

УДК 537.622.4

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ MnSb В МАТРИЦЕ InSb

© 2024 г. А. И. Дмитриев^{1, *}, А. В. Кочура^{2, 5}, А. П. Кузьменко², Зо Хтет Аунг²,
В. В. Родионов², С. Ф. Маренкин^{3, 4}, Б. А. Аронзон⁵

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук», Черноголовка, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Юго-Западный государственный университет», Курск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

⁴Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет МИСиС», Москва, Россия

⁵Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: aid@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 25.09.2023

После доработки 16.10.2023

Принята к публикации 31.10.2023

Разделены вклады констант магнитной анизотропии первого K_1 и второго K_2 порядков в эффективную константу. Их конкуренция определяет тип магнитной анизотропии «легкая плоскость». Экстраполяция зависимостей $K_1(T)$ и $K_2(T)$ в область высоких температур позволила предсказать температуру $T_{SR} = 570$ К, соответствующую спин-переориентационному переходу, при котором формируется магнитная анизотропия типа «легкая ось».

DOI: 10.31857/S0367676524020101, EDN: RSGJUY

ВВЕДЕНИЕ

Антимонид марганца MnSb — ферромагнитный полуметалл, который обладает сильной магнитокристаллической анизотропией $\sim 10^6$ эрг/см³ с сопоставимыми вкладами констант анизотропии первого K_1 и второго K_2 порядков в эффективную константу $K = K_1 + 2K_2$. Конкуренция вкладов K_1 и K_2 в эффективную константу и их температурные вариации открывает широкие возможности тонкой подстройки анизотропии магнитных свойств, что делает пригодным MnSb для использования в устройствах магнитной записи [1]. Перспективность использования MnSb в устройствах магнитного охлаждения [2] также стимулирует более подробное исследование его магнитной анизотропии. В зависимости от знаков K_1 и K_2 и их абсолютных величин реализуются следующие типы магнитной анизотропии: 1) $K_1 > 0$ — анизотропия типа «легкая ось»; 2) $K_1 < 0$, $K_1 + 2K_2 < 0$ — анизотропия типа «легкая плоскость»; 3) $K_1 < 0$, $K_1 + 2K_2 > 0$ — анизотропия типа «конус легких осей». Магнитная анизотропия массивных и тонкопленочных образцов MnSb в зависимости от условий

приготовления образцов, их состава и структуры изучена в работах [3–6]. Было установлено, что знаки констант K_1 и K_2 и перераспределение их вкладов в эффективную константу приводит к спин-переориентационным переходам (изменениям типа магнитной анизотропии), вызванным изменением стехиометрии [3], температуры [4, 5], толщины для тонкопленочных образцов [6]. При изменении стехиометрии изменение магнитной анизотропии и температуры спин-переориентационного перехода T_{SR} обусловлено изменением постоянной решетки и величины взаимодействия между соседними атомами Mn [6, 7].

В настоящей работе для исследования магнитной анизотропии в MnSb использовалась направленно закристаллизованная эвтектическая композиция InSb-MnSb со строго ориентированными игольчатыми включениями MnSb [8]. В работе [9] был выполнен анализ полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ в подобных образцах. По кривым $M(H)$ были определены величина поля магнитной анизотропии H_A и направление оси легкого

намагничивания. Было установлено, что величина эффективной константы магнитной анизотропии K прямо пропорциональна намагниченности насыщения $(M_S)^n$ с показателем степени $n = 3.2 \pm 0.4$ в соответствии с теориями, развитыми в работах Акулова, Зинера и Калленов. Значение n соответствует случаю, когда в величину K вносят сопоставимый вклад обе константы первого K_1 и второго K_2 порядков, что подтверждается результатами исследования ферромагнитного резонанса [9].

Настоящая работа посвящена следующему этапу исследования магнитной анизотропии в MnSb — разделению вкладов K_1 и K_2 в эффективную константу магнитной анизотропии, определению температурных зависимостей $K_1(T)$ и $K_2(T)$ и типа магнитной анизотропии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эвтектическую композицию InSb-MnSb вырабатывали методом Бриджмена, с параметрами процесса синтеза, описанными в работе [8]. Предполагалось, что наличие внешней матрицы InSb будет препятствовать образованию структурных дефектов в игольчатых включениях MnSb, которые ухудшают кристалличность этого соединения при использовании простых расплавных методов синтеза [10–12]. В качестве шихты использовали порошок, получаемый из предварительно сплавленной исходной смеси монокристаллического высокочистого InSb (93.5 мол.%) и MnSb (6.5 мол.%). Образцы имели характерные размеры $1 \times 1 \times 0.3$ мм³.

