

05.2

## Магнитная анизотропия игольчатых монокристаллических включений MnSb в матрице InSb

© А.И. Дмитриев<sup>1,2</sup>, А.В. Кочура<sup>3</sup>, С.Ф. Маренкин<sup>4,5</sup>, Е. Lähderanta<sup>6</sup>, А.П. Кузьменко<sup>3</sup>, Б.А. Аронзон<sup>7</sup><sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия<sup>2</sup> Российский университет транспорта, Москва, Россия<sup>3</sup> Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия<sup>4</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия<sup>5</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия<sup>6</sup> Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland<sup>7</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

E-mail: alex-dmitriev2005@yandex.ru

Поступило в Редакцию 2 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 26 февраля 2021 г.

Принято к публикации 27 февраля 2021 г.

Магнитная анизотропия игольчатых монокристаллических включений MnSb в матрице InSb определена и исследована в интервале температур 5–350 К. В гранулированных образцах InSb–MnSb наблюдается степенная зависимость константы анизотропии  $K(T)$  от намагничённости насыщения  $M_S(T)$  в диапазоне температур 5–350 К с показателем степени  $n = 3.2 \pm 0.4$  в соответствии с теориями, развитыми в работах Акулова, Зинера и Калленов.

**Ключевые слова:** магнитная анизотропия, антимолибд марганца, эвтектическая композиция, намагничённость, ферромагнитный резонанс.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.10.50974.18723

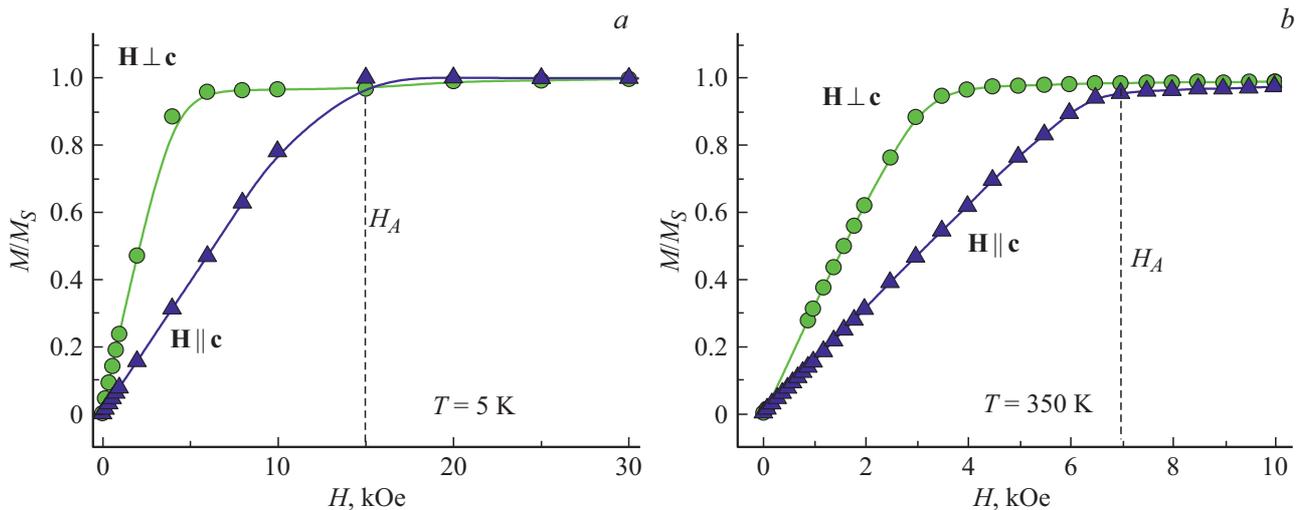
Антимолибд марганца — ферромагнитный полуметалл с гексагональной структурой типа NiAs [1] с наибольшей среди соединений Mn–B<sup>V</sup> температурой Кюри  $T_C \approx 585$  К [2]. Интерес к этому материалу значительно возрос в последнее время в связи с перспективностью его применения для магнитного охлаждения [3]. Также MnSb обладает сильной магнитокристаллической анизотропией (МА), а направление оси легкого намагничивания (ОЛН) меняет свою ориентацию с изменением температуры, стехиометрии [1,4] и толщины в случае тонких пленок [5], что делает его пригодным для использования в устройствах магнитной записи повышенной плотности [6]. МА объемных и пленочных образцов MnSb и ее вариации с изменением температуры или стехиометрии изучены в [1,5,7–9]. Было установлено, что знак константы МА  $K$ , определяющийся направлением ОЛН, и величина  $K$  зависят от условий приготовления образцов, их состава и структуры. Однако синтез бездефектных кристаллов MnSb стехиометрического или близкого к нему составов затруднен ввиду малой растворимости Sb в матрице MnSb [10] и возможного формирования включений Mn<sub>2</sub>Sb [11,12]. Поэтому в настоящей работе для исследования МА MnSb использовалась направленно закристаллизованная эвтектическая композиция InSb–MnSb, в которой игольчатые включения MnSb являются ориентированными [13–15].

