

Электрические свойства твёрдых растворов $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Ti, V, Cr$)

Г.С. РИМСКИЙ¹, А.В. РУТКАУСКАС², М.А. БУНЕВИЧ³

В работе представлены результаты исследования влияния катионного замещения никеля железом и кобальтом на электрические свойства твердых растворов $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Ti, V, Cr$). В качестве объекта исследования выступали поликристаллы в виде прямоугольного параллелепипеда. Исследованы температурные зависимости удельного электросопротивления, магниторезистивного эффекта и эффекта Зеебека. Определены фундаментальные характеристики: величины удельного электросопротивления при 3К, остаточное электросопротивление, магниторезистивный эффект и температуры смены знака коэффициента Зеебека.

Ключевые слова: интерметаллиды, электропроводность, магниторезистивный эффект, эффект Зеебека.

The paper presents the results of studying the effect of cationic substitution of nickel with iron and cobalt on the electrical properties of $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Ti, V, Cr$) solid solutions. The object of the study was polycrystals in the form of a rectangular parallelepiped. The temperature dependences of the electrical resistivity, the magnetoresistive effect, and the Seebeck effect are studied. The fundamental characteristics are determined: the values of electrical resistivity at 3K, the residual electrical resistance, magnetoresistive effect, and the temperature of the sign change of the Seebeck coefficient.

Keywords: intermetallics, electrical conductivity, magnetoresistive effect, Seebeck effect.

Введение. Поиск функциональных материалов, обладающих определенными магнитными и электрическими свойствами, является одной из наиболее актуальных задач современной физики конденсированного состояния. Ферромагнитные полугейслеровские сплавы проявляют широкий спектр физических свойств и представляют интерес для технологии микроэлектронной промышленности [1]. В частности, к таким материалам относится соединение $NiMnSb$, которое является исходным соединением исследуемой в данной работе системы $Ni_{1-x}M_xMnSb$. Из-за наличия полуметаллического характера, структурного сходства с полупроводниками (подобие электронной и кристаллической структуры с структурой полупроводников типа цинковой обманки, а также сходство химических связей, связанное с наличием занятых неосновных d-состояний марганца) и относительно высокой температуры Кюри (~750 К), $NiMnSb$ позиционируются как материал с потенциальным применением в спинтронике для инъекции поляризованных спинов в гетероструктурах [2]. В полугейслеровских сплавах именно количество валентных электронов отвечает за физические свойства соединений [3], а учитывая сложные магнитные взаимодействия между магнитными подрешетками системы, нелинейные зависимости магнитных взаимодействий в этой системе определяют научный интерес к подобным соединениям. Поэтому частичное замещение никеля другим переходным элементом может существенно изменить магнитные и транспортные свойства исходного соединения [4], [5]. Синтез новых материалов позволит изучать закономерности изменения механизмов проводимости и магнитных свойств в зависимости от концентрации и типа замещающего элемента. Ранее проведено исследование кристаллической структуры и магнитных характеристик твердых растворов систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Ti, V, Cr$) [6], [7], [8]. Целью данной работы является изучение влияния переходных элементов ($M = Ti, V, Cr$) в системе $Ni_{1-x}M_xMnSb$ на транспортные свойства в широком диапазоне температур и магнитных полей.

Методика проведения эксперимента. Твердые растворы систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Ti, V, Cr$) для эксперимента синтезированы методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Чистота исходных порошков составляла для Mn (99,98 %), Ni, Ti, V и Cr (99,99 %), Sb (99,999 %). Синтез осуществлён при температуре 1020 К в течении 24 часов с последующей закалкой. Изучение кристаллической структуры и оценка фазового состава осуществлена методом дифракции рентгеновских лучей в $Cu-K\alpha$ – излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) при комнатной температуре. Удельное электросопротивление и термоЭДС измерены на образцах прямоугольной формы четырехконтактным методом на постоянном токе в интервале температур 4–900 К в магнитных полях до 6 Тл. При измерении магнитосопротивления ориен-

тация магнитного поля через образец была перпендикулярна электрическому току (В⊥I). Установка для измерений зависимостей коэффициента Зеебека (термо-ЭДС) прокалибрована по температурным зависимостям термо-ЭДС Fe и Ni относительно меди. Градиент величиной 10–15 градусов поддерживался во всем диапазоне температур измерения коэффициента Зеебека.

