

УДК 544.22+537.63

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ( $M = Gd, Tm$ )

© 2022 г. Г. С. Римский<sup>1, \*</sup>, К. И. Янушкевич<sup>1</sup>, А. В. Руткаускас<sup>2</sup><sup>1</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь<sup>2</sup>Объединенный институт ядерных исследований “ДУБНА”, Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

\*e-mail: rimskiy@physics.by

Поступила в редакцию 01.09.2021 г.

После доработки 14.01.2022 г.

Принята к публикации 18.02.2022 г.

Методом твердофазных реакций при  $T = 1020$  К синтезированы образцы  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Gd, Tm$ ). Установлено, что однофазные составы  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  обладают кубической сингонией со структурой типа  $MgAgAs$  ( $C1_b$ ), пр. гр.  $F\bar{4}3m$ . В твердых растворах параметр  $a$  элементарной ячейки до  $x = 0.05$  увеличивается с ростом концентрации замещающего катиона. В интервале температур 80–900 К пондеромоторным методом измерены удельная намагниченность и удельная магнитная восприимчивость. При температурах ~5 и 77 К в магнитных полях с индукцией до 8 Тл изучены зависимости удельной намагниченности  $\sigma = f(B)$ . Выявлено уменьшение среднего магнитного момента и температуры Кюри при увеличении концентрации катионов замещения.

**Ключевые слова:** интерметаллиды, лантаноиды, кристаллическая структура, магнитные свойства, ферромагнетизм

DOI: 10.31857/S0002337X22060100

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез материалов с сильной взаимосвязью магнитных и электрических характеристик является актуальной задачей материаловедения. Для разработчиков устройств микроэлектроники представляют интерес ферромагнитные полуметаллические соединения, которые можно использовать в качестве инжекторов спин-поляризованных электронов. По причине наличия достаточно высокой температуры Кюри и ожидаемой 100%-ной спиновой поляризации тройные полугейслеровые сплавы типа  $XMnZ$  ( $X = Ni, Pt, Pd, Cu$ ;  $Z = Sb, Sn, In, Ga$ ) позиционируются в качестве перспективных материалов для инъекции спина [1, 2].

Соединение  $NiMnSb$  является одним из примеров полуметаллического ферромагнетика. В нем зона неосновных электронов имеет щель на уровне Ферми. Состояния являются металлическими для электронов с одним направлением спина и полупроводниковыми для электронов с противоположным спином. Электроны проводимости практически полностью поляризованы по спину. Относительно высокая температура Кюри ( $T_C = 730–750$  К) и структурное сходство с полупроводниками типа цинковой обманки делают  $NiMnSb$  интересным для технологов электронной промышленности [3].

Анализ зонной структуры показывает, что магнитные свойства  $NiMnSb$  обусловлены магнитными моментами, локализованными на атомах Mn, взаимодействующих через электроны в зоне проводимости. Механизм обменных взаимодействий осуществляется по типу Рудермана–Киттеля–Касуя–Йосида [4–6]. Известно, что лантаноиды при допировании и замещении могут увеличить магнитную анизотропию и способствовать сохранению значительной спиновой поляризации [7]. Поскольку  $4f$ -электроны непосредственно не участвуют в химической связи и обладают спин-орбитальным взаимодействием, они энергетически отделены от уровня Ферми. В связи с этим интерес представляет изучение фундаментальных магнитных характеристик твердых растворов на основе  $NiMnSb$  в широком интервале температур при замещении никеля гадолинием и тулием. Выбор катионов замещения обусловлен наличием ферромагнитного упорядочения у ионов гадолиния и различием ионных радиусов. Оба этих фактора должны оказывать значительное влияние на магнитные и кристаллические характеристики при образовании твердых растворов.

