

УДК 544.22+537.63

Григорий Семенович Римский¹, Казимир Иосифович Янушкевич²¹аспирант лаб. физики магнитных материалов научно-практического центра
НАН Беларуси по материаловедению²д-р физ.-мат. наук, зав. лаб. физики магнитных материалов
научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению**Grigoriy Rimsky¹, Kazimir Yanushkevich²**¹Postgraduate Student of the Laboratory of Physics of Magnetic Materials
of the Scientific and Practical Center

National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science

²Doctor of Physical and Mathematical Sciences,

Head of the Laboratory of Physics of Magnetic Materials of the Scientific and Practical Center

National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science

e-mail: rimskiy@physics.by

**ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ
И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$**

Синтезированы твердые растворы замещения $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ в интервале концентраций $0,00 \leq x \leq 0,30$. Выявлено, что увеличение концентрации ванадия в твердых растворах не приводит к значительным изменениям размеров элементарной кристаллической ячейки и плотности составов. Изучены температурные и полевые зависимости удельной намагниченности синтезированных составов. Установлено, что замещение никеля ванадием в MnNiSb приводит к уменьшению температуры фазового превращения «магнитный порядок – магнитный беспорядок» при увеличении концентрации x от 0 до 20 мол. %.

**Effect of Cationic Substitution on the Crystal Structure
and Magnetic Properties of Solid Solutions $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$**

Solid solutions of $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ substitution were synthesized in the concentration range $0,00 = x = 0,30$. It was found that an increase in the vanadium concentration in solid solutions does not lead to significant changes in the size of the elementary crystal cell and the density of the compositions. The temperature and field dependences of the specific magnetization of the synthesized compositions are studied. It was found that the substitution of Nickel with vanadium in MnNiSb leads to a decrease in the temperature of the «magnetic order – magnetic disorder» phase transformation with an increase in the concentration x from 0 to 20 mol. %.

Введение

Полуметаллические ферромагнетики представляют интерес не только для фундаментальной науки, но и благодаря возможности их практического применения. Эти материалы имеют металлическое поведение для одной спиновой зоны и полупроводниковое для противоположной спиновой зоны. Будучи металлами для одной спиновой проекции и полупроводниками для противоположной, они имеют различные по величине спиновые вклады в транспортные свойства, что может привести к проявлению эффекта магнитосопротивления в гетероструктурах. Как правило, для них характерно ферромагнитное либо ферримагнитное упорядочение магнитных моментов и наличие «идеальной» спиновой поляризации на уровне Ферми [1; 2], что делает перспективным их применение в спинтронных устройствах. Благодаря высоким величинам температуры Кюри, удельной намагниченности и спиновой поляризации к таким материалам можно отнести и MnNiSb [3; 5]. Обзор литературных источников показал, что влияние магнитного поля, температуры, давления и легирования на физические свойства MnNiSb остается мало изученным. В данной работе приведены результаты изучения кристаллической структуры и магнитных свойств твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ в диапазоне концентраций $0,00 \leq x \leq 0,30$.

Методы эксперимента

Образцы поликристаллических порошков $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ с шагом по концентрации 5 мол. % синтезированы методом прямого сплавления исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонной печи сопротивления с последующей закалкой в воде. Фазовый состав и параметры элементарной кристаллической ячейки составов определены дифракцией рентгеновских лучей $\text{Cu K}\alpha$ -излучения. Температурные зависимости удельной намагниченности и обратной магнитной восприимчивости изучены в диапазоне температур $80 \leq T \leq 900$ К пондеромоторным методом в магнитном поле с индукцией 0,86 Тл. Полевые зависимости удельной намагниченности получены вибрационным методом в магнитном поле ± 10 Тл при температурах 5, 77 и 300 К.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены рентгенограммы порошков твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ составов $0,00 \leq x \leq 0,30$ в диапазоне углов $20^\circ \leq 2\Theta \leq 115^\circ$.