Результаты и их обсуждение. Ранее проведено исследование кристаллической структуры и магнитных характеристик твердых растворов систем Ni_{1-x}M_xMnSb (M = Ti, V, Cr) с помощью рентгеновской дифракции, пондеромоторным и вибрационным методами [6], [7], [8]. Численные значения основных величин, описывающих кристаллическую структуру и магнитные характеристики, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения параметров *a*, расчетной *d*_{расч.} и экспериментальной *d*_{эксп.} плотности кристаллической ячейки, значения среднего магнитного момента при 80 К μ_{80K} и температур Кюри *T*_С в твердых растворах Ni_{1-x}M_xMnSb (M = Ti, V, Cr)

<i>x</i>	<i>a</i> , нм	<i>d</i> _{расч.} , Г/см ³	<i>d</i> _{эксп.} , Г/см ³	μ_{80K} , μ_B	<i>T</i> _С , К
NiMnSb					
0,00	0,592(6)	7,51	7,19	3,81	725
Ni _{1-x} Ti _x MnSb					
0,05	0,592(9)	7,48	7,16	3,77	702
0,10	0,593(2)	7,45	7,10	3,58	664
0,15	0,594(3)	7,39	7,11	3,28	631
0,20	0,595(5)	7,33	6,99	2,94	--
0,25	0,596(0)	7,30	6,99	2,76	--
Ni _{1-x} V _x MnSb					
0,05	0,593(0)	7,48	7,13	3,80	673
0,10	0,593(2)	7,46	7,19	3,71	611
0,15	0,593(8)	7,43	7,10	3,62	559
0,20	0,594(5)	7,39	7,08	3,47	--
Ni _{1-x} Cr _x MnSb					
0,05	0,592(9)	7,49	7,19	3,92	688
0,10	0,593(2)	7,47	7,10	3,89	659
0,15	0,593(6)	7,44	7,13	3,74	--

С целью дальнейшего изучения данных соединений проведено исследование температурных зависимостей удельного электросопротивления, магнитосопротивления и эффекта Зеебека.

Температурная зависимость удельного электросопротивления $\rho_{xx} = f(T)$ в соединении NiMnSb представлена на рисунке 1 и согласуется с литературными данными [9], [10].

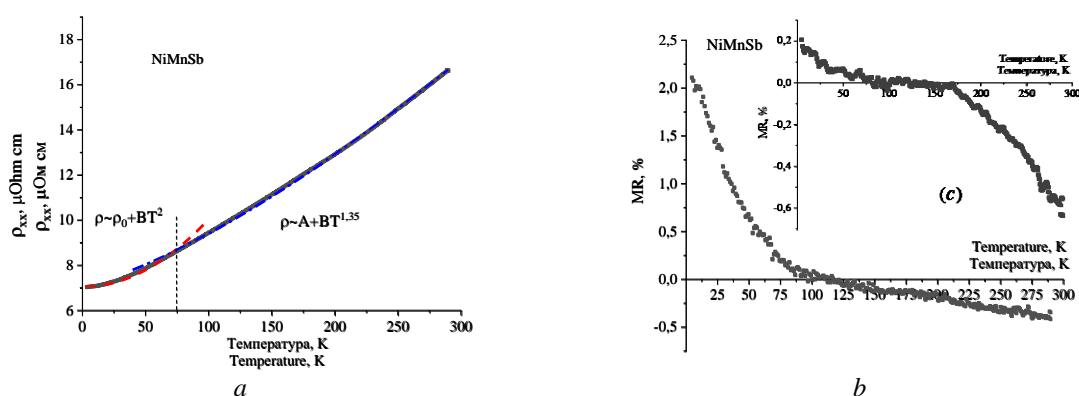


Рисунок 1 – Температурные зависимости удельного электросопротивления (a) и магнитосопротивление в поле 6 Тл (b) и 1 Тл (c) соединения NiMnSb

Исходное соединение NiMnSb при 4 К имеет удельное электросопротивление $\rho_{4K} \sim 7$ мкОм см. При аппроксимации температурных зависимостей удельного электросопротивления можно выделить 2 участка. Первый участок в интервале температур 4–70 К описывается квадратичной функцией $\rho = \rho_0 + B_1 T^2$ ($\rho_0 = 7,05$ мкОм·см, $B_1 = 36$ нОм·см/К²) и соответствует полуметаллическому состоянию. Второй участок в области 70–300 К описывается функцией $\rho = A_2 + B_2 T^{1.35}$ ($A_2 =$

$= 7,15 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$, $B_2 = 45,2 \text{ нОм}\cdot\text{см}/\text{К}^{1,35}$), что скорее всего связано со спиновым беспорядком выше 70 К и соответствует состоянию нормального ферромагнетика. Следует отметить, что у других авторов имеется разброс значений степени температуры $1,35 < \alpha < 1,65$ [9], [10], [11].