Цель работы – синтез твердых растворов  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Gd, Tm$ ), изучение особенно-

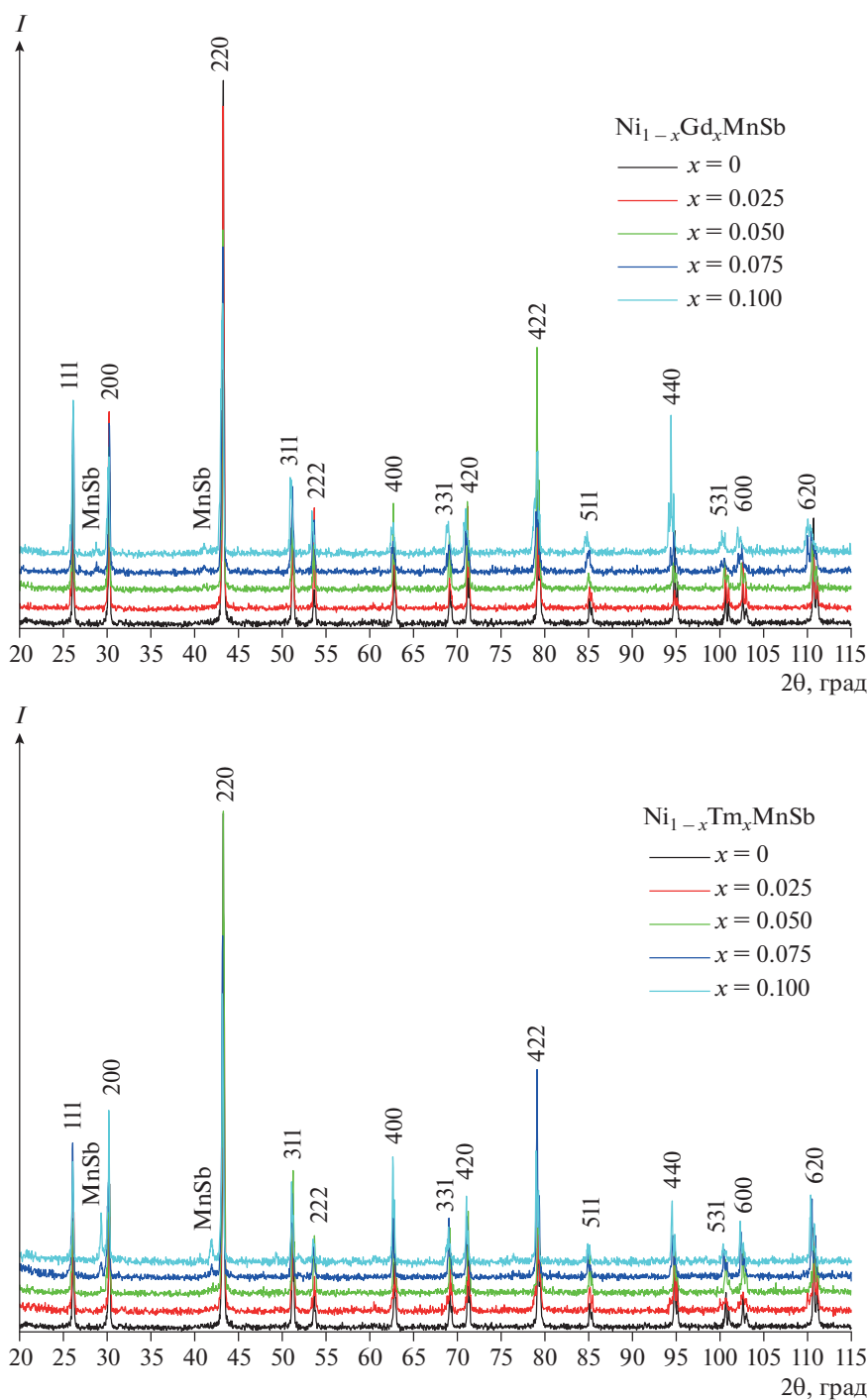


Рис. 1. Рентгенограммы образцов  $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$  ( $\text{M} = \text{Gd}, \text{Tm}$ ).

