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 102. — P. 247202.
- [78] Dietl T., Ohno H., Matsukura F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors // Phys. Rev. B. — 2001. — Vol. 63. — P. 19520.
- [79] Akinaga H., Mizuguchi M., Manago T., Gan'shina E., Granovsky A., Rodin I., Vinogradov A., Yurasov A. Enhanced magnetooptical response of magnetic nanoclusters embedded in semiconductor // J. Magn. Magn. Mater. — 2002. — Vol. 242–245. — P. 470.
- [80] Gan'shina E.A., Golik L.L., Kovalev V.I., Kun'kova Z.E., Temiryazev A.G., Danilov Yu.A., Vikhrova O.V., Zvonkov B.N., Rubacheva A.D., Tcherbak P.N., Vinogradov A.N., Zhigalina O.M. Resonant enhancement of the transversal Kerr effect in the InMnAs layers // J. Phys.: Condens. Matter. — 2010. — Vol. 22. — P. 396002.
- [81] Ohno H. Bridging semiconductor and magnetism // J. Appl. Phys. — 2013. — Vol. 113. — P. 136509.
- [82] Coey J.M.D., Venkatesan M., Fitzgerald C.B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides // Nature Materials. — 2002. — Vol. 4. — P. 173.
- [83] Ogale S.B. Dilute Doping, Defects, and Ferromagnetism in Metal Oxide Systems // Adv. Mater. — 2010. — Vol. 22. — P. 3125.

- [84] Pearton S. J., Heo W. H., Ivill M., Norton D.P., Steiner T. Dilute magnetic semiconducting oxides // *Semicond. Sci. Technol.* — 2004. — Vol. 19. — P. R59–R76.
- [85] Matsumoto Y., Murakami M., Shono T., Hasegawa T., Fukumura T., Kawasaki M., Ahmet P., Chikyow T., Koshihara S., Koinuma H. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide // *Science*. — 2001. — Vol. 291. — P. 854.
- [86] Hong N.H., Sakai J., Hassini A. Ferromagnetism at room temperature with a large magnetic moment in anatase V-doped TiO_2 thin films // *Appl. Phys. Lett.* — 2004. — Vol. 84. — P. 2602.
- [87] Hong N.H., Sakai J., Prellier W., Hassini A., Ruyter A., Gervais F. Ferromagnetism in transition-metal-doped TiO_2 thin films // *Phys. Rev. B*. — 2004. — Vol. 70. — P. 195204.
- [88] Hong N.H., Sakai J., Hassini A. Magnetism in V-doped ZnO thin films // *J. Physics: Condens. Matter*. — 2004. — Vol. 17. — P. 199.
- [89] Fabara K.V., Gonzalez J.A., Jaller L., Lopera W., Bolanos G. Magnetism in V-doped TiO_2 bulk samples // *J. Supercond. Nov. Magn.* — 2012. — Vol. 25. — P. 2227.
- [90] Singh V.R., Ishigami K., Verma V.K., Shibata G., Yamazaki Y., Kataoka T., Fujimori A., Chang F.-H., Huang D.-J., Lin H.-J., Chen C.T., Yamada Y., Fukumura T., Kawasaki M. Ferromagnetism of cobalt-doped anatase TiO_2 studied by bulk- and surface-sensitive soft X-ray magnetic circular dichroism // *Appl. Phys. Lett.* — 2012. — Vol. 100. — P. 242404.
- [91] Jiang B.Z., Phan T.L., Yang D.S., Lee K.W., Yu S.C. Magnetism in Co-doped rutile TiO_2 nanoparticles // *Solid State Communications*. — 2010. — Vol. 150. — P. 1932–1935.
- [92] Choudhury B., Choudhury A. Structural, optical and ferromagnetic properties of Cr doped TiO_2 nanoparticles // *Mat. Sci. Eng.: B*. — 2013. — Vol. 178 (11) . — P. 794–800.

