



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2022-20-8-5-13>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 537.311.3:537.322.1

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Fe, Co$)

Г. С. РИМСКИЙ¹, В. М. ФЕДОСЮК¹, А. В. РУТКАУСКАС²,

Е. В. ДЮЖЕВА-МАЛЬЦЕВА³, ТУАН АНЬ ЧАН⁴, НГОК ТОАН ДАНГ⁵

¹ГО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»
(г. Минск, Республика Беларусь)

²Объединенный институт ядерных исследований (г. Дубна, Российская Федерация)

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (г. Москва, Российская Федерация)

⁴Технологический и образовательный университет Хошимина (г. Хошимин, Вьетнам)

⁵Университет Дуй Тан (г. Дананг, Вьетнам)

Поступила в редакцию 20.10.2022

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2022
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2022

Аннотация. Представлены результаты исследования влияния на кристаллическую структуру и магнитные свойства соединений на основе $NiMnSb$ при замещении катионов Ni на катионы Fe и Co . Твердые растворы систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Fe, Co$) синтезированы методом твердофазных реакций. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено наличие концентрационного структурного перехода. Пондеромоторным методом обнаружено, что температуры фазового превращения «магнитный порядок – магнитный беспорядок» снижаются по мере замещения никеля железом и кобальтом. Полевые зависимости удельной намагниченности демонстрируют типичное поведение магнитомягкого ферромагнетика. Приведены результаты эксперимента по изучению кристаллической и магнитной структуры твердых растворов систем $Ni_{0,90}M_{0,10}MnSb$ ($M = Fe, Co$) с помощью дифракции тепловых нейтронов в интервале температур (3–300) К. Обнаружено, что исследуемые составы обладают ферромагнитным упорядочением вдоль оси c . На спектрах твердых растворов $Ni_{0,90}Co_{0,10}MnSb$ в области $2\theta = 28,6^\circ$ наблюдается появление рефлекса, указывающего на формирование антиферромагнитного упорядочения. В рамках теории функционала плотности проведен *ab initio* расчет магнитных моментов для $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Fe, Co$; $x = 0; 0,125; 0,250$). Результаты теоретических расчетов предсказывают существование магнитных моментов у ионов Fe и Co , и они антиферромагнитно связаны со спинами ионов Mn и Ni .

Ключевые слова: интерметаллиды, рентгеновская дифракция, намагниченность, дифракция нейтронов, кристаллическая и магнитная структуры, *ab initio* расчет.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Благодарность. Работа выполнена в рамках совместного гранта «БРФФИ-РФФИ М-2021» (грант № T21PM-029 и № 20-52-04003 Бел_мол_а).

Для цитирования. Особенности кристаллической структуры и магнитных характеристик твердых растворов систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Fe, Co$) / Г. С. Римский [и др.] // Доклады БГУИР. 2022. Т. 20, № 8. С. 5–13. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2022-20-8-5-13>.

FEATURES OF THE CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC CHARACTERISTICS OF THE SOLID SOLUTIONS $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ (M = Fe, Co) SYSTEMS

GREGORY S. RYMSKI¹, VALERI M. FEDOSYUK¹, ANTON V. RUTKAUSKAS²,
ELENA V. DUZEVA-MALTSEVA³, TUAN ANH TRAN⁴, NGOC TOAN DANG⁵

¹SSPA “Scientific-Practical Materials Research Center of National Academy of Sciences of Belarus”
(Minsk, Republic of Belarus)

²Joint Institute for Nuclear Research (Dubna, Russian Federation)

³National Research Center “Kurchatov Institute” (Moscow, Russian Federation)

⁴Ho Chi Minh City University of Technology and Education (Ho Chi Minh, Vietnam)

⁵Duy Tan University (Danang, Vietnam)

Submitted 20.10.2022

Abstract. The results of studying the effect on the crystal structure and magnetic properties of compounds based on NiMnSb when Ni cations are replaced by Fe and Co cations are presented. The solid solution $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ (M = Fe, Co) systems were synthesized by the method of solid-phase reactions. With the help of X-ray diffraction analysis, the presence of a concentration structural transition was established. Using the ponderomotive method, it was found that the temperatures of the “magnetic order – magnetic disorder” phase transformation decrease as nickel is replaced by iron and cobalt. The field dependences of the specific magnetization demonstrate the typical behavior of a magnetically soft ferromagnet. The results of an experiment on the study of the crystal and magnetic structure of solid solutions of the $\text{Ni}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{MnSb}$ (M = Fe, Co) systems using thermal neutron diffraction in the temperature range of $\sim(3-300)$ K are presented. It is found that the studied compositions exhibit ferromagnetic ordering along the *c* axis. On the spectra of $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{MnSb}$ solid solutions in the region of $2\Theta = 28.6^\circ$ the appearance of a reflection indicating the formation of antiferromagnetic ordering is observed. Within the framework of the density functional theory, an *ab initio* calculation of the magnetic moments for $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ (M = Fe, Co; $x = 0; 0.125; 0.250$) was carried out. The results of theoretical calculations predict the existence of magnetic moments for Fe and Co ions, and they are antiferromagnetically coupled to the spins of Mn and Ni ions.