стей взаимосвязи параметров кристаллической структуры и магнитных характеристик.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы  $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$  ( $\text{M} = \text{Gd}, \text{Tm}$ ) для эксперимента синтезировали методом твердофазных реакций. Шихту с необходимым соотношением

порошков элементов тщательно перемешивали, помещали в кварцевые ампулы и вакуумировали. Синтез осуществляли при температуре 1020 К. После выдержки в течение 24 ч образцы подвергали закалке. Синтезированы образцы  $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$  ( $\text{M} = \text{Gd}, \text{Tm}$ ) с шагом по концентрации 2.5 мол. %. Кристаллическую структуру и фазовый состав

**Таблица 1.** Параметры, объемы элементарных ячеек и рентгеновская плотность порошков  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Gd, Tm$ )

$x$	$a$ , нм	$V$ , $10^{-2}$ нм <sup>3</sup>	$\rho_{\text{рент}}$ , г/см <sup>3</sup>	$a$ , нм	$V$ , $10^{-2}$ нм <sup>3</sup>	$\rho_{\text{рент}}$ , г/см <sup>3</sup>
	$Ni_{1-x}Gd_xMnSb$			$Ni_{1-x}Tm_xMnSb$		
0	0.592(5)	20.80	7.52	0.592(9)	20.80	7.52
0.025	0.592(6)	20.81	7.59	0.592(2)	20.77	7.61
0.05	0.593(1)	20.87	7.65	0.592(6)	20.81	7.67
0.075	0.593(6)	20.91	7.71	0.593(1)	20.90	7.74
0.10	0.594(4)	21.00	7.76	0.593(9)	20.94	7.81

изучали методом дифракции рентгеновских лучей ( $CuK_{\alpha}$ -излучение) при комнатной температуре.

Температурные зависимости удельной намагниченности  $\sigma = f(T)$  и обратной величины магнитной восприимчивости  $1/\chi = f(T)$  синтезированных образцов изучены в магнитном поле с индукцией  $B = 0.86$  Тл пондеромоторным методом в диапазоне температур  $\sim 80$ – $900$  К. Точность измерения удельной намагниченности и удельной магнитной восприимчивости:  $\sigma = \pm 0.005$  А м<sup>2</sup>/кг;  $\chi = \pm 10^{-1}$  м<sup>3</sup>/кг. Полевые зависимости удельной намагниченности  $\sigma = f(B)$  изучены вибрационным методом в магнитных полях с индукцией до 8 Тл при  $\sim 5$  и 77 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгенограммы твердых растворов  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Gd, Tm$ ).

Установлено, что при комнатной температуре твердые растворы  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Gd, Tm$ ) об-

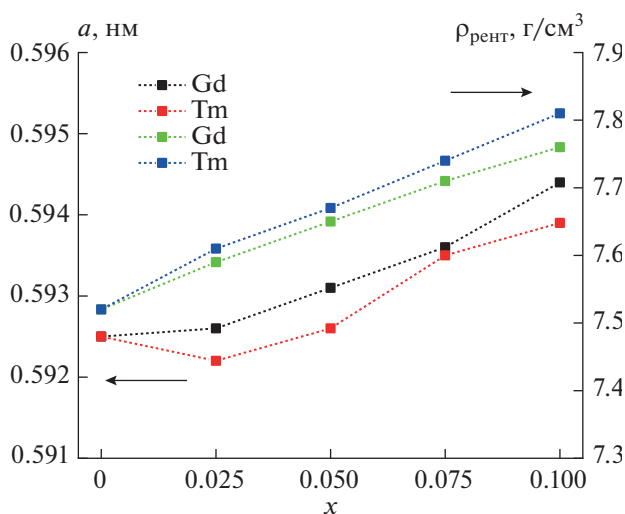
ладают кубической сингонией типа  $MgAgAs$  ( $C1_b$ ), пр. гр.  $F\bar{4}3m$ . Рентгеновские исследования показали существование однофазных твердых растворов в интервале концентраций  $0 < x \leq 0.05$ . При увеличении концентрации катионов замещения более 5% на рентгенограммах проявляются рефлексы гексагональной сингонии (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ), характерные для антимонида марганца  $MnSb$  [8]. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Gd, Tm$ ) представлены на рис. 2. Рентгенографические характеристики приведены в табл. 1.