- [93] Chong S.V., Xia J., Suresh N., Yamaki K., Kadowaki K. Tailoring the magnetization behavior of Co-doped titanium dioxide nanobelts // Solid State Communications. — 2008. — Vol. 148 (7) . — P. 345–349.
- [94] Patel S.K.S., Gajbhiye N.S. Intrinsic room-temperature ferromagnetism of V-doped TiO_2 (B) nanotubes synthesized by the hydrothermal method // Solid State Communications. — 2011. — Vol. 151 (20) . — P. 1500–1503.
- [95] Jungwirth T., Sinova J., Masek J., Kucera J., MacDonald A.H. Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors // Rev. Mod. Phys. — 2006. — Vol. 78. — P. 809.
- [96] Du X., Li Q., Su H., Yang J. Electronic and magnetic properties of V-doped anatase TiO_2 from first principles // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 74. — P. 233201.
- [97] Janisch R., Spaldin N. Understanding ferromagnetism in Co-doped TiO_2 anatase from first principles // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 73. — P. 035201.
- [98] Kaminski A., Das Sarma S. Polaron Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors // Phys. Rev. Lett. — 2002. — Vol. 88. — P. 247202.
- [99] Coey J.M.D., Stamenov P., Gunning R.D., Venkatesan M., Paul K. Ferromagnetism in defect-ridden oxides and related materials // New J. Phys. — 2010. — Vol. 12. — P. 053025.
- [100] Griffin K.A., Pakhomov A.B., Wang C.M., Heald S.M., Krishnan K.M. Intrinsic Ferromagnetism in Insulating Cobalt Doped Anatase TiO_2 // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Vol. 94. — P. 157204.
- [101] Орлов А.Ф., Перов Н.С., Балагуров Л.А., Константинова А.С., Яркин Д.Г. Гигантские магнитные моменты в оксидных ферромагнитных полупроводниках // Письма в ЖЭТФ. — 2007. — № 86. — С. 405.
- [102] Geng W.T., Kim K.S. Interplay of local structure and magnetism in Co-doped TiO_2 anatase // Solid State Communications. — 2004. — Vol. 129. — P. 741–746.
- [103] De Souza T.E., Mesquita A., de Zevallos A.O., Béron F., Pirota K.R., Neves P.P., Doriguetto A.C., de Carvalho H.B. Structural and Magnetic Properties

of Dilute Magnetic Oxide Based on Nanostructured Co-Doped Anatase TiO_2 ($\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$) // J. Phys. Chem. C. — 2013. — Vol. 117. — P. 13252.

[104] Ney A., Ollefs K., Ye S., Kammermeier T., Ney V., Kaspar T.C., S.A.Chambers, Wilhelm F., Rogalev A. Absence of Intrinsic Ferromagnetic Interactions of Isolated and Paired Co Dopant Atoms in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ with High Structural Perfection // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 100. — P. 157201.

[105] De Carvalho H.B., de Godoy M.P.F., Paes R.W.D., Mir M., Ortiz de Zevallos A., Iikawa F., Brasil M.J.S.P., Chitta V.A., Ferraz W.B., Boselli M.A., Sabioni A.C.S. Absence of ferromagnetic order in high quality bulk Co-doped ZnO samples // J. Appl. Phys. — 2010. — Vol. 108. — P. 033914.

[106] Lu J., Yang K., Jin H., Dai Y., Huang B. First-principles study of the electronic and magnetic properties of oxygen-deficient rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface // J. Sol. St. Chem. — 2011. — Vol. 184 (5) . — P. 1148.

[107] Han G., Hu S., Yan S., Mei L. Oxygen vacancy induced ferromagnetism in rutile TiO_{2-x} // Phys. Stat. Sol. — 2009. — Vol. 3. — P. 148.

[108] Rumaiz A.K., Ali B., Ceylan A., Boggs M., Beebe T., Shah S.I. Experimental studies on vacancy induced ferromagnetism in undoped TiO_2 // Solid State Communications. — 2007. — Vol. 144 (7). — P. 334–338.

[109] Yoon S.D., Chen Y., Yang A., Goodrich T.L., Zuo X., Arena D.A., Ziemer K., Vittoria C., Harris V.G. Oxygen-defect-induced magnetism to 880 K in semiconducting anatase $\text{TiO}_{2-\delta}$ films // J. Phys.: Condens. Matter. — 2006. — Vol. 18. — P. L355.