Keywords: intermetallics, potential diffraction, magnetization, neutron diffraction, crystal and magnetic structures, *ab initio* calculation.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

Gratitude. The work was carried out within the framework of a joint grant “BRFFR-RFBR M-2021” (grant No T21RM-029 and No 20-52-04003 Bel_mol_a).

For citation. Rymski G. S., Fedosyuk V. M., Rutkauskas A. V., Duzeva-Maltseva E. V., Tuan Anh Tran, Ngoc Toan Dang (2022) Features of the Crystal Structure and Magnetic Characteristics of the Solid Solutions $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ (M = Fe, Co) Systems. *Doklady BGUIR*. 20 (8), 5–13. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2022-20-8-5-13> (in Russian).

Введение

Поиск материалов для спинтроники является одной из актуальных задач физики конденсированного состояния. Спинтроника – область современной электроники, использующая как заряд, так и спин электрона, может предложить новое поколение устройств, сочетающих в себе стандартную микроэлектронику со спин-зависимыми эффектами [1]. Полуметаллические ферромагнетики представляют значительный интерес в связи с их возможным применением в гетероструктурах устройств спинтроники [2]. Это вызвано тем, что подобные вещества, являясь металлами для одной проекции спина и полупроводниками для противоположной, имеют на порядок разные спиновые вклады в электронные транспортные свойства, что позволяет использовать их в качестве источника поляризованных электронов [3]. Благодаря высоким величинам температуры Кюри ($\sim(730-750)$ K) и ожидаемой 100%-ной спиновой поляризации к таким материалам можно

отнести и NiMnSb, однако на практике величина спиновой поляризации, достигаемой в NiMnSb, остается незначительной [4]. В соединении NiMnSb за физические свойства отвечает количество валентных электронов [5]. Поэтому частичное замещение никеля другим переходным элементом может существенно изменить магнитные и транспортные свойства соединения.

Цель исследований – изучение влияния замещения никеля катионами железа и кобальта на формирование кристаллической структуры и магнитных характеристик твердых растворов систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Fe, Co$).

Методика проведения эксперимента

Твердые растворы $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Fe, Co$) были синтезированы методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Чистота исходных порошков составляла для: Mn – 99,98 %; Fe и Co – 99,99 %; Sb – 99,999 %. Синтез осуществляли при температуре 1020 К в течение 24 ч с последующей закалкой. Изучение кристаллической структуры и оценку фазового состава выполняли методом дифракции рентгеновских лучей в CuK_{α} -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) при комнатной температуре. Экспериментальные значения плотности измеряли при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде. Температурные зависимости удельной намагниченности синтезированных составов изучали в магнитном поле с индукцией $B = 0,86 \text{ Тл}$ пондеромоторным методом. Полевые зависимости удельной намагниченности изучали вибрационным методом в магнитных полях с индукцией до 10 Тл.

Эксперименты по нейтронной дифракции для соединений NiMnSb и $Ni_{0,90}Fe_{0,10}MnSb$ проводили на спектрометре ДН-12 импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (лаборатория нейтронной физики имени И. М. Франка ОИЯИ, г. Дубна), а по нейтронной дифракции для $Ni_{0,90}Co_{0,10}MnSb$ – на дифрактометре «ДИСК» (длина волны $\lambda = 2,41 \text{ \AA}$) нейтронного исследовательского стационарного реактора ИР-8 (НИЦ «Курчатовский институт»). Характерное время измерения одного спектра составляло 2 ч. Анализ полученных дифракционных данных выполняли методом Ритвельда с помощью программы FullProf.

Расчеты из первых принципов функционала плотности DFT (Density Functional Theory) проводили с использованием пакета Quantum ESPRESSO с приближением обобщенного градиента GGA (Generalized Gradient Approximation) и параметризации PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof). Для соединений NiMnSb и $Ni_{0,75}M_{0,25}MnSb$ ($M = Fe, Co$) использовали 12-атомную элементарную ячейку, а также 24-атомную для $Ni_{0,875}M_{0,125}MnSb$ ($M = Fe, Co$). Для расчетов начальной конфигурации использовали ферромагнитную конфигурацию атомов Mn.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а представлены результаты рентгеноструктурного анализа на примере твердых растворов $Ni_{1-x}Co_xMnSb$.