Результаты эксперимента по изучению магниторезистивных свойств NiMnSb $MR = f(T)$ в магнитных полях 1 и 6 Тл представлены на рисунке 1. Выявлена зависимость изменения величины и знака поперечного магнитосопротивления ($MR = (\rho_B - \rho_0) / \rho_0 \cdot 100\%$) от величины индукции магнитного поля. Установлено, что в магнитном поле с индукцией $B = 1$ и 6 Тл магниторезистивный эффект NiMnSb отрицателен в интервале температур 4–100 К, после чего становится положительным. В интервале температур 4–100 К магнитосопротивление принимает положительные значения, а выше 100 К становится отрицательным. Положительное значение $MR = f(T)$ наблюдается в области температур, где зависимость $\rho(T)$ описывается квадратичной зависимостью и имеет полуметаллический тип проводимости. Выявлено, что с ростом магнитного поля магниторезистивный эффект смещается в сторону положительных значений. Значения MR, полученные для NiMnSb в поле 6 Тл, согласуются с ранее полученными результатами [10], [11].

Температурные зависимости удельного электросопротивления твердых растворов систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Ti, V, Cr$) представлены на рисунке 2.

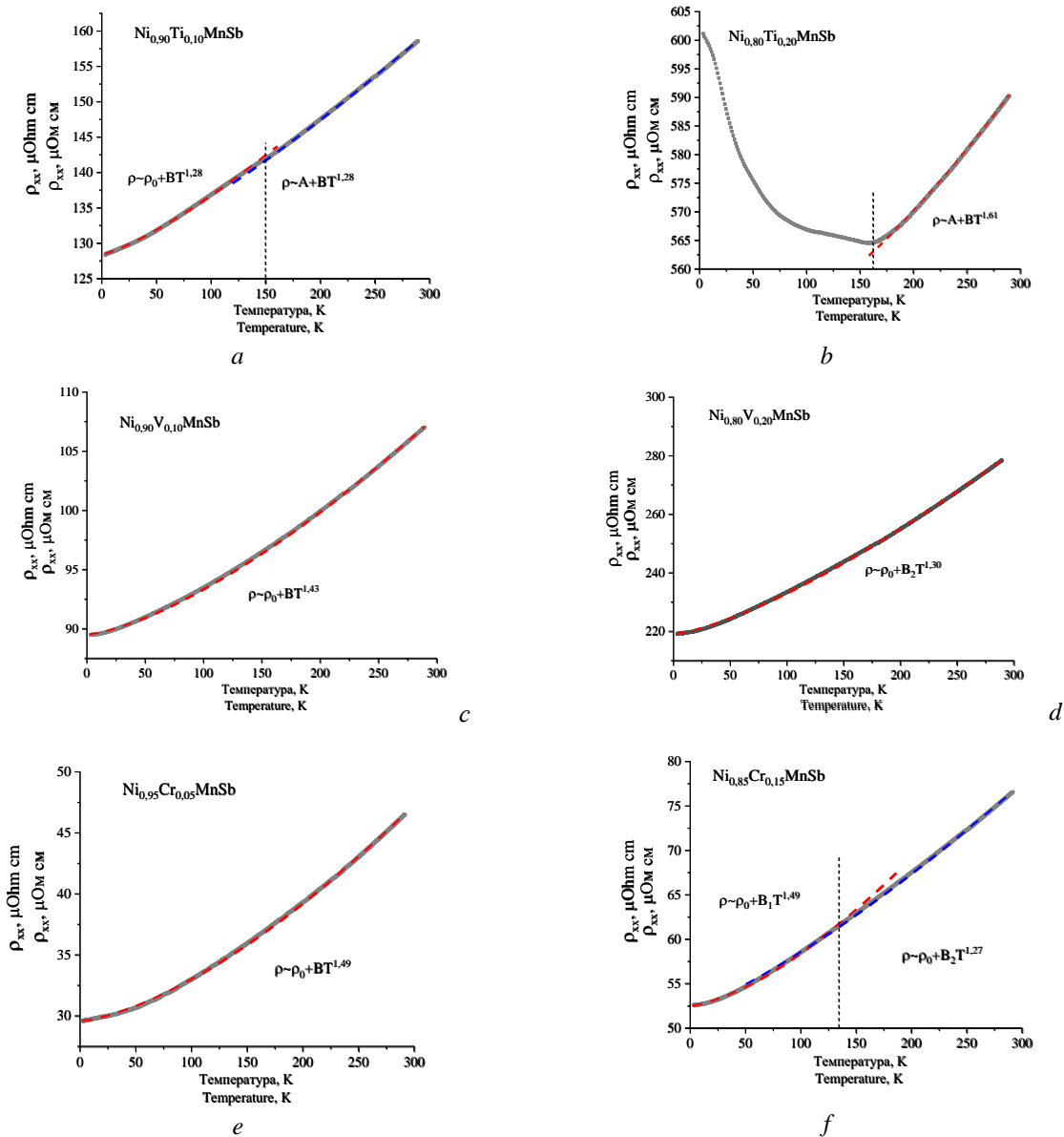


Рисунок 2 – Температурные зависимости удельного электросопротивления твердых растворов систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Ti$ ($x = 0,10$ (a) и $x = 0,20$ (b)), V ($x = 0,10$ (c) и $x = 0,20$ (d)), Cr ($x = 0,05$ (e) и $x = 0,15$ (f)))

Температурная зависимость удельного электросопротивления твердых растворов системы $Ni_{1-x}Ti_xMnSb$ при $x = 0,10$ описывается двумя функциями: в интервале температур $3 K \leq T \leq 150 K$ $\rho_1 = \rho_0 + B_1T^{1,28}$ и в интервале температур $150 K \leq T \leq 300 K$ $\rho_2 = \rho_0 + B_2T^{1,28}$. В районе 150 K наблюдается аномалия в виде небольшого перегиба (рисунок 2а). Увеличение концентрации титана до $x = 0,20$ в системе $Ni_{1-x}Ti_xMnSb$ приводит к изменению температурной зависимости