Эвтектическая композиция InSb–MnSb была выращена методом Бриджмена с параметрами процесса синтеза, описанными в [13]. В качестве шихты использовались порошки, приготовленные из монокристаллического вы-

сокистого InSb (93.5 mol.%) и MnSb (6.5 mol.%), полученного заранее прямым сплавлением исходных компонентов. Рентгенофазовый анализ показал наличие двух фаз: InSb и MnSb. С помощью дифракционных исследований ориентации кристалла вдоль оси роста установлено, что эвтектическая композиция представляет собой монокристаллическую матрицу InSb, ориентированную по направлению [110], содержащую монокристаллические включения MnSb с ориентацией [001]. Эти включения, согласно микроскопическим исследованиям, имеют форму игл, направленных вдоль оси роста, с длиной от 1 мкм и диаметром от 1 до 5 мкм.

Полевые зависимости намагничённости  $M(H)$  образцов с характерными размерами  $1 \times 1 \times 0.3$  мм измерялись с помощью СКВИД-магнитометра S600X (Cryogenic, Ltd.) в магнитном поле до 50 кОе в интервале температур  $T = 5–350$  К. Зависимости спектров ферромагнитного резонанса (ФМР) от угла  $\theta$  между линией напряжённости постоянного магнитного поля спектрометра и осью  $c$  включений MnSb при  $T = 300$  К были получены с помощью спектрометра Bruker ELEXSYS-II E500 X-диапазона (9.4 GHz) с цилиндрическим резонатором ER4103TM. Ориентационная зависимость спектров ФМР измерялась с помощью программируемого гониометра ER 218PG1.

Вид магнитополевых кривых  $M(H)$  образца InSb–MnSb (рис. 1) типичен для ферромагнетиков с выраженной МА. При  $T = 350$  К (рис. 1, а) для кривой, измеренной в случае, когда магнитное поле направлено поперек игл MnSb, наблюдается резкий рост



**Рис. 1.** Полевые зависимости намагниченностей  $M$  гранулированного образца InSb–MnSb, измеренные при температурах  $T = 350$  (a) и  $5$  K (b) в двух ориентациях: вектор напряженности магнитного поля направлен вдоль ( $H \parallel c$ ) и поперек ( $H \perp c$ ) игольчатых монокристаллических включений MnSb. Штриховой линией отмечено поле магнитной анизотропии.