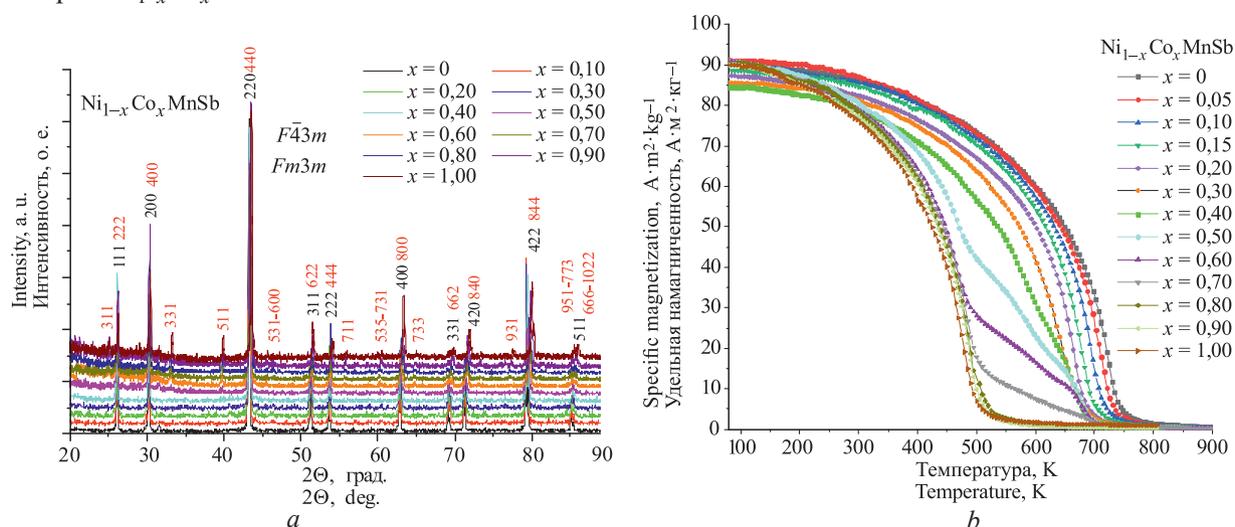


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и температурные зависимости удельной намагниченности (b) твердых растворов $Ni_{1-x}Co_xMnSb$

Fig. 1. X-ray patterns (a) and temperature dependences of the specific magnetization (b) of the solid solutions $Ni_{1-x}Co_xMnSb$

На рентгенограмме исходного соединения NiMnSb проявляется рефлекс слабой интенсивности (не более 3 %), описываемый в рамках гексагональной сингонии, антимонида никеля (NiSb) [4]. Анализ спектров свидетельствует, что полученные соединения до $x = 0,35$ и $x = 0,45$ замещения никеля железом и кобальтом соответственно описываются кубической симметрией типа $C1_b$ (пространственной группы $F\bar{4}3m$).

При замещении никеля железом и кобальтом в твердых растворах систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Fe, Co$) выше указанных концентраций происходит концентрационный структурный переход, что выражается в появлении на рентгенограммах дифракционных рефлексов сверхструктуры (пространственная группа $Fm\bar{3}m$ с частичным позиционным беспорядком атомов железа и кобальта). Данная сверхструктура описывается кристаллической ячейкой, включающей восемь элементарных ячеек кубической сингонии типа $C1_b$, которые можно представить как чередующиеся структурные единицы M_2MnSb ($M = Fe, Co$) и $MnSb$ (NaCl – подобное расположение атомов) в полной гейслеровой структуре. В исходном соединении NiMnSb каждый слой сдвигается относительно предыдущего на полпериода в обе стороны в координационной плоскости, тогда как в сверхструктуре сдвигаются аналогичным образом каждые два слоя, что можно объяснить смещением атомов Fe/Co и Sb с их позиций в структуре $C1_b$. Такая структурная организация приводит к удвоению периода элементарной ячейки сверхструктуры. В отличие от кубической сингонии типа $C1_b$, в которой атомы занимают позиции: $4c$ Ni и Fe/Co ($1/4; 1/4; 1/4$), $4a$ Mn ($0; 0; 0$), $4b$ Sb ($1/2; 1/2; 1/2$), а позиция ($3/4; 3/4; 3/4$) остается вакантной, кристаллическая решетка сверхструктуры содержит одну позицию для атомов $32f$ Ni и Fe/Co с координатами ($0,12; X; X$), три позиции марганца $4a$ Mn₁ ($0; 0; 0$), $4b$ Mn₂ ($1/2; 1/2; 1/2$) и $24d$ Mn₃ ($0; 1/4; 1/4$) с относительными заселенностями позиций 1:1:6 и две позиции сурьмы $8c$ Sb₁ ($1/4; 1/4; 1/4$) и $24e$ Sb₂ ($0,749; 0; 0$) с относительными заселенностями позиций 1:3.

Установлено, что при замещении никеля железом $x = 0,90$ на рентгенограммах наблюдается появление рефлексов описываемой в рамках орторомбической сингонии пространственной группы типа $Pnmm$, FeSb₂. Численные значения основных величин, описывающих кристаллическую ячейку твердых растворов систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Fe, Co$), представлены в табл. 1. Обнаружено линейное уменьшение параметров кристаллической ячейки a по мере увеличения содержания железа и кобальта. Параметр кристаллической ячейки a , полученный для соединений NiMnSb ($a = 0,592(6)$ нм) и CoMnSb ($a = 2 \times 5,89(4)$ нм), согласуется с ранее полученными результатами [6, 7].