удельного электросопротивления (рисунок 2б). Зависимость ρ (Т) в интервале температур $3 K \leq T \leq 160 K$ имеет полупроводниковой характер, а выше 160 K становится металлической и описывается функцией: $\rho = A + B_1T^{1,16}$ и возможно связана с температурой кристаллического и магнитного фазового перехода. В твердых растворах $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = V, Cr$) удельное электросопротивление имеет металлическую зависимость (рисунок 2 с–f). Обнаружено, что увеличение замещения никеля катионами Ti, V и Cr приводит к увеличению удельного электросопротивления и уменьшению остаточного электросопротивления, что обусловлено увеличением дефектности кристаллической структуры. Полученные значения удельного электросопротивления при 3 K и остаточного электросопротивления ($RRR = \rho_{300K}/\rho_{3K}$) всех исследованных твердых растворов представлены в таблице 2. Установлено, что замещение никеля титаном и ванадием приводит к заметному уменьшению остаточного электросопротивления, чем замещение хромом, что может быть связано с различием в ионных радиусах никеля и замещающих металлов.

Таблица 2 – Численные значения удельного электросопротивления при 3 K (ρ_{3K}), остаточного электросопротивления (RRR) и температуры смены знака коэффициента Зеебека ($T_{trans.}$) в твердых растворах систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Ti, V, Cr$)

Состав	$\rho_{3K}, 10^{-9} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	RRR	$T_{trans.}, K$
NiMnSb	7,05	2,45	220
$Ni_{0,90}Ti_{0,10}NiSb$	128,4	1,25	337
$Ni_{0,80}Ti_{0,20}NiSb$	601,2	–	444
$Ni_{0,90}V_{0,10}NiSb$	86,7	1,25	365
$Ni_{0,80}V_{0,20}NiSb$	214,9	1,30	465
$Ni_{0,95}Cr_{0,05}NiSb$	30,3	1,60	401
$Ni_{0,90}Cr_{0,10}NiSb$	41,4	1,51	450
$Ni_{0,85}Cr_{0,15}NiSb$	51,4	1,49	503

Температурные зависимости магнитосопротивления в твердых растворах систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Ti, V, Cr$) в магнитных полях 1 и 6 Тл представлены на рисунке 3а,б,с.