При анализе зависимостей  $a = f(x)$  установлено, что катионное замещение никеля гадолинием и тулием приводит к увеличению параметра  $a$  элементарной ячейки. При замещении гадолинием увеличение параметра  $a$  более значительно. Это является следствием различия величин ионных радиусов катионов никеля (0.69 Å), гадолиния (0.97 Å) и тулия (0.87 Å) [8].

Температурные зависимости удельной намагниченности и обратной величины магнитной восприимчивости представлены на рис. 3.

Проекция к оси  $T$  парамагнитной составляющей зависимостей  $10^{-2}/\chi = f(T)$  находится в положительной области температур, что указывает на ферромагнитное упорядочение магнитных моментов обменного взаимодействия в твердых растворах. В табл. 2 приведены значения магнитных моментов твердых растворов, рассчитанные из величин удельных намагниченностей при 80 К. Температуры Кюри твердых растворов определили экстраполяцией линейной части зависимости квадрата удельной намагниченности от температуры к оси температур  $\sigma^2 = f(T)$ .

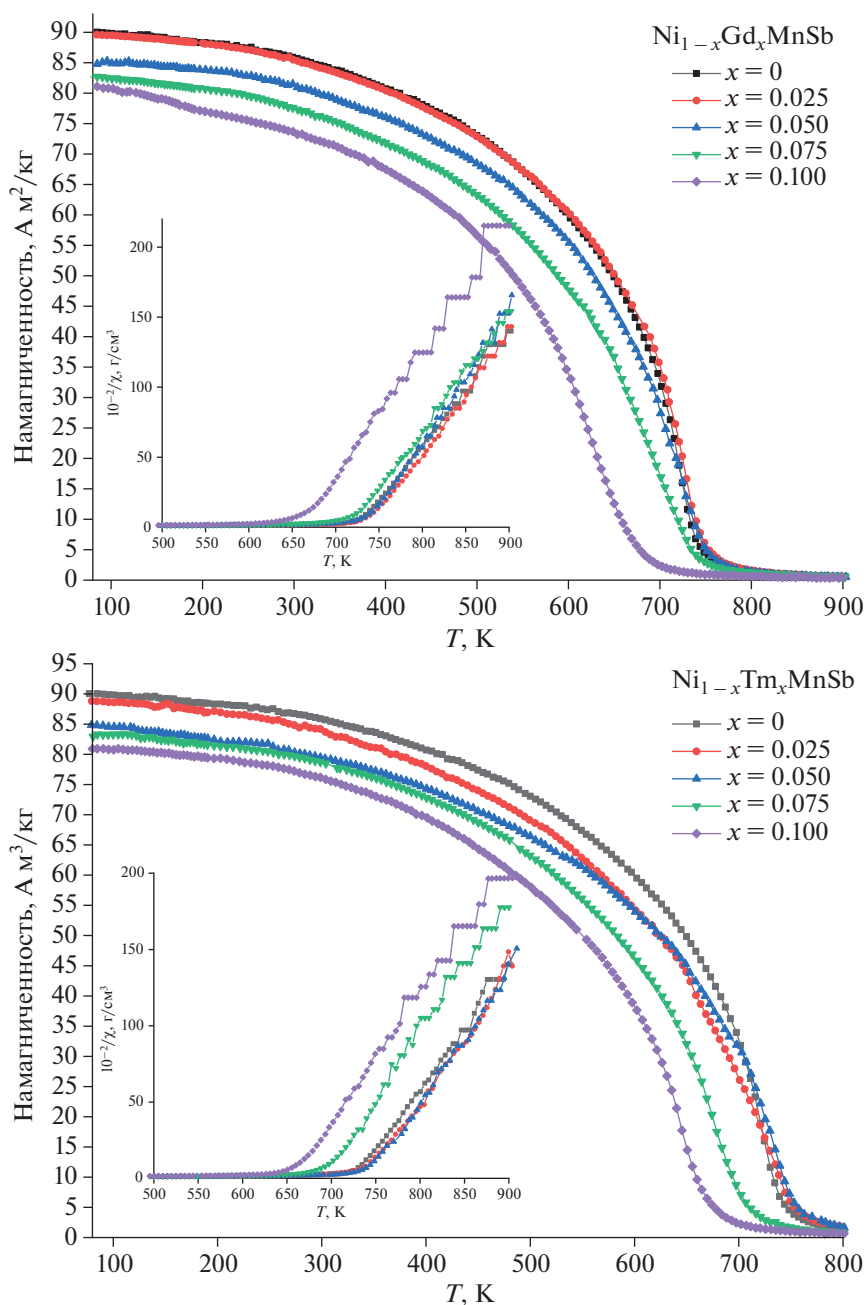
Наибольшей намагниченностью при температуре жидкого азота обладает исходное соединение  $NiMnSb$ . Увеличение степени замещения атомов никеля атомами гадолиния и тулия приводит к уменьшению магнитных моментов, измеренных при 80 К, а также температур фазового превращения магнитный порядок—магнитный беспорядок.