Таблица 1. Значения параметров a , расчетной $d_{расч}$ и экспериментальной $d_{эксп}$ плотностей кристаллической ячейки твердых растворов систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Fe, Co$)
Table 1. Values of parameters a , calculated d_{calc} and experimental d_{exp} density of the crystal cell of solid solutions $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Fe, Co$) systems

Ni _{1-x} Fe _x MnSb				Ni _{1-x} Co _x MnSb			
x	a , нм	$d_{расч}$, Г/см ³	$d_{эксп}$, Г/см ³	x	a , нм	$d_{расч}$, Г/см ³	$d_{эксп}$, Г/см ³
0	0,592(6)	7,51	7,19	0	0,592(6)	7,51	7,19
0,05	0,592(6)	7,51	7,16	0,05	0,592(6)	7,52	7,19
0,10	0,592(4)	7,52	7,18	0,10	0,592(5)	7,51	7,18
0,15	0,592(2)	7,52	7,16	0,15	0,592(6)	7,52	7,20
0,20	0,592(0)	7,53	7,20	0,20	0,592(4)	7,53	7,18
0,25	0,591(8)	7,53	7,20	0,25	0,592(1)	7,54	7,24
0,30	0,591(6)	7,53	7,24	0,30	0,591(9)	7,55	7,24
0,40	0,591(5)	7,53	7,22	0,40	0,591(7)	7,56	7,27
0,50	1,181(4)	7,54	7,22	0,50	1,182(0)	7,58	7,25
0,60	1,180(8)	7,54	7,22	0,60	1,181(2)	7,59	7,28
0,70	1,180(4)	7,55	7,22	0,70	1,180(0)	7,62	7,31
0,80	1,180(0)	7,56	7,21	0,80	1,179(4)	7,63	7,30
0,90	–	–	–	0,90	1,177(6)	7,64	7,33
1,00	–	–	–	1,00	1,174(8)	7,65	7,32

Температурные зависимости удельной намагниченности на примере твердых растворов $Ni_{1-x}Co_xMnSb$ представлены на рис. 1, *b*. Наибольшей величиной удельной намагниченности при температуре ~ 80 К обладают соединения $Ni_{0,95}M_{0,05}MnSb$ ($M = Fe, Co$). При дальнейшем увеличении концентрации замещения никеля железом и кобальтом наблюдаются уменьшение величины магнитных моментов, измеренных при 80 К, а также снижение температур фазового превращения «магнитный порядок – магнитный беспорядок» (T_C). Однако при замещении никеля кобальтом уменьшение происходит только до $x = 0,50$. Температура Кюри снижается от 725 К для $NiMnSb$ до 396 К для $Ni_{0,20}Fe_{0,80}MnSb$ и 485 К для $CoMnSb$. Полученные значения T_C для $NiMnSb$ и $CoMnSb$ согласуются с ранее полученными результатами [6, 7].

Снижение температуры фазового магнитного перехода можно объяснить изменением взаимодействий Mn–Mn и Ni–Mn вследствие замещения никеля железом и кобальтом. На температурных зависимостях при концентрации замещения никеля железом $x = 0,30$ при ~ 410 К и кобальтом $x = 0,40$ при ~ 490 К наблюдается излом, характерный для неоднородных составов с двумя магнитными фазами, различными по магнитным характеристикам, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

На рис. 2 приведены полевые зависимости намагниченности на примере составов твердых растворов системы $Ni_{1-x}Fe_xMnSb$ при температурах 5 и 300 К, а в табл. 2 – значения средних магнитных моментов при 80 и 300 К, температур Кюри T_C в твердых растворах систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Fe, Co$).