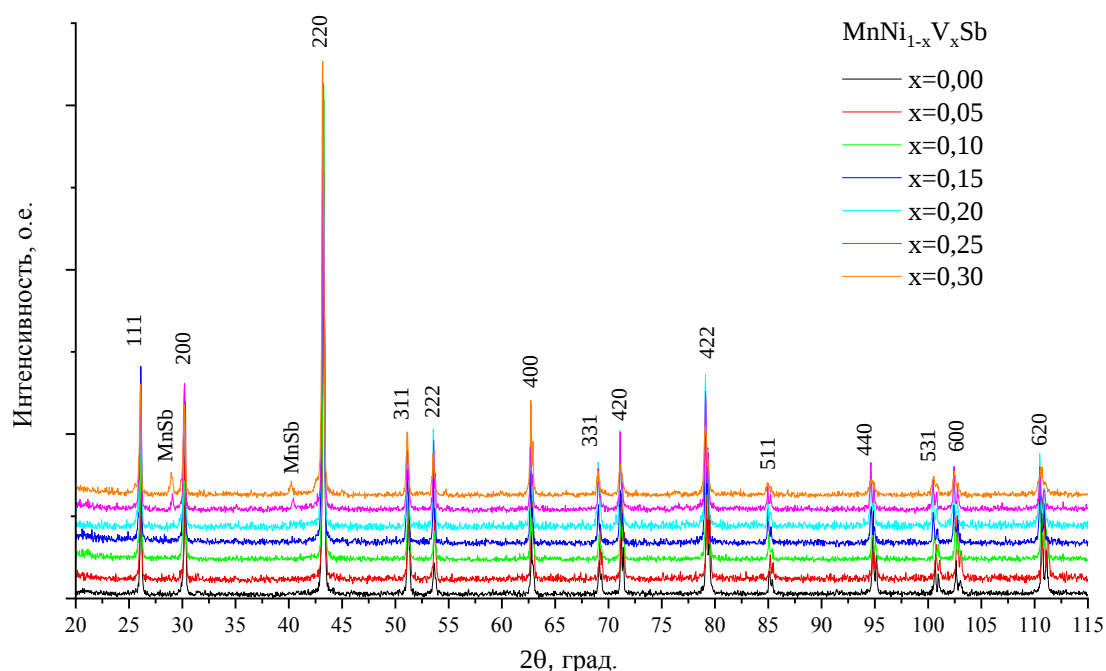


Рисунок 1. – Рентгенограммы порошков твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ составов $0,00 \leq x \leq 0,30$

При комнатной температуре твердые растворы $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ имеют кубическую сингонию типа MgAgAs (C1_b) пространственной группы $F\bar{4}3m$. Граница растворимости находится в интервале $0,20 \leq x \leq 0,25$. При дальнейшем увеличении замещения ванадием на рентгенограммах присутствуют дифракционные рефлексы гексагональной сингонии типа $\text{Co}_{1,75}\text{Ge}$ пространственной группы типа $P6_3/mmc$, антимида марганца (MnSb), интенсивность которых по мере увеличения содержания ванадия увеличивается.

Концентрационные зависимости параметра $a = f(x)$ и $\rho = f(x)$ образцов твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ приведены на рисунке 2.

Ход зависимостей параметра элементарной кристаллической ячейки $a = f(x)$ и теоретической плотности $\rho = f(x)$ представлены на рисунке 2. Зависимости $a = f(x)$ и $\rho = f(x)$ демонстрируют, что в пределах ошибки измерений при комнатной температуре изменение величин параметров, характеризующих кристаллическую структуру составов, с увеличением концентрации x содержания ванадия невелико. Численные значения величин, характеризующих размеры кубических элементарных кристаллических

ячеек a , объемов элементарных ячеек V и рентгеновская плотность $\rho_{\text{рен}}$ твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ при $T \sim 300$ К, приведены в таблице 1.