Методом рентгенофазового анализа (GBC EMMA, Cu K_α) подтверждено наличие двух фаз: InSb и MnSb с ориентированием вдоль оси роста по направлениям $[110]$ и $[001]$, соответственно, и установлено, что эвтектическая композиция состоит из монокристаллической матрицы InSb и включений MnSb с общим интерфейсом (100) InSb// (1010) MnSb, который соответствует минимуму энергии границы раздела фаз [13].

С помощью сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM-6610-LV) установлено, что

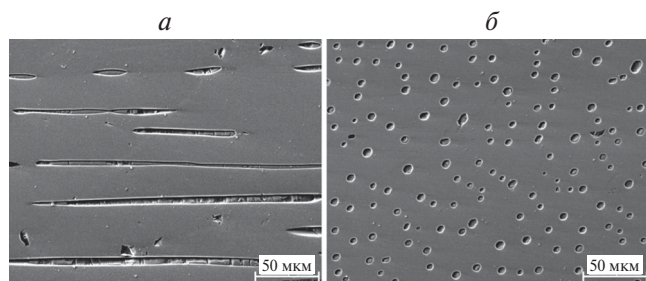


Рис. 1. Изображения игольчатых монокристаллических включений MnSb в матрице InSb вдоль (а) и поперек (б) оси роста MnSb $[001]$, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

такие включения MnSb имеют игольчатую форму и направлены либо вдоль, либо перпендикулярно оси роста (рис. 1а и 1б). Включения MnSb имеют длину до 1 мм и диаметр от 1 до 5 мкм (рис. 1).

Включения MnSb исследовались методом рамановского рассеяния света на установке OmegaScore (AIST NT, 785 нм, ≤ 5 мВт, 0.8 см⁻¹, время экспозиции 60 с) при комнатной температуре. Спектры были получены при пятне фокусировки много меньше диаметра включения и представлены линиями: 110, 121, 132, 138, 143, 145 и 148 см⁻¹. Принадлежность включений монокристаллическому MnSb была подтверждена рамановским спектром для референсного кристаллического образца MnSb и соответствовала результатам моделирования и экспериментального обнаружения раман-активных фононных мод кристаллов и пленок MnSb [14–16].

Полевые зависимости намагниченности $M(H)$ были измерены с помощью СКВИД-магнитометра (S600X, Cryogenic Ltd.) (рис. 2) в магнитных полях до 50 кЭ в температурном интервале $T = 5 - 350$ К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены высокополевые участки зависимостей $M(H)$ образца InSb-MnSb при различных температурах. Вид кривых $M(H)$ во всем исследованном интервале магнитных полей $H = 0 - 50$ кЭ и их подробное обсуждение приведены в работе [9]. В настоящей работе предпринята попытка аппроксимации зависимостей $M(H)$ в рамках закона асимптотического насыщения, справедливого в достаточно сильном магнитном поле [17]. В рамках этого приближения с учетом сопоставимых вкладов констант магнитной анизотропии первого K_1 и второго K_2 порядков в эффективную константу и учетом разброса

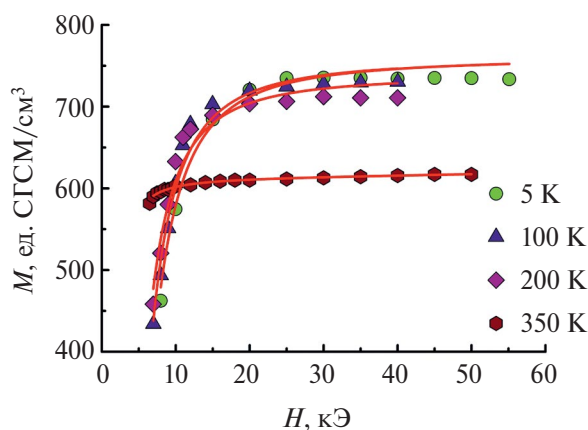


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности M , измеренные при указанных температурах. Сплошные линии — аппроксимации, описанные в тексте.

направлений осей легкого намагничивания выражение для $M(H)$ принимает вид:

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{4K_1^2}{15M_s^2 H^2} - \frac{64K_1 K_2}{105M_s^2 H^2} - \frac{128K_2^2}{315M_s^2 H^2} \right) + \chi H, \quad (1)$$

где M_s — намагниченность насыщения, слагаемое χH обусловлено увеличением спонтанной намагниченности с ростом H (парапроцесс). Аппроксимация кривых $M(H)$ выражением (1) позволила определить значения K_1 и K_2 для каждой из температур $T = 5, 100, 200$ и 350 К (рис. 3). Во всем исследованном интервале температур $T = 5 - 350$ К знаки констант $K_1 < 0$, $K_2 > 0$. Знаки констант и их абсолютные величины совпадают с теми, что были определены в работе [9] из анализа ориентационной зависимости спектров ферромагнитного резонанса. Отрицательному значению $K_1 < 0$ может соответствовать два случая. Если $K_1 + 2K_2 < 0$, то имеет место анизотропия типа «легкая плоскость». Если $K_1 + 2K_2 > 0$, то имеет место анизотропия типа «конус легких осей». В нашем случае во всем исследованном интервале температур $T = 5 - 350$ К имеет место первый вариант, что отличает рассматриваемые в настоящей работе образцы от тех, что были исследованы, например, в работе [4], где реализовался второй вариант.