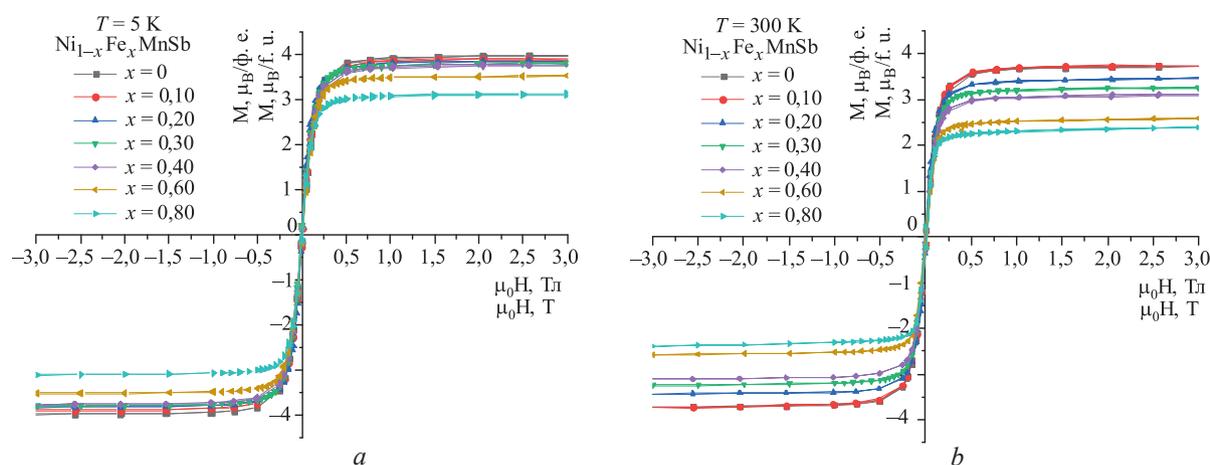


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности твердых растворов $Ni_{1-x}Fe_xMnSb$ при T : *a* – 5 К; *b* – 300 К
Fig. 2. Field dependences of the magnetization of the solid solutions $Ni_{1-x}Fe_xMnSb$ for T : *a* – 5 К; *b* – 300 К

Таблица 2. Значения средних магнитных моментов μ при 80 и 300 К, температур Кюри T_C в твердых растворах систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Fe, Co$)

Table 2. Values of average magnetic moments μ at 80 and 300 К, Curie temperatures T_C in solid solutions $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Fe, Co$) systems

$Ni_{1-x}Fe_xMnSb$				$Ni_{1-x}Co_xMnSb$			
x	μ_{80K}, μ_B	μ_{300K}, μ_B	T_C, K	x	μ_{80K}, μ_B	μ_{300K}, μ_B	T_C, K
0	3,81	3,64	725	0	3,81	3,64	725
0,05	3,94	3,74	702	0,05	3,83	3,66	703
0,10	3,84	3,65	688	0,10	3,80	3,62	693
0,15	3,80	3,53	683	0,15	3,73	3,58	679
0,20	3,75	3,36	674	0,20	3,68	3,48	674
0,25	3,70	3,29	665	0,25	3,64	3,47	646
0,30	3,66	3,21	–	0,30	3,61	3,44	636
0,40	3,57	3,02	–	0,40	3,56	3,34	–
0,50	3,47	2,76	–	0,50	3,84	3,42	–
0,60	3,36	2,50	–	0,60	3,83	3,35	–
0,80	3,28	2,29	396	0,80	3,82	3,27	490
0,90	–	–	–	0,90	3,82	3,23	490
1,00	–	–	–	1,00	3,79	3,21	485

Намагниченность насыщения соединения NiMnSb, которое представляет собой полуметаллический ферромагнетик, подчиняется правилу Слейтера-Полинга, описываемому выражением $Mp = (Zp - 18) \mu_B/\text{ф. е.}$, где Mp – полный магнитный момент; Zp – общее число валентных электронов в элементарной ячейке. Для NiMnSb $Zp = 22$, а полный магнитный момент должен быть равен $4 \mu_B/\text{ф. е.}$ Экспериментально и теоретически определенные значения спонтанной намагниченности твердых растворов систем $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ ($M = \text{Fe, Co}$) представлены в табл. 3.

Таблица 3. Значения намагниченности насыщения μ_S при 5 и 300 К и теоретически рассчитанные значения полного магнитного момента Mp в твердых растворах систем $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ ($M = \text{Fe, Co}$)

Table 3. Saturation magnetization values μ_S at 5 and 300 K and theoretically calculated values of the total magnetic moment Mp in solid solutions $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ ($M = \text{Fe, Co}$) systems

$\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnSb}$				$\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{MnSb}$			
x	$\mu_{S5K}, \mu_B/\text{ф. е.}$	$\mu_{S300K}, \mu_B/\text{ф. е.}$	$Mp, \mu_B/\text{ф. е.}$	x	$\mu_{S5K}, \mu_B/\text{ф. е.}$	$\mu_{S300K}, \mu_B/\text{ф. е.}$	$Mp, \mu_B/\text{ф. е.}$
0	3,94	3,69	4,0	0	3,94	3,69	4,0
0,10	3,88	3,70	3,8	0,10	3,88	3,65	3,9
0,20	3,84	3,43	3,6	0,20	3,79	3,53	3,8
0,30	3,78	3,24	3,4	0,30	3,75	3,47	3,7
0,40	3,72	3,07	3,2	0,40	3,70	3,39	3,6
0,60	3,51	2,54	2,8	0,60	3,89	3,34	3,4
0,80	3,12	2,33	2,4	0,80	3,90	3,31	3,2
1,00	–	–	–	1,00	3,90	3,27	3,0

Полученные значения изменяются от $3,94 \mu_B/\text{ф. е.}$ для NiMnSb до $3,12 \mu_B/\text{ф. е.}$ для $\text{Ni}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{MnSb}$ и $3,90 \mu_B/\text{ф. е.}$ для CoMnSb. Значения спонтанной намагниченности твердых растворов уменьшаются с увеличением замещения никеля железом и кобальтом. Полевые зависимости демонстрируют типичное поведение магнитомягкого ферромагнетика с коэрцитивным полем в интервале сравнительно небольших магнитных полей ~ 15 мТл и полем насыщения примерно $1,0\text{--}1,5$ Тл, остаточная удельная намагниченность имеет величину порядка $\sim 1,0 \text{ A}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$.