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости параметра  $a = f(x)$  и теоретической плотности  $\rho_{\text{рент}} = f(x)$  образцов  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Gd, Tm$ ).

**Таблица 2.** Удельная намагниченность при 80 К, температура Кюри и средние магнитные моменты твердых растворов  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Gd, Tm$ )

$x$	$\sigma_{80\text{ К}}, \text{ А м}^2/\text{кг}$	$\mu_{80\text{ К}}, \mu_B$	$T_C, \text{ К}$	$\sigma_{80\text{ К}}, \text{ А м}^2/\text{кг}$	$\mu_{80\text{ К}}, \mu_B$	$T_C, \text{ К}$
	$Ni_{1-x}Gd_xMnSb$			$Ni_{1-x}Tm_xMnSb$		
0	90.04	3.79	725	90.04	3.79	725
0.025	89.60	3.82	735	88.82	3.79	739
0.05	85.06	3.66	728	84.85	3.66	730
0.075	82.64	3.59	686	82.94	3.60	689
0.10	80.98	3.56	621	80.91	3.57	646



**Рис. 3** Температурные зависимости удельной намагниченности и обратной величины магнитной восприимчивости образцов  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Gd, Tm$ ).

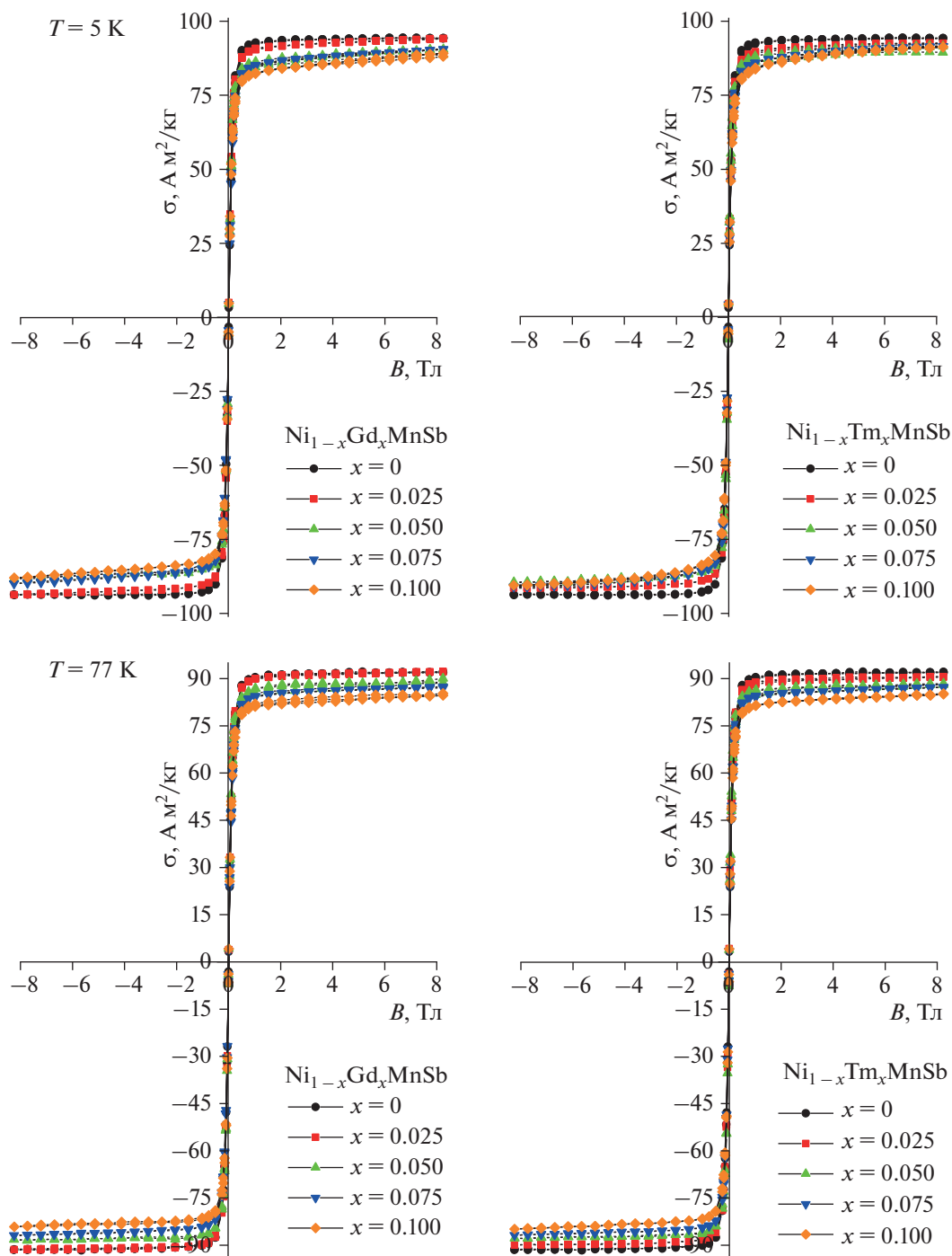


Рис. 4. Полевые зависимости удельной намагниченности образцов  $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$  ( $\text{M} = \text{Gd}, \text{Tm}$ ) при температурах 5 и 77 К.

На рис. 4 приведены полевые зависимости  $\sigma = f(B)$  удельной намагниченности твердых растворов замещения  $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$  ( $\text{M} = \text{Gd}, \text{Tm}$ ) при температурах 5 и 77 К. При 5 К исследуемые составы выходят на насыщение в магнитных полях с индукцией  $B$  от 1.0 до 1.5 Тл. В области концентраций  $0.075 \leq x \leq 0.10$  магнитное насы-