На рис. 3 представлены температурные зависимости констант магнитной анизотропии первого K_1 и второго K_2 порядков. Наблюдается рост абсолютного значения обеих констант с понижением

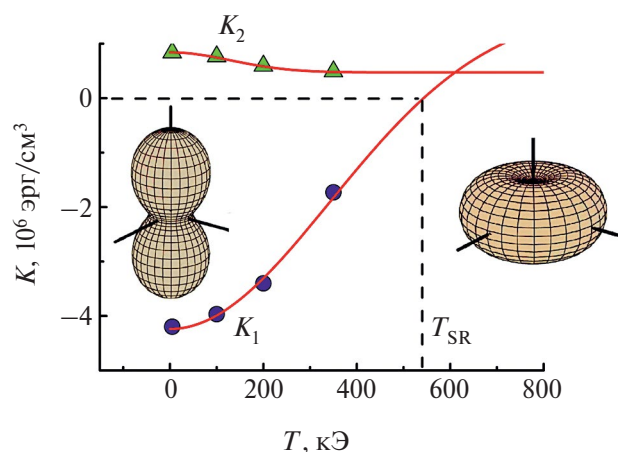


Рис. 3. Температурные зависимости констант магнитной анизотропии первого K_1 и второго K_2 порядков. Сплошные линии — аппроксимации, описанные в тексте. Вертикальной штриховой линией отмечена температура спонтанного спин-переориентационного перехода T_{SR} . На вставках показаны схематические изображения эллипсоидов магнитной анизотропии, соответствующих анизотропии типа «легкая ось» (справа) и «легкая плоскость» (слева).

температуры. Температурные зависимости $K_1(T)$ и $K_2(T)$ были аппроксимированы модифицированной формулой Брюхатова—Киренского [18]:

$$K_i = a_i \exp(-b_i T^2) + c_i, \quad (2)$$

где значение $i = 1$ соответствует K_1 , а значение $i = 2$ соответствует K_2 . Феноменологические константы a , b и c имеют следующий смысл. Константа b определяет скорость изменения величин K_1 и K_2 с изменением температуры. Из аппроксимации $b_1 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-2}$, $b_2 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2}$. Полученные значения означают, что абсолютное значение K_1 быстрее уменьшается с ростом температуры, чем K_2 , что видно из рис. 3. Вариации температуры приводят к перераспределению вкладов обеих констант в эффективную константу и, как следствие, к спин-переориентационному переходу. Сумма $a + c$ определяет значения констант МА K_{0i} при $T \rightarrow 0$: $K_{01} = a_1 + b_1 = -4.3 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$, $K_{02} = a_2 + b_2 = 0.8 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$. Величина c определяет значения констант магнитной анизотропии $K_{\infty i}$ при $T \rightarrow \infty$. Здесь оговоримся, что на самом деле речь идет о константе магнитной анизотропии вблизи температуры Кюри, когда при переходе в парамагнитное состояние, анизотропия магнитных свойств исчезает. Из аппроксимации $c_1 = K_{\infty 1} = 0.9 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$, $c_2 = K_{\infty 2} = 0.4 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$. Экстраполяция зависимости $K_1(T)$ в область высоких температур с использованием параметров a_1 , b_1 и c_1 обнаруживает, что при температуре $T_{SR} = 570$ К константа K_1 меняет знак с отрицательного на положительный. Это означает, что при этой температуре происходит спин-переориентационный переход, сопровождающийся поворотом оси легкого намагничивания и сменой типа магнитной анизотропии. При $T > T_{SR}$ имеет место тип анизотропии «легкая ось», при $T < T_{SR}$ имеет место тип анизотропии «легкая плоскость», т.к. $K_1 + 2K_2 < 0$. На вставках рис. 3 показаны схематические изображения эллипсоидов магнитной анизотропии каждого типа. В нашем случае значение $T_{SR} = 570$ К оказалось несколько выше значений $T_{SR} = 520$ К [4, 5] и $T_{SR} = 540$ К [6], известных для массивных образцов MnSb, направленно закристаллизованных эвтектических композиций MnSb/Sb и тонкопленочных образцов MnSb/MnSi, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены зависимости намагниченности игольчатых монокристаллических включений MnSb в матрице InSb от напряженности магнитного поля $M(H)$. Аппроксимации зависимостей $M(H)$ в достаточно сильных магнитных полях в рамках закона асимптотического насыщения, позволила определить константы магнитной анизотропии первого K_1 и второго K_2 порядков. Во всем исследованном интервале температур $T = 5 - 350$ К знаки констант $K_1 < 0$, $K_2 > 0$. Установлены температурные

