ISSN 1561-8358 (Print) ISSN 2524-244X (Online)

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ

MATERIALS ENGINEERING, METALLURGY

УДК 544.22+537.63 https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-3-263-269 Поступила в редакцию 08.04.2021 Received 08.04.2021

Г.С. Римский¹, К.И. Янушкевич¹, А.В. Руткаускас²

¹Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Республика Беларусь

²Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория нейтронной физики имени И.М. Франка, Дубна, Российская Федерация

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ni_{1-x}Cr_xMnSb

Аннотация. Представлены результаты эксперимента по изучению особенностей кристаллической структуры и магнитных исследований твердых растворов замещения системы Ni_{1-x}Cr_xMnSb ($0 \le x \le 0, 2$). Выявлено, что увеличение концентрации хрома в твердых растворах не приводит к значительным изменениям размеров элементарной кристаллической ячейки. Установлено, что с помощью твердофазной закалки удается расширить границу растворимости хрома в твердых растворах Ni вердофазной закалки удается расширить границу растворимости хрома в твердых растворах Ni вердофазной закалки удается расширить границу растворимости хрома в твердых растворах Ni вердофазной закалки удается расширить границу растворимости хрома в твердых растворах Ni вердофазной закалки удается расширить границу растворимости хрома в твердых растворах Ni вердофазной с с помощью твердофазной закалки удается расширить границу растворимости хрома в твердых растворах Ni вердофазной с с помощью твердофазной закалки удается расширить границу растворимости хрома в твердых растворах Ni вердофазной с с помощью твердофазной закалки удается расширить границу растворимости хрома в твердых растворах Ni вердофазной с с с с с зависимости удельной намагниченности синтезированных составов. Установлено, что замещение никеля хромом в соединении NiMnSb приводит к уменьшению температуры фазового превращения «магнитный порядок – магнитный беспорядок» при увеличении концентрации x от 0 до 20 мол.%. Величины удельной намагниченности и температуры Кюри закаленных твердых растров больше, чем в медленно охлажденных. Полученные результаты вносят вклад в создание физической основы для элементной базы спинтроники.

Ключевые слова: интерметаллиды, полугейслеровские сплавы, кристаллическая структура, полуметаллические ферромагнетики, спинтроника, удельная намагниченность

Для цитирования: Римский, Г.С. Кристаллическая структура и магнитные характеристики твердых растворов Ni_{1-x}Cr_xMnSb / Г.С. Римский, К.И. Янушкевич, А.В. Руткаускас // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 66, № 3. – С. 263–269. https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-3-263-269

Grigory S. Rimskiy¹, Kazimir I. Yanushkevich¹, Anton V. Rutkauskas²

¹Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus ²Joint Institute for Nuclear Research, Frank Laboratory of Neutron Physics, Dubna, Russian Federation

CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC CHARACTERISTICS OF SOLID SOLUTIONS Nix-1CrxMnSb

Abstract. The results of an experiment on studying the features of the crystal structure and magnetic studies of substitutional solid solutions of the Ni_{1-x}Cr_xMnSb system ($0 \le x \le 0.2$) are presented. It was found that an increase in the concentration of chromium in solid solutions does not lead to significant changes in the size of the unit crystal cell. It was found that solid-phase quenching can be used to expand the limit of chromium solubility in Ni_{1-x}Cr_xMnSb solid solutions. The temperature and field dependences of the specific magnetization of the synthesized compositions have been studied. It was found that the substitution of chromium for nickel in the NiMnSb compound 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.%. The values of specific magnetization and Curie temperature of hardened hard rasters are higher than those of slowly cooled ones. The results obtained contribute to the creation of a physical basis for the elemental base of spintronics.

Keywords: intermetallic compounds, semi-Heusler alloys, crystal structure, semi-metallic ferromagnets, spintronics, specific magnetization

[©] Римский Г.С., Янушкевич К.И., Руткаускас А.В., 2021

For citation: Rimskiy G. S., Yanushkevich K. I., Rutkauskas A. V. Crystal structure and magnetic characteristics of solid solutions $Ni_{1-x}Cr_xMnSb$. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnych navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 3, pp. 263–269 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-3-263-269

Введение. Изучение свойств полуметаллических ферромагнетиков представляет несомненный интерес как для фундаментальной науки, так и для прикладных целей, поскольку эти вещества проявляют металлические свойства для одной спиновой зоны и полупроводниковые – для противоположной спиновой зоны. Это делает перспективным применение данных веществ в спинтронных устройствах. Благодаря высоким значениям температуры Кюри, удельной намагниченности и спиновой поляризации к таким материалам можно отнести и NiMnSb [1–4]. Обзор литературных источников показал, что влияние магнитного поля, температуры, давления и катионного замещения на свойства NiMnSb остается мало изученным [5–8].