щение образцов не наблюдается, вероятнее всего, по причине присутствия несвязанного  $\text{MnSb}$  ( $\mu_{0\text{K}} = 3.53\mu_{\text{B}}$  [9]). Имеет место проявление спонтанного магнитного момента, существование которого подтверждается наличием гистерезиса на зависимостях  $\sigma = f(B)$  как при 5 К, так и при 77 К. Величина магнитного гистерезиса проявляется при срав-

**Таблица 3.** Удельная намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ) и значения средних магнитных моментов ( $\mu$ ) образцов  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Gd, Tm$ ) при 5 и 77 К

x	$\sigma_s, A\ m^2/kg$	$\mu, \mu_B$	$\sigma_s, A\ m^2/kg$	$\mu, \mu_B$	$\sigma_s, A\ m^2/kg$	$\mu, \mu_B$	$\sigma_s, A\ m^2/kg$	$\mu, \mu_B$
	$Ni_{1-x}Gd_xMnSb$				$Ni_{1-x}Tm_xMnSb$			
	T = 5 К		T = 77 К		T = 5 К		T = 77 К	
0.00	92.29	3.89	90.46	3.81	92.29	3.89	90.46	3.81
0.025	90.82	3.87	89.89	3.83	89.62	3.82	88.96	3.79
0.05	88.73	3.82	85.97	3.70	88.05	3.80	86.35	3.72
0.075	84.95	3.69	84.25	3.66	85.97	3.75	84.08	3.67
0.10	82.34	3.62	81.13	3.56	84.07	3.71	81.36	3.59

нительно небольших магнитных полях  $\sim \pm 1.5$  мТл, а остаточная удельная намагниченность имеет величину порядка  $\sim 1.0$  А м<sup>2</sup>/кг.