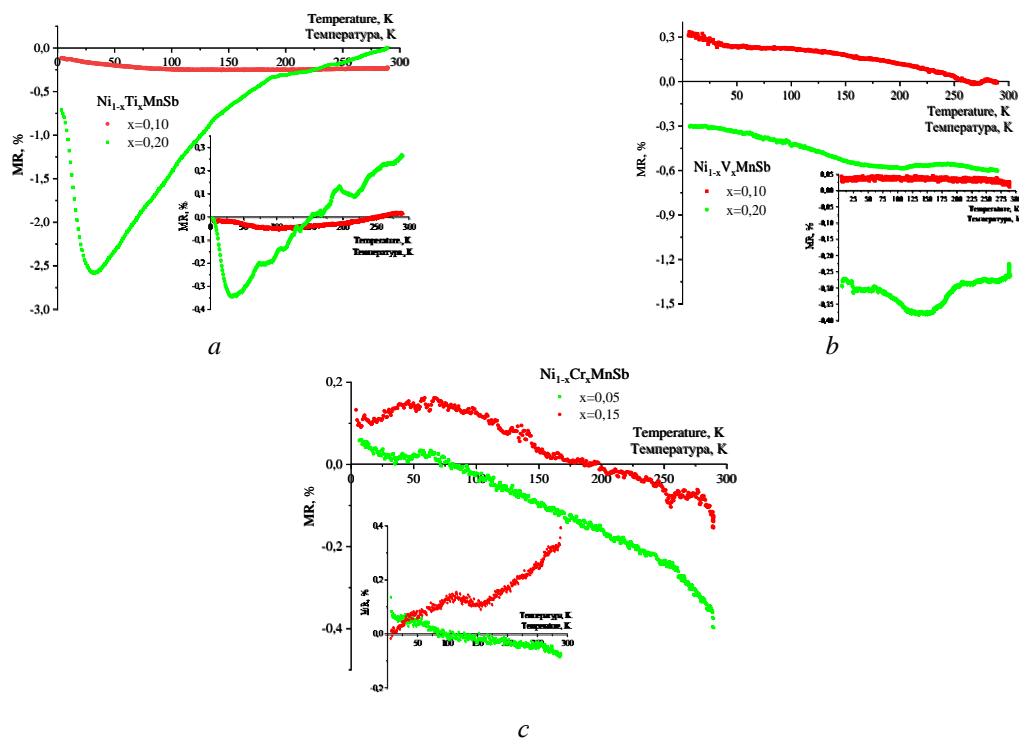


Рисунок 3 – Температурные зависимости магниторезистивного эффекта твердых растворов систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Ti$ (а), V (б), Cr (с)) в магнитном поле 6 Тл. На вставках представлены температурные зависимости магниторезистивного эффекта в поле 1 Тл.

Усиление отрицательного эффекта магнитосопротивления в твердых растворах $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) с увеличением магнитного поля и концентрации замещающего элемента вызвано появлением магнитного порядка в этой системе. В твердых растворах $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{MnSb}$ максимальное значение отрицательного магнитосопротивления обнаружено при $T = 50 \text{ K}$, а смена знака магнитосопротивления для $x = 0,2$ происходит при 160 K , там, где меняется тип проводимости. В $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x\text{MnSb}$ увеличение концентрации приводит к увеличению температуры при которой наблюдается смена знака магнитосопротивления от 70 K ($x = 0,05$) до 170 K ($x = 0,15$). Причем увеличение магнитного поля на эту температуру для $x = 0,05$ не влияет, а для $x = 0,15$ приводит к появлению отрицательного магнитосопротивления при $T > 170 \text{ K}$. В $\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x\text{MnSb}$ увеличение концентрации приводит к смене знака магнитосопротивления на отрицательный во всей области температур. Магнитное поле, оказывая упорядочивающее влияние на магнитные моменты ионов марганца, приводит к снижению магнитного вклада в рассеяние. При увеличении концентрации замещающих катионов происходит переход от полуметаллического характера проводимости в NiMnSb к почти металлическому, что выражается в малой величине значения магниторезистивного эффекта твердых растворах систем $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$).