Цель исследования – изучение кристаллической структуры и магнитных свойств твердых растворов замещения Ni_{1-x}Cr_xMnSb, полученных при различных условиях охлаждения после синтеза.

Синтез образцов и методы эксперимента. Поликристаллические порошки Ni_{1-x}Cr_xMnSb с шагом по концентрации 5 мол.% синтезированы методом сплавления исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонной печи сопротивления. Одну часть образцов закаляли в воде, а вторую – медленно охлаждали вместе с печью. Фазовый состав и параметры элементарной кристаллической ячейки определены дифракцией рентгеновских лучей CuK_α-излучения при $T \sim 300$ K. Температурные зависимости удельной намагниченности и магнитной восприимчивости изучены в диапазоне температур $80 \le T \le 900$ K пондеромоторным методом в магнитном поле с индукцией 0,86 Тл. Полевые зависимости удельной намагниченности исследованы вибрационным методом в магнитном поле ±10 Тл при температурах 5, 77 и 300 К.

Результаты эксперимента и их обсуждение. На рис. 1 представлены рентгенограммы твердых растворов Ni_{1-x}Cr_xMnSb в диапазоне углов $20^{\circ} \le 2\theta \le 115^{\circ}$.



Рис. 1. Рентгенограммы порошков твердых растворов $Ni_{1-x}Cr_xMnSb$ Fig. 1. X-ray diffraction patterns of solid solution powders $Ni_{1-x}Cr_xMnSb$

При комнатной температуре твердые растворы Ni_{1-x}Cr_xMnSb имеют кристаллическую структуру кубической сингонии типа MgAgAs (C1_b) пространственной группы $F\overline{4}3m$. Граница растворимости для медленно охлажденных твердых растворов находится в интервале концентраций $0,05 \le x \le 0,10$, а для закаленных – в интервале $0,10 \le x \le 0,15$. При увеличении замещения никеля хромом на рентгенограммах появляются дифракционные рефлексы гексагональной сингонии типа NiAs пространственной группы $P6_3/mmc$, антимонида хрома (CrSb) и гексагональной сингонии типа Co_{1,75}Ge пространственной группы $P6_3/mmc$, антимонида марганца (MnSb). Интенсивность дифракционных рефлексов примесей по мере увеличения содержания хрома возрастает. Концентрационные зависимости параметра элементарной кристаллической ячейки a = f(x) и теоретической плотности $\rho = f(x)$ твердых растворов Ni_{1-x}Cr_xMnSb приведены на рис. 2.



Рис. 2. Концентрационные зависимости параметра *a* и рентгеновской плотности ρ_{pen} медленно охлажденных (M) и закаленных (Z) твердых растворов Ni_{1-x}Cr_xMnSb Fig. 2. Concentration dependencies of parameter *a* and X-ray density ρ_{X-ray} of slowly cooled (M) and



Численные значения величин, характеризующих размеры кубических элементарных кристаллических ячеек *a*, объемов элементарных ячеек *V* и рентгеновская плотность $\rho_{\text{рен}}$ твердых растворов Ni_{1-x}Cr_xMnSb при *T* ~ 300 К приведены в табл. 1.

Т	а	б	Л	И	Ц	а	1.	Величины значения параметра а, объемов элементарных ячеек V
					И	pe	нтге	новской плотности ρ _{рен} твердых растворов Ni _{x-1} Cr _x MnSb
		Т	а	b	1	e	1.	Values of parameter <i>a</i> , unit cell volumes <i>V</i> , and X-ray density ρ_{X-ray}
								of Nix_1CrxMnSb solid solutions

			Закалка		Охлаждение с печью			
	x	а, нм	V, 10 ⁻² нм ³	ρ _{рен} , г/см ³	а, нм	<i>V</i> , 10 ⁻² нм ³	ρ _{рен} , г/см ³	
	0,00	0,592(9)	20,84	7,50	0,592(9)	20,84	7,50	
	0,05	0,593(0)	20,85	7,47	0,592(9)	20,84	7,49	
	0,10	0,593(0)	20,85	7,47	0,593(0)	20,85	7,47	
	0,15	0,593(2)	20,87	7,46	0,593(1)	20,86	7,46	
	0,20	0,593(5)	20,91	7,43	0,593(2)	20,87	7,45	

Зависимости a = f(x) и $\rho_{peh} = f(x)$ демонстрируют, что в пределах ошибки измерений при комнатной температуре изменение величин параметров, характеризующих кристаллическую структуру составов с увеличением концентрации *x* содержания хрома, невелико. Обнаружено линейное изменение постоянной *a* элементарной кристаллической ячейки твердых растворов с увеличением содержания хрома (выполнение правила Вегарда) в пределах границы растворимости.