[110] Yang K., Dai Y., Huang B., and Feng Y.P. Density-functional characterization of antiferromagnetism in oxygen-deficient anatase and rutile TiO_2 // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81. — P. 033202.

[111] Singhal R.K., Samariya A., Kumar S., Xing Y.T., Jain D.C., Deshpande U.P., Shripathi T., Saitovitch E., Chen C.T. On the longevity of H-mediated ferromagnetism in Co doped TiO_2 : A study of electronic and magnetic interplay // Solid State Communications. — 2010. — Vol. 150 (25) . — P. 1154–1157.

- [112] Choudhury B., Choudhury A., Maidul Islam A.K.M., Alagarsamy P., Mukherjee M. Effect of oxygen vacancy and dopant concentration on the magnetic properties of high spin Co^{2+} doped TiO_2 nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. — 2011. — Vol. 323 (5) . — P. 440.
- [113] Yildirim O., Butterling M., Cornelius S., Mikhailovskiy Yu., Novikov A., Semisalova A., Orlov A., Gan'shina E., Perov N., Anwand W., Wagner A., Potzger K., Granovsky A., Smekhova A. Ferromagnetism and Structural Defects in V-doped titanium dioxide // Phys Stat. Sol. (c) . — 2014. — Vol. 11. — P. 1106–1109.
- [114] Huang D., Zhao Y.-J., Chen D.-H., Shao Y.-Z. Electronic structure and magnetic couplings in anatase TiO_2 :V codoped with N, F, Cl // J. Phys.: Condens. Matter. — 2009. — Vol. 21. — P. 125502.
- [115] Osorio-Gullien J., Lany S., Zunger A. Atomic Control of Conductivity Versus Ferromagnetism in Wide-Gap Oxides Via Selective Doping: V, Nb, Ta in Anatase TiO_2 // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 100. — P. 036601.
- [116] He K.H., Zheng G., Chen G., Lu T., Wan M., Ji G.F. Effects of single oxygen vacancy on electronic structure and ferromagnetism for V-doped TiO_2 // Solid State Communications. — 2007. — Vol. 144. — P. 54.
- [117] Gan'shina E.A., Granovsky A.B., Orlov A.F., Perov N.S., Vashuk M.V. Magneto-optical spectroscopy of diluted magnetic oxides $\text{TiO}_{2-\delta}$:Co // J. Magn. Magn. Mat. — 2009. — Vol. 321. — P. 723–725.
- [118] Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений // М.: Изд-во Моск. ун-та. — 1985. — 336 с.
- [119] Kerr J. On Rotation of the Plane of the Polarization by Reflection from the Pole of a Magnet // Philos. Mag. — 1877. — Vol. 3. — P. 321.
- [120] Hunt R.P. Magneto-Optic Scattering from Thin Solid Films // J. Appl. Phys. — 1967. — Vol. 38. — P. 1652 (1967).
- [121] Friezer M.I. A survey of magnetooptic effects // IEEE Trans. Magn. — 1968. — Vol. 4. — P. 152.