Температурные зависимости коэффициента Зеебека в твердых растворах систем $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) представлены на рисунке 4.

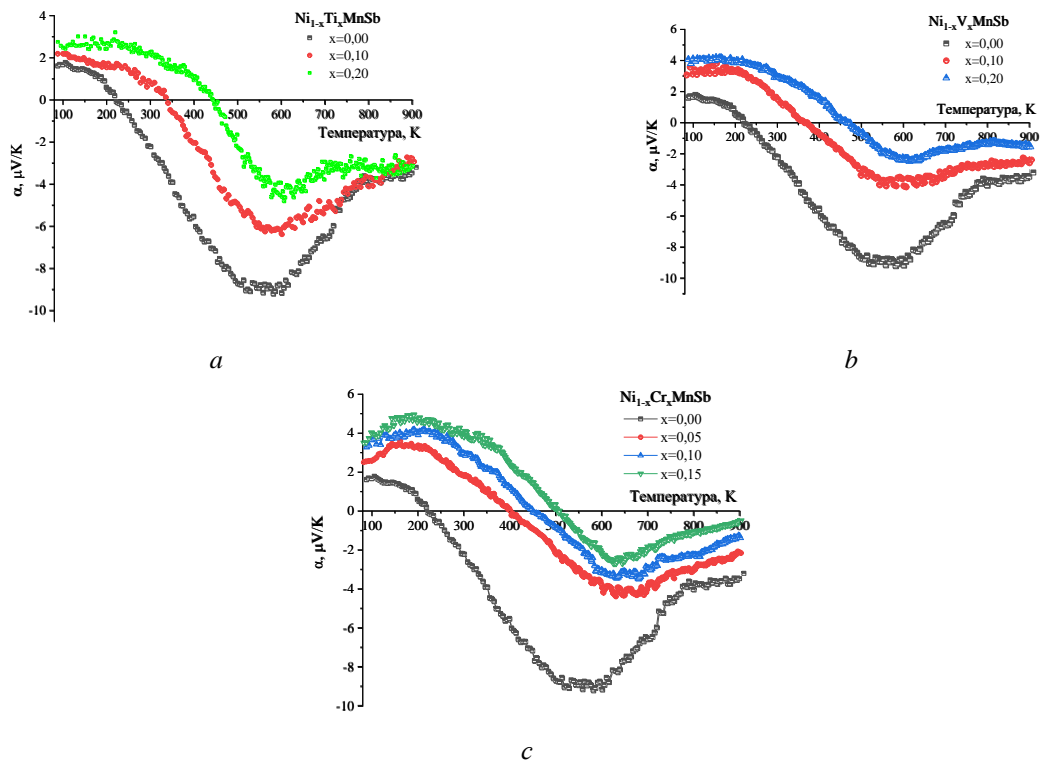


Рисунок 4 – Температурные зависимости коэффициента Зеебека в твердых растворах $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (a), V (b), Cr (c))

В исходном соединении NiMnSb коэффициент Зеебека (α) в абсолютном значении находится в относительно небольшой области значений, что свидетельствует о скомпенсированной двух типов носителей заряда. Положительное значение коэффициента α в интервале температур $77 \text{ K} \leq T \leq 220 \text{ K}$ указывает на то, что доминирующим носителем заряда являются дырки, тогда как выше 220 K отрицательный знак коэффициента α свидетельствует, что носителями заряда являются электроны.

Замещение никеля титаном, ванадием и хромом показывает влияние дырочного допирования на транспортные свойства системы $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{MnSb}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) в интервале температур $100\text{--}900 \text{ K}$. По мере увеличения катионного замещения обнаружено смещение температуры перехода из отрицательных в положительные значения термо-ЭДС от 220 K для $x = 0,00$ до 444 K для $x = 0,25$ для системы с Ni ; до 465 K для $x = 0,20$ для системы с V и до 503 K для $x = 0,15$ для системы с хромом [12].