Методом дифракции тепловых нейтронов на спектрометре ДН-12 выполнены исследования магнитной структуры соединений NiMnSb и $\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnSb}$. Установлено, что все исследуемые твердые растворы обладают кубической структурой с пространственной группой $F\bar{4}3m$, где атомы занимают позиции Mn $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$), Ni/M $4c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) и Sb $4a$ ($0, 0, 0$) (тип MgAgAs ($C1_b$)), а также ферромагнитным упорядочением вдоль оси c . При понижении температуры наблюдается небольшой рост интегральной интенсивности структурных пиков, что указывает на увеличение магнитных моментов ионов Mn. На нейтронных спектрах $\text{Ni}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{MnSb}$ (рис. 3) в интервале температур $4 \text{ K} \leq T \leq 75 \text{ K}$ в области $2\Theta = 28,6^\circ$ наблюдается появление дополнительного рефлекса, указывающего на формирование антиферромагнитного упорядочения.

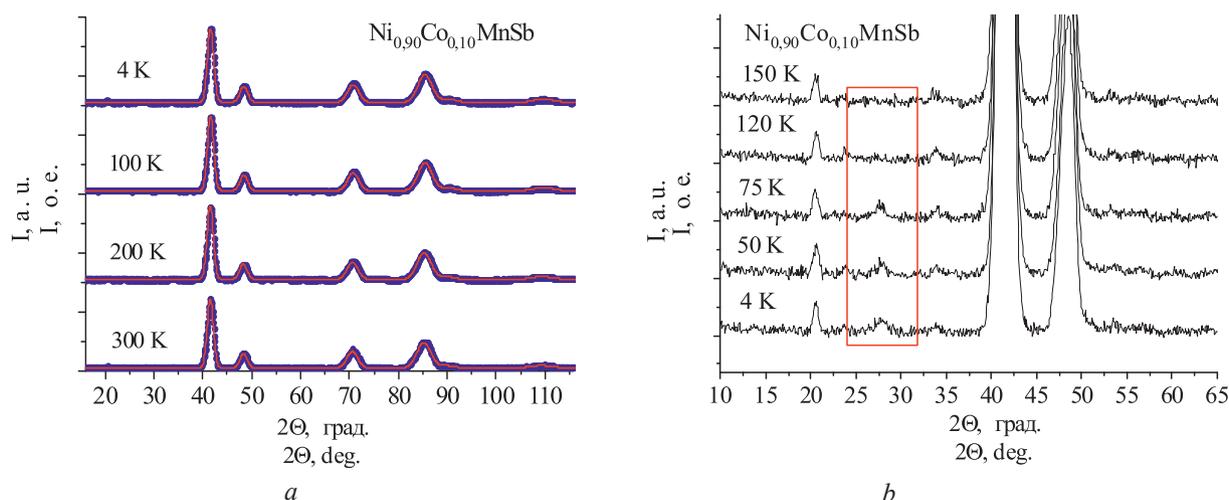


Рис. 3. Фрагменты нейтронных спектров $\text{Ni}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{MnSb}$ (a и b), измеренные на дифрактометре «ДИСК»
Fig. 3. Fragments of the neutron spectra of $\text{Ni}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{MnSb}$ (a and b) measured on a DISK diffractometer

Численные значения магнитных моментов ионов Mn в соединении NiMnSb и твердых растворах систем Ni_{0,90}M_{0,10}MnSb (M = Fe, Co) представлены в табл. 4. Для NiMnSb магнитный момент ионов Mn составляет M = 3,8 μ_B, а в CoMnSb Mn составляет M = 3,8 μ_B. Эти значения согласуются с ранее полученными результатами [8, 9].

Таблица 4. Значения магнитных моментов ионов Mn (M) в NiMnSb и Ni_{0,90}M_{0,10}MnSb (M = Fe, Co) в зависимости от температуры

Table 4. Values of the magnetic moments of Mn ions (M) in NiMnSb and Ni_{0,90}M_{0,10}MnSb (M = Fe, Co) depending on temperature

NiMnSb		Ni _{0,90} Fe _{0,10} MnSb		Ni _{0,90} Co _{0,10} MnSb	
T, К	M, μ _B	T, К	M, μ _B	T, К	M, μ _B
13	3,7(2)	13	4,0(1)	4	4,1(2)
–	–	30	4,0(1)	25	4,1(2)
50	3,7(2)	50	4,0(1)	50	4,0(2)
–	–	–	–	75	4,0(2)
100	3,7(2)	100	3,9(1)	100	4,0(2)
–	–	–	–	120	4,1(2)
150	3,7(2)	150	3,9(1)	150	4,0(2)
200	3,8(2)	200	3,6(1)	200	3,8(2)
250	3,7(2)	250	3,7(1)	250	3,7(2)
300	3,8(2)	300	3,5(1)	300	3,6(2)

Для выяснения причины возникновения антиферромагнитной фазы на спектрах нейтронов произведен расчет функционала плотности DFT для соединений NiMnSb и Ni_{1-x}M_xMnSb (M = Fe, Co). Полученные результаты подтверждают стабильность исходной кубической сингонии C_{1b} пространственной группы F43m при замещении атомов никеля Fe и Co в теоретически исследованных пределах (x ≥ 0,25). Теоретически рассчитанные значения магнитных моментов в зависимости от концентрации замещения представлены в табл. 5.