По результатам изучения петель магнитного гистерезиса твердых растворов  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Gd, Tm$ ) определены величины удельной намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ) и магнитных моментов, рассчитанные с использованием соотношения

$$\mu = \frac{\sigma M}{N_A} \mu_B, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – удельная намагниченность,  $M$  – молярная масса,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $N_A$  – постоянная Авогадро (табл. 3).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что методом твердофазных реакций с последующей закалкой можно синтезировать однофазные твердые растворы  $Ni_{1-x}M_xMnSb$  ( $M = Gd, Tm, x \leq 0.05$ ) с кристаллографической структурой типа  $MgAgAs$  ( $C1_b$ ), пр. гр.  $F\bar{4}3m$ . Выявлено, что параметры кубической элементарной ячейки исследуемых образцов увеличиваются линейно с ростом концентрации замещающего катиона от 0.5925 нм для  $NiMnSb$  до 0.5944 нм для  $Ni_{0.90}Gd_{0.10}MnSb$  и 0.5939 нм для  $Ni_{0.90}Tm_{0.10}MnSb$ . Установлено, что синтезированные образцы являются ферромагнетиками. Величина среднего магнитного момента при  $\sim 80$  К уменьшается от 3.79  $\mu_B$  в  $NiMnSb$  до 3.56  $\mu_B$  в  $Ni_{0.90}Gd_{0.10}MnSb$  и до 3.57  $\mu_B$  в  $Ni_{0.90}Tm_{0.10}MnSb$ . Температура Кюри уменьшается от  $T_C = 725$  К до 621 и 646 К соответ-

ственно. При  $x \geq 0.075$  образцы не обладают магнитным насыщением.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmidt G., Molenkamp L.W. Spin Injection into Semiconductors, Physics and Experiments // Semicond. Sci. Technol. 2002. V. 17. № 4. P. 310–321.
2. de Groot R.A., Mueller F.M., Engen P.G., Buschow K.H.J. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 2024–2027.
3. de Groot R.A., Mueller F.M., van Engen P.G., Buschow K.H.J. Half-Metallic Ferromagnets and Their Magneto-Optical Properties (invited) // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 6. P. 2151–2154.
4. Otto M.J., van Woerden R.A.M., van der Valk P.J., Wijngaard J., van Bruggen C.F., Haas C. Half-Metallic Ferromagnets. II. Transport Properties of NiMnSb and Related Inter-Metallic Compounds // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. № 13. P. 2351–2360.
5. Otto M.J., Feil H., van Woerden R.A.M., Wijngaard J., van der Valk P.J. Electronic Structure and Magnetic, Electrical and Optical Properties of Ferromagnetic Heusler Alloys // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 70. P. 33–38.
6. Tobal J., Pierre J. Electronic Phase Diagram of the XTZ ( $X = Fe, Co, Ni; T = Ti, V, Zr, Nb, qMn; Z = Sn, Sb$ ) Semi-Heusler Compounds // J. Alloys Compd. 2000. V. 296. P. 243–252.
7. Attema J.J., Fang C.M., Chioncel L., deWijis G.A., Lichtenstein A.I., de Groot R.A. Defects in Half-Metals and Finite Temperature // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. № 40. P. S.5517–S5524.
8. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Л.: Химия, 1974. 496 с.
9. Takei W.J., Cox D.E., Shirane G. Magnetic Structures in the MnSb-CrSb System // Phys. Rev. 1963. V. 129. № 5. P. 2008–2018.