- [122] Ebert H. Magneto-optical effects in transition metal systems // Rep. Prog. Phys. — 1996. — Vol. 59. — P. 1665.
- [123] Argyres P. N. Theory of the Faraday and Kerr Effects in Ferromagnetics // Phys. Rev. — 1955. — Vol. 97. — P. 334.
- [124] Garnett J.C.M. Colours in Metal Glasses and in Metallic Films // Philos. Trans. R. Soc. London. — 1904. — Vol. 203. — P. 385.
- [125] Hui P.M., Stroud D. Theory of Faraday rotation by dilute suspensions of small particles // Appl. Phys. Lett. — 1987. — Vol. 50. — P. 950.
- [126] Sigmund P. Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 1987. — Vol. 27. — P. 1.
- [127] Behrisch R., Eckstein W. Sputtering by Particle bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies // Berlin : Springer. — 2007.
- [128] Chernenko V.A., Oikawa K., Chmielus M., Besseghini S., Villa E., Albertini F., Righi L., Paoluzi A., Müllner P., Kainuma R., Ishida K. Properties of Co-alloyed Ni-Fe-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys // Journal of Materials Engineering and Performance. — 2009. — Vol. 18. — P. 548–553.
- [129] Khovaylo V.V., Omori T., Endo K., Xu X., Kainuma R., Kazakov A.P., Prudnikov V.N., Gan'shina E.A., Novikov A.I., Mikhailovsky Yu.O., Mettus D.E., Granovsky A.B. Magnetotransport Properties of $\text{Fe}_{48}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{28}$ Heusler Alloys // Phys. Rev. B. — 2013. — Vol. 87. — P. 174410.
- [130] Novikov A.I., Gan'shina E.A., Gonzalez-Legarreta L., Prida V.M., Hernando B., Granovsky A.B. Magnetic and Magneto-Optical Research of $\text{Ni}_{43.7}\text{Mn}_{43.6}\text{In}_{12.7}$ Alloy Ribbons // Solid State Phenomena. — 2015. — Vol. 233. — P. 200–205.
- [131] Новиков А.И., Дубенко И.С., Грунин А.И., Гойхман А.Ю., Ершов П.А., Родионова В.В., Ганьшина Е.А., Жуков А., Жукова В., Грановский А.Б. Магнитные и магнитооптические свойства пленок сплавов Гейслера Ni-Mn-In, полученных методом импульсного лазерного осаждения // Материаловедение. — 2013. — № 7. — С. 11–15.

- [132] Hurle D.T.J., Cockayne B. Czochralski growth / Edited by D.T.J. Hurle // North-Holland : Handbook of Crystal Growth. — 1994. — Vol. 2: Bulk Crystal Growth.
- [133] Perez-Landazabal J.I., Recarte V., Sánchez-Alarcos V., Kustov S., Cesari E. Non-equilibrium martensitic transformation in metamagnetic shape memory alloys // J. Alloys and Compounds. — 2012. — Vol. 536S. — P. S277–S281.
- [134] Gan'shina E., Granovsky A., Gushin V., Kuzmichev M., Podrugin P., Kravetz A., Shipil E. Optical and Magneto-Optical Spectra of Magnetic Granular Alloys // Physica A. — 1997. — Vol. 241. — P. 45.
- [135] Gan'shina E., Kumaritova R., Bogorodisky A., Kuzmichov M., Ohnuma S. Magneto-optical spectra of insulating granular system Co-Al-O // J. Magn. Soc. Jpn. — 1999. — Vol. 23. — P. 379.
- [136] Ганышина Е.А., Вашук М.В., Виноградов А.Н., Грановский А.Б., Гушин В.С., Щербак П.Н., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Ким Ч.О., Ким Ч.Г. Эволюция оптических и магнитооптических свойств в нанокompозитах аморфный металл — диэлектрик // ЖЭТФ. — 2004. — Vol. 125 (5) . — С. 1172.
- [137] Gan'shina E., Novikov A., Chernenko V., Barandiaran J., Cesari E., Rodionov I., Titov I., Prudnikov V., Granovsky A. Magneto-Optical Study of Martensitic Transition in $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}\text{Co}_5$ (at. %) Single Crystals // Solid State Phenomena. — 2015. — Vol. 233–234. — P. 225–229.
- [138] Novikov A., Sokolov A., Gan'shina E.A., Dubenko I.S., Stadler S., Ali N., Titov I.S., Rodionov I.D., Lähderanta E., Granovsky A.B. Magneto-optical spectra of Ni-Mn-In-Si based Heusler alloys thin films in martensitic and austenitic states // Applied Physics Letters. — 2016. — Принято в печать.
- [139] Данилов Ю.А., Звонков Б.Н., Кудрин А.В., Вихрова О.В., Планкина С.М., Дунаев В.С., Нежданов А.В., Дроздов Ю.Н., Сапожников М.В. Магнитный полупроводник (Ga,Mn)Sb как перспективный материал для приборов спинтроники // Труды XV международного симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника» . — 2011. — Vol. 1. — С. 129–130.