Результаты измерений удельной намагниченности и магнитной восприимчивости исследуемых твердых растворов представлены на рис. 3.



Рис. 3. Температурные зависимости удельной намагниченности Ni_{1-x}Cr_xMnSb. На вставке представлены зависимости магнитной восприимчивости

Fig. 3. The temperature dependencies of the specific magnetization of $Ni_{1-x}Cr_xMnSb$. The exhibition presents the dependencies of magnetic susceptibility

Наибольшим значением удельной намагниченности обладают твердые растворы $Ni_{0,95}Cr_{0,05}MnSb$. При дальнейшем увеличении концентрации хрома в твердых растворах происходит уменьшение удельной намагниченности. Величины температур фазового превращения «магнитный порядок – магнитный беспорядок» в твердых растворах системы $Ni_{1-x}Cr_xMnSb$ определены с использованием зависимости квадрата удельной намагниченности $\sigma^2 = f(T)$.

Проекция 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 Ni_{1-x}Cr_xMnSb представлены в табл. 2.

Результаты исследования полевых зависимостей удельной намагниченности $\sigma = f(B)$ составов Ni_{1-x}Cr_xMnSb при температуре 5, 77 и 300 К показаны на рис. 4–6.

Таблица 2. Численные значения величин удельной намагниченности, средних магнитных моментов при 80 и 300 К, температуры Кюри твердых растворов Ni_{x-1}Cr_xMnSb

Table	2.	Numerical values of specific magnetization, average magnetic moments at 80 and 300 K, and Curie
		temperatures of Ni _{x-1} Cr _x MnSb solid solutions

			Зака	ілка		Охлаждение с печью					
x	М, г/моль	$σ_{80K},$ A·m ² ·kr ⁻¹	$\sigma_{300K}, \\ A \cdot M^2 \cdot \kappa \Gamma^{-1}$	$\mu_{80K,}\mu_{B}$	$\mu_{300K,}~\mu_{B}$	<i>Т</i> _С , К	$\sigma_{80K},A\cdot \mathbf{m}^{2}\cdot \mathbf{kr}^{-1}$	$\begin{matrix} \sigma_{300K}, \\ A \cdot \textbf{m}^2 \cdot \textbf{k} \textbf{\Gamma}^{-1} \end{matrix}$	$\mu_{80K,}\mu_{B}$	$\mu_{300K,}\mu_{B}$	<i>Т</i> _С , К
0,00	235,39	93,53	89,07	3,94	3,75	725	94,33	89,41	3,98	3,77	735
0,05	235,06	96,83	90,98	4,08	3,83	688	95,09	89,79	4,00	3,78	678
0,10	234,72	96,15	88,34	4,04	3,71	659	93,18	86,37	3,92	3,63	645
0,15	234,39	92,84	82,62	3,90	3,47	622	88,70	79,11	3,72	3,32	636
0,20	234,05	91,63	81,49	3,84	3,42	617	87,05	78,08	3,65	3,27	641



Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности $Ni_{1-x}Cr_xMnSb$ при 5 K Fig. 4. Field dependences of the magnetization of $Ni_{1-x}Cr_xMnSb$ at 5 K



Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности $Ni_{1-x}Cr_xMnSb$ при 77 К Fig. 5. Field dependences of the magnetization of $Ni_{1-x}Cr_xMnSb$ at 77 К



Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности $Ni_{1-x}Cr_xMnSb$ при 300 K Fig. 6. Field dependencies of the magnetization of $Ni_{1-x}Cr_xMnSb$ at 300 K

Таблица 3. Удельная намагниченность насыщения (σ_s) и значения магнитных моментов (μ) твердых растворов Ni_{x-1}Cr_xMnSb при температурах 5, 77 и 300 К

T a b l e 3. Specific saturation magnetization (σ_s) and values of magnetic moments (μ) of Ni_{x-1}Cr_xMnSb solid solutions at temperatures of 5, 77 and 300 K