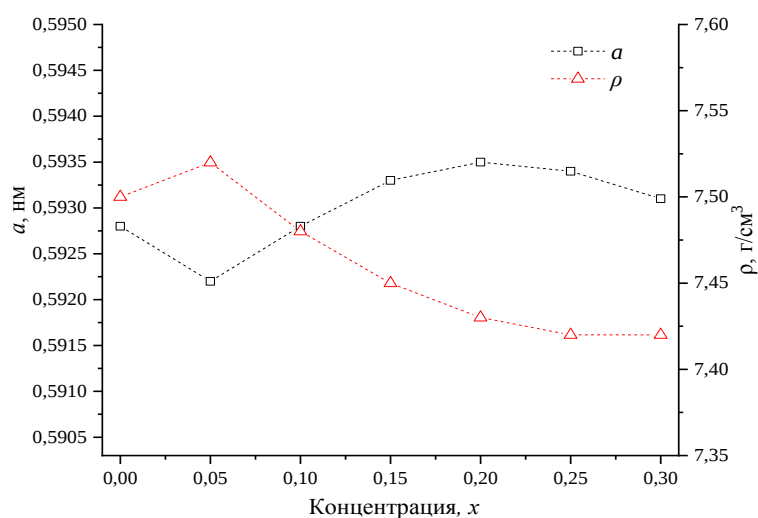


Рисунок 2. – Концентрационные зависимости параметра a ($\square$) и рентгеновской плотности ρ (Δ) твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$

Таблица 1. – Величины значения параметра a , объемов элементарных ячеек V и рентгеновской плотности $\rho_{\text{рен}}$ твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$

x	a , нм	V , 10^{-2} нм ³	$\rho_{\text{рен}}$, г/см ³
0,00	0,592(8)	20,83	7,50
0,05	0,592(2)	20,76	7,52
0,10	0,592(8)	20,83	7,48
0,15	0,593(3)	20,89	7,45
0,20	0,593(5)	20,90	7,43
0,25	0,593(4)	20,89	7,42
0,30	0,593(1)	20,87	7,42

Результаты измерений удельной намагниченности исследуемых составов представлены на рисунке 3.

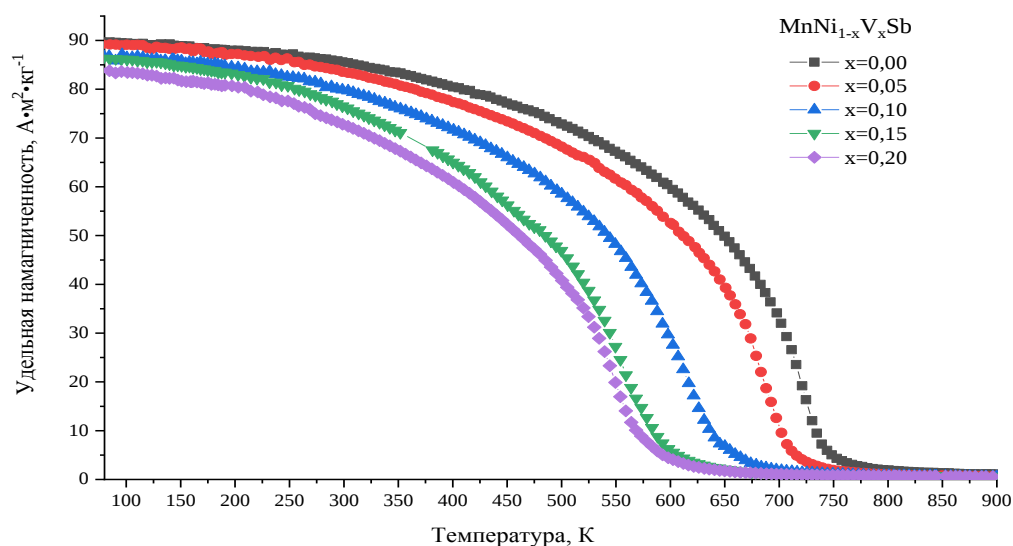


Рисунок 3. – Температурные зависимости намагниченности твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ при нагреве в магнитном поле 0,86 Тл

Наибольшим значением намагниченности ($89,70 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ при 80 К) обладает состав MnNiSb . При дальнейшем увеличении содержания ванадия в твердых растворах происходит уменьшение их удельной намагниченности. Величины температур фазового превращения «магнитный порядок – магнитный беспорядок» в твердых растворах системы $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ определены с использованием зависимости квадрата удельной намагниченности $\sigma^2 = f(T)$.

На рисунке 4 представлены зависимости магнитной восприимчивости твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ составов $0,00 \leq x \leq 0,20$.