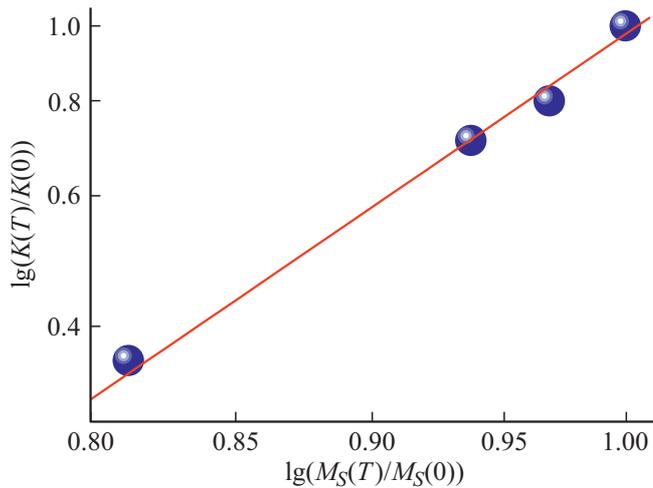
$M$  в низких магнитных полях до 4 kOe, сменяющийся насыщением в магнитных полях, превышающих 4 kOe. Когда магнитное поле направлено вдоль игл MnSb, наблюдается плавное увеличение  $M$  в низких магнитных полях до 7 kOe, сменяющееся насыщением в магнитных полях, превышающих 7 kOe. Характер обеих кривых указывает на то, что ОЛН перпендикулярна длинной стороне игольчатых включений MnSb, т.е. их оси  $c$ . Оси игл были направлены вдоль кристаллографического направления [001]. Соответственно ось  $c$  включений MnSb является осью трудного намагничивания. Эта ситуация сохраняется до самой низкой температуры измерений  $T = 5$  K (рис. 1, b). Во всем исследованном диапазоне температур при некотором значении напряженности магнитного поля зависимости  $M(H)$ , измеренные вдоль и поперек ОЛН включений MnSb, достигают насыщения и принимают равные значения (рис. 1). Это значение является полем МА  $H_A$ , на основе которого по формуле  $H_A = K/M_S$  можно оценить абсолютную величину эффективной константы МА  $K$  для каждой температуры [16], которая в свою очередь определяется как  $K = 2K_1 + 4K_2$ , где  $K_1, K_2$  — константы МА первого и второго порядков соответственно,  $M_S$  — намагниченность насыщения. Величина  $K$  для включений MnSb принимает значения  $(1.9 \pm 0.1) \cdot 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> ( $T = 350$  K) и  $(5.4 \pm 0.2) \cdot 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> ( $T = 5$  K). Также были определены значения  $K$  при промежуточных температурах  $T = 100$  и  $200$  K. Абсолютные значения  $K$  при  $T = 300$  K составляли  $1.2 \cdot 10^6$  и  $0.4 \cdot 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> по данным, полученным с помощью крутильного магнитометра [1] и на основе ферромагнитного резонанса [8] соответственно. Отметим, что обсуждаемые здесь значения  $M_S$  и  $K$ , а также направление ОЛН справедливы для отдельной иголки. По данным сканирующей

электронной микроскопии среднее расстояние  $D$  между иглами составляет  $\sim 25$   $\mu$ m, их диаметр  $d \sim 5$   $\mu$ m. Вклад диполь-дипольного взаимодействия в эффективное поле магнитной анизотропии определяется фактором  $(d/D)^2$  и может быть оценен по формуле  $4\pi M_S(d/D)^2$  [17,18]. Его величина равна  $\sim 375$  Oe, что составляет  $\sim 2\%$  от значения 15 kOe, наблюдаемого в эксперименте. В нашем случае  $(d/D)^2 \sim 0.04 \rightarrow 0$ , что соответствует случаю невзаимодействующих отдельных игл.