	T = 5	К	T = 77	К	<i>T</i> = 300 K							
x	$\sigma_s, A \cdot M^2 \cdot K\Gamma^{-1}$	μ, μ _B	$\sigma_{s}, A \cdot M^2 \cdot K\Gamma^{-1}$	μ, μ _B	$\sigma_s, A \cdot M^2 \cdot K\Gamma^{-1}$	μ, μ_B						
Закалка												
0,00	95,13	4,01	94,82	4,00	89,77	3,78						
0,05	100,28	4,22	98,46	4,14	92,54	3,89						
0,10	97,47	4,10	97,38	4,09	90,64	3,81						
0,15	94,81	3,98	94,43	3,96	84,62	3,55						
	Медленное охлаждение											
0,00	95,62	4,03	91,56	3,86	86,94	3,66						
0,05	97,40	4,10	97,06	4,08	91,83	3,86						
0,10	96,22	4,04	94,93	3,99	87,89	3,69						
0,15	90,70	3,81	89,70	3,76	81,65	3,43						

Из представленных зависимостей следует, что в магнитном поле $B \ge 1,0$ Тл намагниченность твердых растворов Ni_{1-x}Cr_xMnSb выходит на насыщение. Сопоставление полученных результатов хорошо согласуется с результатами магнитных измерений методом Фарадея. Исследуемые твердые растворы обладают достаточно большими значениями величин намагниченности. Установлено, что с понижением температуры от 77 К до ~ 5 К величина удельной намагниченности изменяется незначительно. Величина гистерезиса заключена в интервале сравнительно небольших магнитных полей ~ ±1,5 мТл, что позволяет отнести твердые растворы Ni_{1-x}Cr_xMnSb к магнитомягким материалам.

По результатам изучения петель магнитного гистерезиса на образцах $Ni_{1-x}Cr_xMnSb$ определены величины удельной намагниченности насыщения (σ_s) и значения магнитных моментов твердых растворов (табл. 3).

Заключение. Методом твердофазных реакций впервые синтезированы растворы замещения Ni_{1-x}Cr_xMnSb в интервале концентраций 0,00 $\leq x \leq 0,20$. Рентгеноструктурные исследования показали, что граница растворимости для медленно охлажденных твердых растворов находится в интервале концентраций 0,05 $\leq x \leq 0,10$, а для закаленных – в интервале 0,10 $\leq x \leq 0,15$. Использование закалки приводит к увеличению удельной намагниченности. В твердых растворах Ni_{1-x}Cr_xMnSb (0,05 $\leq x \leq 0,10$) наблюдается возрастание удельной намагниченности по сравнению с исходным соединением NiMnSb. Выявлено, что температура фазового превращения «магнитный порядок – магнитный беспорядок» исследованных закаленных твердых растворов больше, чем медленно охлажденных твердых растворов Ni_{1-x}Cr_xMnSb и уменьшается по мере увеличения замещения никеля хромом от 725 К для NiMnSb до 617 К в закаленных твердых растворах и от 735 до 636 К – в медленно охлажденных твердых растворах.

Благодарности

Acknowledgements

Работа выполнена в рамках совместного гранта для молодых ученых БРФФИ–РФФИ М-2021 (гранты № Т21РМ-029 и № 20-52-04003 Бел_мол_а). The work was carried out within the framework of a joint grant for young scientists BRFFI-RFBR M-2021 (grants no. T21RM-029 and no. 20-52-04003 Bel mol a).

Список использованных источников

1. Magnetic hyperfine field on Cd in the Ni_{1+x}MnSb alloy / J. Schaf [et al.] // Hyperfine Interactions. – 1978. – Vol. 4, N 1–2. – P. 397–401. https://doi.org/10.1007/BF01021859

2. Giant magnetoresistance effects in intermetallic compounds (invited) / V. Sechovský [et al.] // J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 76, № 10. – P. 6913–6918. https://doi.org/10.1063/1.358114

3. Rusz, J. Exchange interactions and correlation in Ni_{1+x}MnSb Heusler alloys / J. Rusz, J. Kudrnovsky, I. Turek // J. Magn. Mater. – 2007. – Vol. 310, №2. – P. 1654–1656. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.495

4. Tuning the magnetocaloric response in half-Heusler/Heusler MnNi_{1+x}Sb solid solutions / E. E. Levin [et al.] // Phys. Rev. Mater. – 2017. – Vol. 7, № 1. – Article ID: 075003. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.075003

5. Electronic and magnetic properties of NiMn_{1-x}Ho_xSb compounds / R. Grasin [et al.] // Phys. Status Solidi B. – 2012. – Vol. 249, № 9. – P. 1779–1783. https://doi.org/ 10.1002/pssb.201147553