Из расчетов PDOS установлено, что в твердых растворах Ni_{1-x}Fe_xMnSb (0 ≤ x ≤ 0,25) наблюдается спин-поляризованное поведение, область с нижним спином – щель, а область с противоположным спином – нормальное металлическое поведение. Ширина щели в полосе нижнего спина при замещении никеля железом составляет около 0,4 эВ для x = 0,125 и для x = 0,250. PDOS в основном характеризуется большим обменным расщеплением d-состояний Mn, расположенных около –3 В. Это создает в значительной степени локализованные спиновые моменты около 3,6 μ_B в узлах Mn, что имеет решающее значение для появления полуметаллических свойств в соединении [10]. Спины Ni ферромагнитно связаны со спинами Mn малыми индуцированными магнитными моментами около 0,2 μ_B из-за слабого обменного расщепления, а спины Sb антиферромагнитно связаны со спинами Mn. Результаты DFT предсказывают существование магнитных моментов у ионов Fe и Co.

Таблица 5. Теоретически рассчитанные значения магнитных моментов ионов μ в NiMnSb и Ni_{1-x}M_xMnSb (M = Fe, Co) в зависимости от концентрации замещающего элемента

Table 5. Theoretical calculated values of the magnetic moments of ions (μ) in NiMnSb and Ni_{1-x}M_xMnSb (M = Fe, Co) depending on the concentration of the substituting element

x	Mn	Ni	M
	μ, μ _B	μ, μ _B	μ, μ _B
NiMnSb			
0	3,637	0,2059	–
Ni _{1-x} Fe _x MnSb			
0,125	3,578	0,2130	–1,637
0,250	3,534	0,2160	–1,631
Ni _{1-x} Co _x MnSb			
0,125	3,586	0,1960	–0,309
0,250	3,625	0,2000	–0,321

Обнаружено, что спины Fe и Co антиферромагнитно связаны со спинами Mn и Ni, что объясняет возникновение антиферромагнитного рефлекса на спектрах нейтронов и может служить причиной снижения общей намагниченности при замещении наблюдаемой при исследовании удельной намагниченности твердых растворов систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Fe, Co$). В связи с большей чувствительностью дифрактометра «ДИСК» по сравнению с дифрактометром ДН-12 не наблюдается рефлекс в области $2\Theta = 28,6^\circ$ на нейтронных спектрах твердого раствора $Ni_{0,90}Fe_{0,10}MnSb$.

Анализ заряда Бейдера показывает, что при замещении катионов никеля катионами железа и кобальта заряды катионов марганца, никеля и сурьмы изменяются незначительно. Это означает, что катионы железа и кобальта не участвуют в переносе электрона с катионами марганца, никеля и сурьмы.

Заключение

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено наличие концентрационного структурного перехода из кубической симметрии (пространственная группа $F\bar{4}3m$) в сверхструктуру (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Пондеромоторным методом обнаружено, что температуры Кюри снижаются по мере замещения никеля железом и кобальтом от 725 К для NiMnSb до 396 К для $Ni_{0,20}Fe_{0,80}MnSb$ и до 485 К для CoMnSb. Полевые зависимости удельной намагниченности демонстрируют типичное поведение магнитомягкого ферромагнетика. На нейтронных спектрах твердых растворов $Ni_{0,90}Co_{0,10}MnSb$ в области $2\Theta = 28,6^\circ$ наблюдается появление рефлекса, указывающего на формирование антиферромагнитной компоненты в ферромагнитной матрице. Данный рефлекс исчезает при $T = 75$ К. Исчезновение антиферромагнитного рефлекса при 75 К в твердом растворе системы $Ni_{0,90}Co_{0,10}MnSb$ можно объяснить тем, что нейтронная дифракция показывает усредненный магнитный момент системы по всему исследуемому составу как для ферромагнитной, так и для антиферромагнитной фаз. Из-за тепловых колебаний с повышением температуры общий магнитный момент системы уменьшается. В рамках теории функционала плотности проведен *ab initio* расчет магнитных моментов для $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Fe, Co; x = 0; 0,125; 0,250$). Результаты теоретических расчетов предсказывают существование магнитных моментов у ионов Fe и Co, и они антиферромагнитно связаны со спинами ионов Mn и Ni.