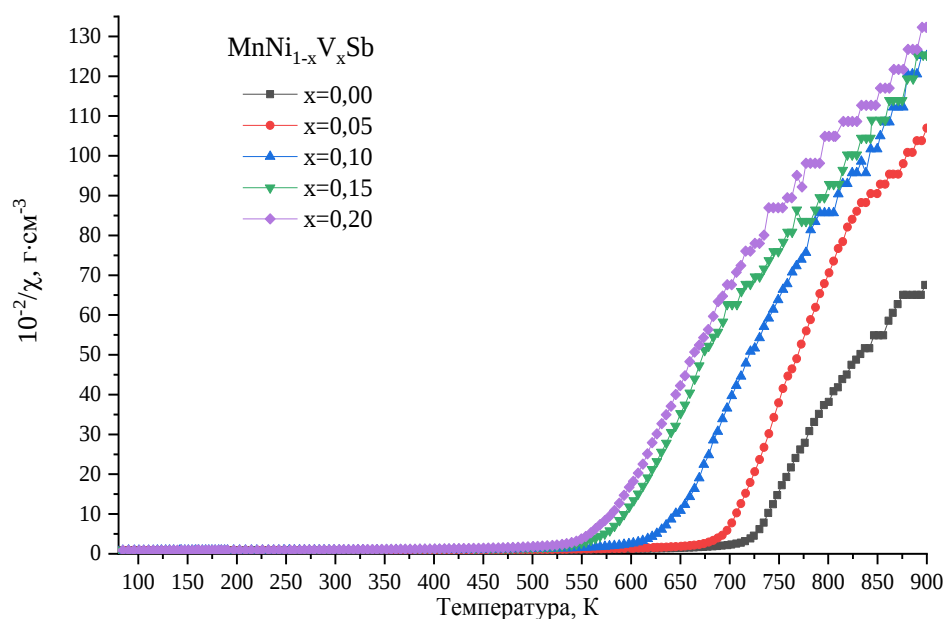


Рисунок 4. – Температурные зависимости магнитной восприимчивости твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ в магнитном поле 0,86 Тл

Проекции к оси T парамагнитной составляющей зависимостей $10^{-2}/\chi = f(T)$ находится в положительной области значений температур. Это косвенным путем указывает на ферромагнитную природу обменного взаимодействия в твердых растворах. Величины удельной намагниченности и средних магнитных моментов при 80 и 300 К, температуры разрушения упорядоченного магнитного состояния твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Численные значения величин удельной намагниченности, средних магнитных моментов при 80 и 300 К, температуры Кюри твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$

x	$\sigma_{80\text{К}}, \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	$\sigma_{300\text{К}}, \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	$\mu_{80\text{К}}, \mu_{\text{Б}}$	$\mu_{300\text{К}}, \mu_{\text{Б}}$	$T, \text{ К}$
0,00	89,70	85,59	3,78	3,61	733
0,05	88,18	83,57	3,71	3,52	697
0,10	87,04	79,88	3,66	3,36	627
0,15	86,30	76,54	3,62	3,21	575
0,20	83,91	72,86	3,51	3,05	564

Изучены полевые зависимости удельной намагниченности $\sigma = f(B)$ составов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ при температуре 5, 77 и 300 К (рисунки 4 и 5).