6. Enhancement of ferromagnetism in Ni excess Cu_{1-x}Ni_xMnSb half Heusler alloys / B. L. Ahuja [et al.] // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111, № 3. – Article ID: 033914. https://doi.org/10.1063/1.3682544

7. Effects of substitution of Zn for Ni in NiMnSb alloys / S.K. Ren [et al.] // J. Alloys Compd. – 2004. – Vol. 384, № 1–2. – P. 22–24. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.118

8. Римский, Г.С. Особенности кристаллической структуры и магнитных характеристик твердых растворов Ni_{1-x}Ti_xMnSb (0,00≤x≤0,50) / Г.С. Римский, К.И. Янушкевич // Вестн. Фонда фундамент. исслед. – 2021. – № 1 (95). – С. 34–41.

References

1. Schaf J., Zelis L. M., Fraga E. R., Livi R. P., Zawislak F. C., Webster P. J., Mankikar R. M. Magnetic hyperfine field on Cd in the Ni_{1+x}MnSb alloy. *Hyperfine Interactions*, 1978, vol. 4, no. 1–2, pp. 397–401. https://doi.org/10.1007/BF01021859

2. Sechovský V., Havela L., Proke K., Nakotte H., Boer F. R. de, Brück E. Giant magnetoresistance effects in intermetallic compounds (invited). *Journal of Applied Physics*, 1994, vol. 76, no. 10, pp. 6913–6918. https://doi.org/10.1063/1.358114

3. Rusz J., Kudrnovsky J., Turek I. Exchange interactions and correlation in Ni_{1+x}MnSb Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, vol. 310, no. 2, pp. 1654–1656. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.495

4. Levin E. E., Bocarsly J. D., Wyckoff K. E., Pollock T. M., Seshadri R. Tuning the magnetocaloric response in half-Heusler/Heusler MnNi_{1+x}Sb solid solutions. *Physical Review Materials*, 2017, vol. 7, no. 1, article ID: 075003. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.075003

5. Grasin R., Rusu C., Laslo A., Dudric R., Mican S., Neumann M., Tetean R. Electronic and magnetic properties of NiMn_{1-x}Ho_xSb compounds. *Physica Status Solidi B*, 2012, vol. 249, no. 9, pp. 1779–1783. https://doi.org/10.1002/pssb.201147553

6. Ahuja B. L., Dashora A., Tiwari S., Mund H. S., Halder M., Yusuf S. M., Itou M., Sakurai Y. Enhancement of ferromagnetism in Ni excess Cu_{1-x}Ni_xMnSb half Heusler alloys. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 111, no. 3, article ID: 033914. https://doi.org/10.1063/1.3682544

7. Ren S. K., Gao J., Jiang X. L., Ji G. B., Zou W. Q., Zhang F. M., Du Y. W. Effects of substitution of Zn for Ni in NiMnSb alloys. *Journal of Alloys and Compound*, 2004, vol. 384, no. 1–2, pp. 22–24. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.118

8. Rimskii G. S., Yanushkevich K. I. Features of the crystal structure and magnetic properties of solid solutions $Ni_{1-x}Ti_xMnSb$ (0.00 $\leq x \leq 0.50$). Vestnik Fonda fundamental'nykh issledovanii = Bulletin of the Foundation for Fundamental Research, 2021, no. 1 (95), pp. 34–41 (in Russian).

Информация об авторах

Римский Григорий Семенович – научный сотрудник лаборатории физики магнитных материалов, Научнопрактический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rimskiy@physics.by

Янушкевич Казимир Иосифович – доктор физикоматематических наук, заведующий лабораторией физики магнитных материалов, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: k.yanushkevitch@yandex.by

Руткаускас Антон Владимирович – кандидат физикоматематических наук, научный сотрудник Лаборатории нейтронной физики имени И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований (ул. Жолио-Кюри, 6, 141980, Дубна, Московская обл., Российская Федерация). E-mail: ranton@nf.jinr.ru

Information about the authors

Grigory S. Rimskiy – Researcher at the Laboratory of Physics of Magnetic Materials, Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rimskiy@physics.by

Kazimir I. Yanushkevich – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Physics of Magnetic Materials, Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: k.yanushkevitch@yandex.by

Anton V. Rutkauskas – Ph. D. (Physics and Mathematics), Researcher at the Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research (6, Joliot-Curie Str., 141980, Dubna, Moscow Region, Russian Federation). E-mail: ranton@nf.jinr.ru