Смена знака коэффициента α в твёрдых растворах $Ni_{1-x}M_xMnSb$ ($M = Ti, V, Cr$) с ростом температуры может быть связана либо с ростом термически возбужденных электронов, либо с увеличением подвижности электронов. Наблюдающийся рост α с концентрацией замещающего элемента (Ti, V и Cr) в системе $Ni_{1-x}M_xMnSb$ свидетельствует о том, что эти элементы выступают в качестве акцепторной примеси. Ионы Ti, V и Cr препятствуют проводимости n-типа и стимулируют проводимость p-типа. Установленные значения температуры смены знака коэффициента Зеебека всех исследованных твёрдых растворов представлены в таблице 1.

Заключение. Исходное соединение $NiMnSb$ является полуметаллическим ферромагнетиком. Установлено, что твёрдые растворы систем $Ni_{1-x}M_xMnSb$ при замещении никеля Ti, V и Cr , демонстрируют температурные зависимости удельного электросопротивления характерные металлическому типу проводимости. Интересным является то, что дырочное допирование в случае титана и ванадия меняет знак магнитосопротивления на отрицательный. Только в случае с хромом магнитосопротивление остается положительным в низкотемпературной области. Обнаружено, что замещение катионов никеля катионами титана, ванадия и хрома увеличивает температуру смены коэффициента Зеебека.

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

Литература

1. Hirohata, A. Review on spintronics : Principles and device applications / A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2020. – Vol. 509. – Article ID : 166711.
2. Schmidt, G. Spin injection into semiconductors, physics and experiments / G. Schmidt, L. W. Molenkamp // *Semiconductor Science and Technology.* – 2002. – Vol. 17, № 4. – P. 310–321.
3. Graf, T. Simple rules for the understanding of Heusler compounds / T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin // *Progress in Solid State Chemistry.* – 2011. – Vol. 39, № 1. – P. 1–50.
4. Ren, S. K. Magnetic behavior of half-Heusler alloy $Cu_xNi_{1-x}MnSb$ / S. K. Ren, W. Q. Zou, J. Gao [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2005. – Vol. 288. – P. 276–281.
5. Ren, S. K. Effects of substitution of Zn for Ni in $NiMnSb$ alloys / S. K. Ren, J. Gao, X. L. Jiang, [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2004. – Vol. 384, № 1-2. – P. 22–24.
6. Римский, Г. С. Кристаллическая структура и магнитные характеристики твёрдых растворов $Ni_{1-x}Cr_xMnSb$ / Г. С. Римский, К. И. Янушкевич, А. В. Руткаускас // *Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук.* – 2021. – Т. 66, № 6. – С. 263–269.
7. Римский, Г. С. Особенности кристаллической структуры и магнитных характеристик твёрдых растворов $Ni_{1-x}Ti_xMnSb$ ($0,00 \leq x \leq 0,50$) / Г. С. Римский, К. И. Янушкевич, А. В. Руткаускас // *Вестн. фонда фундамент. исследований.* – 2021. – Т. 95, № 1. – С. 34–41.
8. Римский, Г. С. Влияние катионного замещения на кристаллическую структуру и магнитные характеристики твёрдых растворов $MnNi_{1-x}V_xSb$ / Г. С. Римский, К. И. Янушкевич // *Вестн. Брэсц. унта. Сер. 4, Фізика. Матэматыка.* – 2021. – № 1. – С. 34–40.
9. Gardelis, S. Synthesis and physical properties of arc melted $NiMnSb$ / S. Gardelis, J. Androulakis, P. Migiakis [et al.] // *Journal of Applied Physics.* – 2004. – Vol. 95, № 2. – P. 8063–8068.
10. Hordequin, C. On the cross-over from half-metal to normal ferromagnet in $NiMnSb$ / C. Hordequin, D. Ristoiu, L. Ranno, J. Pierre // *The European Physical Journal B.* – 2000. – Vol. 16, № 2. – P. 287–293.
11. Borca, C. N. Evidence for temperature dependent moments ordering in ferromagnetic $NiMnSb(100)$ / C. N. Borca, T. Komesu, H.-K. Jeong [et al.] // *Physical Review B.* – 2001. – Vol. 64, № 5. – Article ID : 052409.
12. Vedernikov, M. V. The thermoelectric powers of transition metals at high temperature / M. V. Vedernikov // *Advances in Physics.* – 1969. – Vol. 18, № 74. – P. 337–370.

¹Научно-практический центр
НАН Беларуси по материаловедению

²Объединенный институт
ядерных исследований

³Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

Поступила в редакцию 13.10.2022