зависимости $K_1(T)$ и $K_2(T)$. Выполнена их аппроксимация модифицированной формулой Брюхатова–Киренского. Экстраполяция зависимости $K_1(T)$ в область высоких температур позволила предсказать температуру спин-переориентационного перехода $T_{SR} = 570$ К. Поворот оси легкого намагничивания сопровождается изменением типа магнитной анизотропии. Высоким температурам $T > 570$ К соответствует анизотропия типа «легкая ось». Низким температурам $T < 570$ К соответствует анизотропия типа «легкая плоскость».

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках тем государственного задания № FFSG-2024-0009 и № 0851-2020-0035, а также Российского научного фонда (проект № 21-12-00254) и программы «Приоритет-2030» (проект № 075-15-2021-1213).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wibowo N.A., Irawan C.F., Setiawan A. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1153. Art. No. 012054.
2. Cooley J.A., Horton M.K., Levin E.E. et al. // Chem. Mater. 2020. V. 32. No. 3. P. 1243.
3. Okita T., Makino Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1968. V. 25. No. 1. P. 120.
4. Markandeyulu G., Rama Rao K.V.S. // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 67. No. 2. P. 215.
5. Pan Y., Sun G. // Scripta Mater. 1999. V. 41. No. 8. P. 803.
6. Ashizawa Y., Saito S., Takahashi M. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. No. 10. P. 803.
7. Liang D., Yang Y.B., Yang W.Y. et al. // J. Alloys Compounds. 2021. V. 856. No. 5. Art. No. 158184.
8. Новоторцев В.М., Кочура А.В., Маренкин С.Ф. и др. // Журн. неорг. хим. 2011. Т. 56. № 12. С. 2038; Novotortsev V.M., Kochura A.V., Marenkin S.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. No. 12. P. 1951.
9. Дмитриев А.И., Кочура А.В., Маренкин С.Ф. и др. // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. № 10. С. 46; Dmitriev A.I., Kochura A.V., Marenkin S.F. et al. // Tech. Phys. Lett. 2021. V. 47. No. 7. P. 490.
10. Chen T., Charlan G.B., Keezer R.C. // J. Cryst. Growth. 1977. V. 37. No. 7. P. 29.
11. Maskery I., Burrows C.W., Walker M. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 2016. V. 34. No. 4. Art. No. 041219.
12. Oveshnikov L.N., Granovsky A.B., Davydov A.B. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 563. No. 1. Art. No. 169873.
13. Umehara Y., Koda S. // Metallogr. 1974. V. 7. No. 4. P. 313.
14. Chong X. Yu., Jiang Y.H., Zhou R., Feng J. // Sci. Reports. 2016. V. 6. Art. No. 21821.
15. Romcevic M., Gilic M., Kilanski L. et al. // J. Raman Spectrosc. 2018. V. 49. No. 10. P. 1678.
16. Мамедов И.Х., Араслы Д.Г., Рагимов Р.Н., Халилова А.А. // ФТП. 2020. Т. 54. № 4. С. 341; Mammadov I.Kh., Arasly D.H., Rahimov R.N., Khalilova A.A. // Semiconductors. V. 54. No. 4. P. 412.
17. Chikazumi S. Physics of magnetism. New York: Wiley, 1964. 554 p.
18. Брюхатов Н.Л., Киренский Л.В. // ЖЭТФ. 1938. Т. 6. № 2. С. 198; Brukhatov N.L., Kirensky L.V. // Phys. Zeit. der Sowjetunion. 1937. V. 12. No. 5. P. 602.

Temperature dependences of the magnetic anisotropy constants of single-crystal inclusions MnSb in an InSb matrix

A. I. Dmitriev^{1, *}, A. V. Kochura^{2,5}, A. P. Kuzmenko², Zaw Htet Aung²,
V. V. Rodionov², S. F. Marenkin^{3,4}, B. A. Aronzon⁵

¹Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Science, Chernogolovka, 142432 Russia

²Southwest State University, Kursk, 305040 Russia

³Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

⁴National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 119049 Russia

⁵Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Science, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: aid@icp.ac.ru

The contributions of the first order K_1 and second order K_2 magnetic anisotropy constants to the effective constant are separated. Their competition determines the type of magnetic anisotropy «easy plane». Extrapolation of the dependences $K_1(T)$ and $K_2(T)$ to the region of high temperatures made it possible to predict the temperature $T_{SR} = 570$ K, which corresponds to the spin-reorientation transition, at which the easy-axis magnetic anisotropy is formed.

Keywords: manganese antimonide, temperature and field dependences of magnetization, magnetic anisotropy.