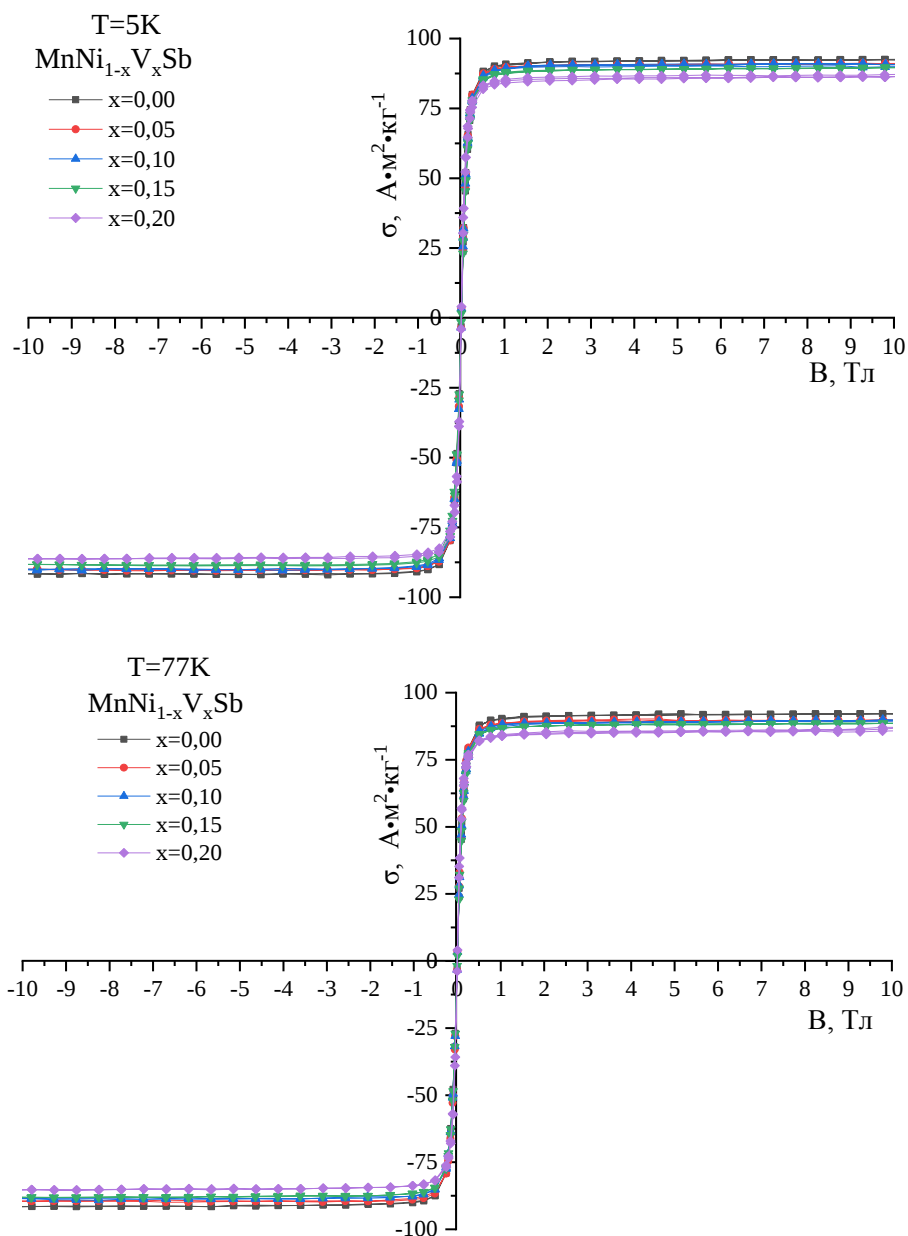


Рисунок 5. – Полевые зависимости удельной намагниченности твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ при 5 и 77 К

Из представленных зависимостей следует, что в магнитном поле $B \geq 1,0$ Тесла намагниченность твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ выходит на насыщение. Сопоставление полученных результатов хорошо согласуется с результатами магнитных измерений методом Фарадея: во-первых, исследуемые твердые растворы обладают большими значениями величин намагниченности; во-вторых, с понижением температуры намагниченность изменяется незначительно. Твердые растворы $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ относятся к магнитомягким материалам.