Для объемных кристаллов MnSb зависимость  $K(T)$  хорошо изучена при температурах выше комнатной [8]. При охлаждении до 77 K зависимость  $K(T)$  представлена в [1]. В этой работе зависимость  $K_1(T)$  описывалась законом Акулова–Зинера, содержащим множитель Кара, который учитывает факт изменения размера элементарной ячейки соединения MnSb с температурой. МА для самых разнообразных ферромагнитных материалов довольно хорошо описывается теориями, развитыми в работах Акулова [19], Зинера [20] и Калленов [21]. Все они предсказывают степенную зависимость  $K$   $l$ -го порядка  $K_l(T)$  от намагниченности насыщения  $M_S(T)$

$$\frac{K_l(T)}{K_l(0)} = \left[ \frac{M_S(T)}{M_S(0)} \right]^n,$$

где  $n = l(l+1)/2$ . Здесь  $K(0)$  и  $M_S(0)$  — значения соответствующих параметров при  $T = 0$  K. При анализе экспериментальных данных в качестве  $K(0)$  и  $M_S(0)$  использовались соответствующие значения при наименьшей доступной нам температуре  $T = 5$  K. Спрямленные зависимости нормированной эффективной константы анизотропии  $K(T)/K(0)$  от нормированной намагниченности насыщения  $M_S(T)/M_S(0)$  (рис. 2) в двойных логарифмических координатах означает, что величина  $K$  прямо пропорциональна  $(M_S)^n$  во всем диапазоне температур. При этом значение показателя  $n$  принимает



**Рис. 2.** Зависимость приведенной эффективной константы анизотропии  $K(T)/K(0)$  от приведенной намагниченности насыщения  $M_S(T)/M_S(0)$  в двойных логарифмических координатах для образца InSb–MnSb. Сплошной линией показана аппроксимация линейной зависимостью.

значение  $n = 3.2 \pm 0.4$ . Это соответствует случаю, когда в величину эффективной анизотропии  $K(T)$  вносят сопоставимый вклад обе константы: первого ( $K_1$ ) и второго ( $K_2$ ) порядков, что согласуется с данными работ [1,8], где величина  $K_2$  может составлять до 70% от значения  $K_1$ .

Спектры ФМР образца InSb–MnSb (рис. 3, а) состоят из двух перекрывающихся линий лоренцевой формы. Интегральная интенсивность одной из них более чем на порядок превышает соответствующее значение для другой линии.

Ориентационная зависимость резонансного поля  $H_{res}(\theta)$  основной линии ФМР в образце InSb–MnSb (рис. 3, б) обусловлена МА. Зависимость резонансного поля ФМР от угла  $\theta$  с учетом первой и второй констант МА следует из свободной энергии, которая определяется выражением [22]:

$$E = \mathbf{HM} - (K_{1\perp} - 2\pi M_S^2) \cos^2 \theta - \frac{1}{2} K_{2\perp} \cos^4 \theta - \frac{1}{2} K_{2\parallel} \frac{1}{4} (3 + \cos 4\phi) \sin^4 \theta + K_{1\parallel} \sin^2 \theta \cos^2(\phi - \phi_{2\parallel}). \quad (1)$$