Список литературы / References

1. Hirohata A., Yamada K., Nakatani Y., Prejbeanu I.-L., Dieny B., Pirro P., Hillebrands B. (2020) Review on Spintronics: Principles and Device Applications. *J. Magn. Magn. Mater.* (509), 166711. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166711.
2. Pickett W. E., Moodera J. S. (2001) Half Metallic Magnets. *Physics Today*. 54 (5), 39–44. DOI: 10.1063/1.1381101.
3. De Groot R. A., Mueller F. M., Engen P. G. van, Buschow K. H. J. (1983) New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. *Physical Review Letters*. 50 (25), 2024–2027. Doi: 10.1103/physrevlett.50.2024.
4. Gardelis S., Androulakis J., Migiakis P., Giapintzakis J., Clowes S. K., Bugoslavsky Y., Branford W. R., Miyoshi Y., Cohen L. F. (2004) Synthesis and Physical Properties of Arc Melted NiMnSb. *Journal of Applied Physics*. (95), 8063. DOI: 10.1063/1.1739293.
5. Graf T., Felser C., Parkin S. S. P. (2011) Simple Rules for the Understanding of Heusler Compounds. *Progress in Solid State Chemistry*. 39 (1), 1–50. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001.
6. Otto M. J., van Woerden R. A. M, van der Valk P. J., Wijngaard J., van Bruggen C. F., Haas C. K. H. J., Buschow K. H. J. (1989) HalfMetallic Ferromagnets: 1. Structure and Magnetic Properties of NiMnSb and Related Intermetallic Compounds. *J. Phys.: Condens. Matter*. (1), 2341–2350. DOI: 10.1088/0953-8984/1/13/007.
7. Ksenofontov V., Melnik G., Wojcik M., Wurmehl S., Kroth K., Reiman S., Blaha P., Felser C. (2006) Structure and Properties of CoMnSb in Context of Half Metallic Ferromagnetism. *Phys. Rev. B*. (74), 134426. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.134426.
8. Levin E. E., Bocarsly J. D., Wyckoff K. E., Pollock T. M., Seshadri R. (2017) Tuning the Magnetocaloric Response in Half-Heusler/Heusler $MnNi_{1+x}Sb$ Solid Solutions. *Physical Review Materials*. 1 (7), 075003. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.075003.
9. Szytula A., Dimitrijevic Z., Todorovic J., Kolodziejczyk A., Szlag J., Wanic A. (1972) Atomic and Magnetic Structure of the Heusler Alloys NiMnSb and CoMnS. *Physica Status Solidi (a)*. 9 (57), 97–103. DOI: 10.1002/pssa.2210090109.
10. Galanakis I., Dederichs P. H., Papanikolaou N. (2022) Origin and Properties of the Gap in the Half-Ferromagnetic Heusler Alloys. *Physical Review B*. 66 (13), 134428. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.134428.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли вклад в написание статьи.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the writing of the article.

Сведения об авторах

Римский Г. С., научный сотрудник лаборатории физики магнитных материалов Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по материаловедению.

Федосюк В. М., чл.-кор. Национальной академии наук Беларуси, д.ф.-м.н., генеральный директор Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по материаловедению.

Руткаускас А. В., к.ф.-м.н., научный сотрудник лаборатории нейтронной физики имени И. М. Франка Объединенного института ядерных исследований.

Дюжева-Мальцева Е. В., лаборант-исследователь отдела нейтронных экспериментальных станций Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Туан Ань Чан, д.т.н. факультета прикладных наук Технологического и образовательного университета Хошимина.

Нгок Тоан Данг, д.ф.-м.н. факультета экологических и естественных наук Университета Дуй Тан.

Адрес для корреспонденции

220072, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 19
Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению
Тел. +375 17 378-12-38
E-mail: gregory.rymski@mail.ru
Римский Григорий Семёнович

Information about the authors

Rymski G. S., Researcher at the Laboratory of Physics of Magnetic Materials of Scientific-Practical Materials Research Center of National Academy of Sciences of Belarus.

Fedosyuk V. M., Corr. Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. of Sci. (Phys. and Math.), General Director of Scientific-Practical Materials Research Center of National Academy of Sciences of Belarus.

Rutkauskas A. V., Cand. of Sci., Researcher at Frank Laboratory of Neutron Physics of the Joint Institute for Nuclear Research.

Duzeva-Maltseva E. V., Research Laboratory Assistant at the Department of Neutron Experimental Facilities of the National Research Center "Kurchatov Institute".

Tuan Anh Tran, Dr. of Sci. (Eng.) of Applied Sciences Faculty of the Ho Chi Minh City University of Technology and Education.

Ngoc Toan Dang, Dr. of Sci. (Phys. and Math.) of the Faculty of Environmental and Natural Sciences of the Duy Tan University.

Address for correspondence

220072, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka St., 19
Scientific-Practical Materials Research Centre of National Academy of Science of Belarus
Tel. +375 17 378-12-38
E-mail: gregory.rymski@mail.ru
Rymski Gregory Semyonovich