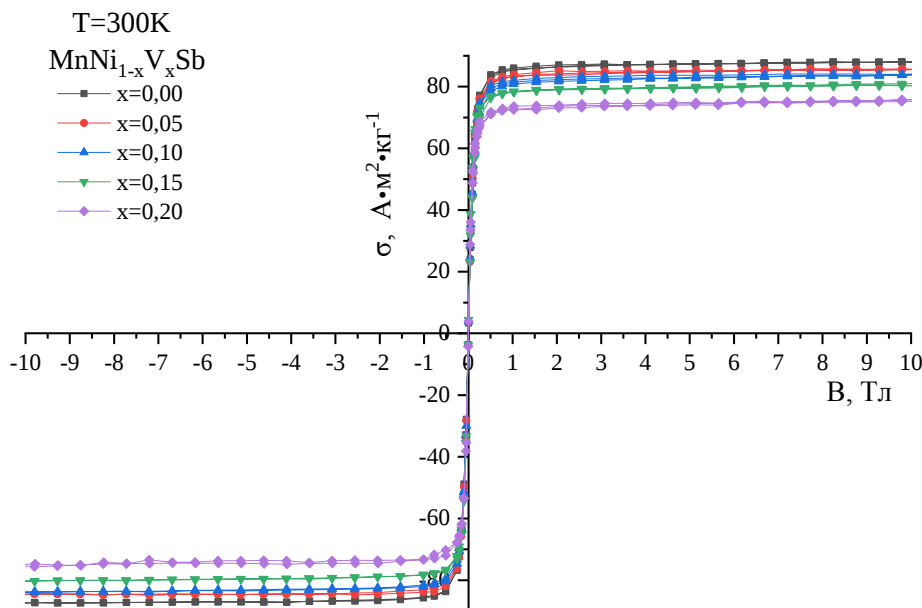


Рисунок 6. – Полевые зависимости удельной намагниченности твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ при 300 К

Определены удельная намагниченность насыщения (σ_s) и значения магнитных моментов твердых растворов, рассчитанные из величин удельных намагниченностей при насыщении с использованием соотношения (1):

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

где σ – значение удельной намагниченности при насыщении, M – молярная масса, μ_B – величина магнетон Бора, N_A – постоянная Авогадро. Полученные значения приведены в таблице 3.

Таблица 3. – Удельная намагниченность насыщения (σ_s) и значения магнитных моментов (μ) твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ при температурах 5, 77 и 300 К

x	T = 5 K		T = 77 K		T = 300 K	
	$\sigma_s, \text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	μ, μ_B	$\sigma_s, \text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	μ, μ_B	$\sigma_s, \text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	μ, μ_B
0,00	90,33	3,81	90,45	3,81	85,45	3,60
0,05	89,70	3,77	88,55	3,73	83,25	3,50
0,10	89,26	3,75	87,40	3,67	80,81	3,39
0,15	87,99	3,69	86,78	3,64	78,32	3,28
0,20	85,39	3,58	84,37	3,53	72,65	3,04

Заключение

Методом синтеза в твердой фазе впервые синтезированы растворы замещения $\text{MnNi}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ в интервале концентраций $0,00 \leq x \leq 0,30$. Рентгеноструктурные исследования показали, что образцы однофазны при комнатной температуре в интервале концентраций 20–25 мол.%. Установлено, что увеличение концентрации ванадия в твердых растворах приводит к увеличению размеров элементарной кристаллической ячейки. Величины намагниченности исходного твердого раствора MnNiSb больше, чем у легированных соединений. Выявлено, что температура фазового превращения «магнитный

порядок – магнитный беспорядок» в исследованных твердых растворах уменьшается при увеличении концентрации x замещения ионов Ni на V от 732 K для MnNiSb до 564 K для образца MnNi_{0,80}V_{0,20}Sb.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Magnetic hyperfine field on Cd in the Ni_{1+x}MnSb alloy / J. Schaf [et al.] // Hyperfine Interactions. – 1978. – Vol. 4. – P. 397–401.
2. Giant magnetoresistance effects in intermetallic compounds (invited) / V. Sechovský [et al.] // J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 76. – P. 6913–6918.
3. Ruzs, J. Exchange interactions and correlation in Ni_{1+x}MnSb Heusler alloys / J. Ruzs, J. Kudrnovsky, I. Turek // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 310. – P. 1654–1656.
4. Electronic and magnetic properties of NiMn_{1-x}Ho_xSb compounds / R. Grasin [et al.] // Phys. Status Solidi B. – 2012. – Vol. 249, nr 9. – 1779–1783.
5. Tuning the magnetocaloric response in half-Heusler/Heusler MnNi_{1+x}Sb solid solutions / E. E. Levin [et al.] // Phys. Rev. Materials. – 2017. – Vol. 7, nr 1. – Article ID.075003.