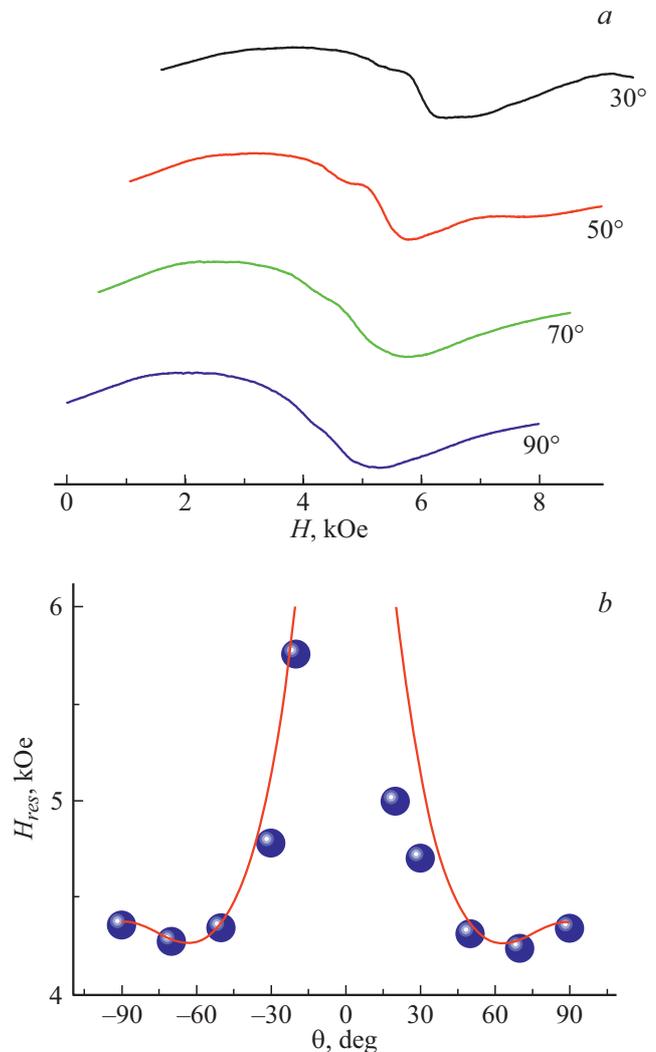
Резонансная угловая частота  $\omega$  записывается в виде [23]:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M_S^2} \left[ E_{\theta\theta} \left( \frac{E_{\phi\phi}}{\sin^2 \theta} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} E_{\theta} \right) - \left( \frac{E_{\theta\phi}}{\sin \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{E_{\phi}}{\sin \theta} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где  $E_{\theta}$ ,  $E_{\phi}$ ,  $E_{\theta\theta}$ ,  $E_{\phi\phi}$ ,  $E_{\theta\phi}$  — первые и вторые частные производные свободной энергии (1) по соответствующим

углам. Дифференцируя уравнение (1) и подставляя производные в (2), можно получить выражение для зависимости  $H_{res}(\theta)$  в неявном виде. Здесь оно не приводится ввиду громоздкости. На основе аппроксимации экспериментальной зависимости резонансного поля  $H_{res}$  основной линии ФМР от угла  $\theta$  были определены значения констант  $K_1 = -1.58 \cdot 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>,  $K_2 = 1.11 \cdot 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>.

Таким образом, при  $T = 5-350$  К измерены полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  игольчатых монокристаллических включений MnSb в матрице InSb в двух ориентациях: вектор напряженности магнитного поля направлен вдоль и поперек игл. Анализ кривых  $M(H)$  позволил определить величину поля МА  $H_A$  для некоторых фиксированных значений температуры, а также направление ОЛН, которое оказалось перпендикуляр-



**Рис. 3.** Измеренные при  $T = 300$  К для образца InSb–MnSb спектры ФМР в различных ориентациях магнитного поля спектрометра относительно оси  $c$  включений MnSb (а) и зависимость резонансного поля  $H_{res}$  основной линии ФМР от угла  $\theta$  между линиями напряженности постоянного магнитного поля спектрометра и осью  $c$  включений MnSb (б).

ным оси  $c$  монокристаллических включений MnSb. Установлено, что величина  $K$  прямо пропорциональна  $(M_S)^n$  в диапазоне температур 5–350 К с показателем степени  $n = 3.2 \pm 0.4$  в соответствии с теориями, развитыми в работах Акулова, Зинера и Калленов. Значение показателя степени  $n$  соответствует случаю, когда в величину эффективной анизотропии  $K(T)$  вносят сопоставимый вклад обе константы: первого ( $K_1$ ) и второго ( $K_2$ ) порядков. По ориентационной зависимости спектров ФМР определены их величины  $K_1 = -1.58 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ,  $K_2 = 1.11 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ .

### Благодарности

Авторы признательны А.В. Куликову за измерения спектров ФМР и Р.Б. Моргунову за полезные замечания.