- [140] Gan'shina E.A., Golik L.L., Kovalev V.I., Kun'kova Z.E., Zvonkov B.N., Vinogradov A.N. Optical and Magneto-Optical Properties of Room-Temperature Ferromagnetic In(Ga)MnAs Layers, Deposited by Pulse Laser Ablation // J. Magn. Mater. — 2009. — Vol. 321. — P. 829–832.
- [141] Gan'shina E.A., Golik L.L., Kovalev V.I., Kun'kova Z.E., Temiryazeva M.P., Danilov Yu.A., Vikhrova O.V., Zvonkov B.N., Rubacheva A.D., Tcherbak P.N., Vinogradov A.N. On Nature of Resonant Transversal Kerr Effect in InMnAs and GaMnAs Layers // Solid State Phenomena. — 2011. — Vol. 168. — P. 35–38.
- [142] Lautenschlager P., Garriga M., Logothetidis S., Cardona M. Interband critical points of GaAs and their temperature dependence // Phys. Rev. B. — 1987. — Vol. 35. — P. 9174.
- [143] Lawniczak-Jablonska K., Wolska A., Bak-Misiuk J., Dynowska E., Romanowski P., Domagala J.Z., Minikayev R., Wasik D., Klepka M.T., Sadowski J., Barcz A., Dluzewski P., Kret S., Twardowski A., Kamińska M., Persson A., Arvanitis D., Holub-Krappe E., Kwiatkowski A. Structural and magnetic properties of the molecular beam epitaxy grown MnSb layers on GaAs substrates // J. Appl. Phys. — 2009. — Vol. 106. — P. 083524–083524-13.
- [144] Sato K., Ikekame H., Akita M., Morishita Y. Magneto-optical spectra in MnSb and MnAs films prepared by atomic-hydrogen assisted hot wall epitaxy on GaAs // J. Magn. Magn. Mat. — 1998. — Vol. 177–181. — P. 1379–1380.
- [145] Mizuguchi M., Akinaga H., Ono K., Oshima M. Magnetic Domain Structure of MnAs Thin Films as a Function of Temperature // Appl. Phys. Letters. — 2003. — Vol. 76. — P. 1743–1745.
- [146] Munoz M., Wei K., Pollak F.H. Spectral ellipsometry of GaSb: Experiment and modeling // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 60. — P. 8105–8110.
- [148] Allen J.W., Mikkelsen J.C. Optical properties of CrSb, MnSb, NiSb, anti NiAs // Phys. Rev. B. — 1977. — Vol. 15. — P. 2952.
- [147] Zollner S. Optical constants and critical-point parameters of GaAs from 0.73 to 6.60 eV // J. Appl. Phys. — 2001. — Vol. 90. — P. 515.

- [149] Orlov A.F., Balagurov L.A., Kulemanov I.V., Petrova E.A., Perov N.S., Gan'shina E.A., Fetisov L.Yu., Semisalova A.S., Novikov A.I., Yashina L.V., Rogalev A., Smekhova A., Lashkul A.V., Lähderanta E. Magnetic and magneto-optical properties of $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2-\delta}$ semiconductor oxide films: room-temperature ferromagnetism versus resistivity // SPIN. — 2012. — Vol. 2. — P. 1250011-1–1250011-6.
- [150] Semisalova A.S., Orlov A., Smekhova A., Gan'shina E., Perov N., Anwand W., Potzger K., Lahderanta E., Granovsky A. Above Room Temperature Ferromagnetism in Dilute Magnetic Oxide Semiconductors / Edited by A. Zhukov // Novel Functional Magnetic Materials, Springer Series in Materials Science. — 2016. — Vol. 231. — Springer International Publishing, Switzerland.
- [151] Semisalova A.S., Mikhailovsky Yu.O., Smekhova A., Orlov A.F., Perov N.S., Gan'shina E.A., Lashkul A., Lähderanta E., Potzger K., Yildirim O., Aronzon B., Granovsky A.B. Above Room Temperature Ferromagnetism in Co- and V-Doped TiO_2 — Revealing the Different Contributions of Defects and Impurities // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. — 2015. — Vol. 28. — P. 805–811.
- [152] Coey J.M.D., Wongsaprom K., Alaria J., Venkatesan M. Charge-transfer ferromagnetism in oxide nanoparticles // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2008. — Vol. 41. — P. 134012.