### Финансирование работы

Работа выполнена по теме госзадания № 0851-2020-0035.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

### Список литературы

- [1] T. Okita, Y. Makino, J. Phys. Soc. Jpn., **25**, 120 (1968). DOI: 10.1143/JPSJ.25.120
- [2] S.F. Marenkin, A.V. Kochura, A.D. Izotov, M.G. Vasilév, Russ. J. Inorg. Chem., **63** (14), 1753 (2018). DOI: 10.1134/S0036023618140036
- [3] J.A. Cooley, M.K. Horton, E.E. Levin, S.H. Lapidus, K.A. Persson, R. Seshadri., Chem. Mater., **32**, 1243 (2020). DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04643
- [4] Y. Ashizawa, S. Saito, M. Takahashi, J. Appl. Phys., **91**, 8240 (2002). DOI: 10.1063/1.1452223
- [5] N. Nishizawa, H. Munekata, J. Cryst. Growth, **378**, 418 (2013). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.11.040
- [6] N.A. Wibowo, C.F. Irawan, A. Setiawan, J. Phys.: Conf. Ser., **1153**, 012054 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1153/1/012054
- [7] W.J. Takei, D. Cox, G. Shirane, Phys. Rev., **129**, 2008 (1963). DOI: 10.1103/PhysRev.129.2008
- [8] G. Markandeyulu, K.V.S. Rama Rao, J. Magn. Magn. Mater., **67**, 215 (1987). DOI: 10.1016/0304-8853(87)90233-2
- [9] Y. Pan, G. Sun, Scripta Mater., **41**, 803 (1999). DOI: 10.1016/S1359-6462(99)00228-6
- [10] I. Teramoto, A.M.J.G. van Run, J. Phys. Chem. Solids., **29**, 347 (1968). DOI: 10.1016/0022-3697(68)90080-2
- [11] T. Chen, G.B. Charlan, R.C. Keezer, J. Cryst. Growth, **37**, 29 (1977). DOI: 10.1016/0022-0248(77)90140-3
- [12] G.Y. Iwamoto, C. de Arruda Rodrigues, L.A. de Sousa Iwamoto, R. de Almeida Vieira, Mater. Res., **22**, e20180647 (2019). DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2018-0647
- [13] В.М. Новогорцев, А.В. Кочура, С.Ф. Маренкин, И.В. Федорченко, С.В. Дрогунов, А. Lashkul, E. Lahderanta, ЖНХ, **56** (12), 2038 (2011).
- [14] Y. Umehara, S. Koda, Metallography, **7**, 313 (1974). DOI: 10.1016/0026-0800(74)90012-3
- [15] И.Х. Мамедов, Д.Г. Араслы, А.А. Халилова, Р.Н. Рагимов, Неорган. материалы, **52** (4), 468 (2016). DOI: 10.7868/S0002337X16040102
- [16] K.-D. Durst, H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater., **59**, 86 (1986). DOI: 10.1016/0304-8853(86)90014-4
- [17] Ф.Б. Мушенок, А.И. Дмитриев, М.В. Кирман, С.М. Алдошин, Н.А. Санина, Р.Б. Моргунов, ФТТ, **52** (10), 1992 (2010). [Пер. версия: 10.1134/S1063783410100197].
- [18] A.B. Drovosekov, N.M. Kreines, A.S. Barkalova, S.N. Nikolaev, V.V. Rylkov, A.V. Sitnikov, J. Magn. Magn. Mater., **495**, 165875 (2020). DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165875
- [19] N. Akulov, Z. Phys., **100**, 197 (1936). DOI: 10.1007/BF01418601
- [20] C. Zener, Phys. Rev., **96**, 1335 (1954). DOI: 10.1103/PhysRev.96.1335
- [21] H.B. Callen, E. Callen, J. Phys. Chem. Solids, **27**, 1271 (1966). DOI: 10.1016/0022-3697(66)90012-6
- [22] B. Schulz, K. Baberschke, Phys. Rev. B, **50**, 13467 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevB.50.13467
- [23] L. Baselgia, M. Warden, F. Waldner, S.L. Hutton, J.E. Drumheller, Y.Q. He, P.E. Wigen, M. Maryško, Phys. Rev. B, **38**, 2237 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevB.38.2237