# ПАРАМАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СПЛАВОВ Ві-Мп В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

С. А. Упоров<sup>а</sup><sup>\*</sup>, Н. С. Упорова<sup>a</sup>, В. Е. Сидоров<sup>a</sup>, А. Микула<sup>b\*\*</sup>, П. Терзиев<sup>b\*\*</sup>

<sup>а</sup> Уральский государственный педагогический университет 620017, Екатеринбург, Россия

> <sup>b</sup> University of Vienna 1010, Vienna, Austria

Поступила в редакцию 15 февраля 2009 г.

Экспериментально исследована (методом Фарадея) магнитная восприимчивость сплавов  ${\rm Bi}_{100-x}{\rm Mn}_x$ (x=5,7.5,10,12.5,15,17.5,20,25) в интервале температур T=300-1200 К и магнитных полей B=0.6-1.3 Тл. Для расчета электронных характеристик сплавов  ${\rm Bi-Mn}$  экспериментальные результаты были аппроксимированы обобщенным законом Кюри – Вейсса. Из расчетов параметров электронной структуры обнаружено, что марганец в расплаве существует в состоянии иона с эффективным магнитным моментом  $\mu_{eff} \approx 5\mu_B$ , все сплавы  ${\rm Bi-Mn}$  имеют отрицательные парамагнитные температуры, указывающие на антиферромагнитный характер обмена между атомами переходного 3d-элемента, плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми  $n(E_F)$  малы и, следовательно, уровень Ферми лежит вне d-полосы марганца и его положение определяется sp-зоной висмута.

PACS: 75.30.Cr

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Сплавы нормальных металлов с переходными антиферромагнитными 3*d*-металлами (Mn и Cr), так называемые гейслеровы сплавы [1, 2], вызывают повышенный интерес как с практической, так и с научной точек зрения. В указанных объектах наблюдается, как правило, ферромагнитное упорядочение с точками Кюри выше 300 К даже при малых концентрациях (1–2 ат. %) переходного элемента; при этом переход в парамагнитное состояние зачастую носит характер фазовых превращений первого рода.

Сплавы Bi-Mn в последнее время находятся под пристальным вниманием исследователей благодаря широкому спектру неординарных свойств. Эти сплавы проявляют сильные ферромагнитные свойства и используются в качестве материалов для постоянных магнитов с магнитной энергией до 6.1 МГс·Э [3,4]; в работе [5] авторами было достигнуто значение 7.7 МГс·Э для соединения BiMn при комнатной температуре. Рассматриваемые объекты

обладают большой коэрцитивной силой (до 31 кЭ), которая при низких температурах [6] может достигать значений 140 кЭ. Однако остаточная индукция получаемых из сплава Bi-Mn постоянных магнитов в два-три раза ниже, чем, например, магнитов, изготовленных из сплава Alnico. Тем не менее их главным преимуществом является большая устойчивость относительно размагничивающих факторов. В то же время данные сплавы относят к классу полуметаллических ферромагнетиков, являющихся идеальными материалами для нового направления современной радиоэлектроники — спинотроники [7], рассматривающей возможность управления спинами отдельных частиц. Данные объекты находят также применение в магнитооптических устройствах, магнитооптических дисках (MD disc) [8] и голографии благодаря аномально сильному эффекту Керра [9, 10]. Как сообщается в работе [11], большой эффект магнитооптического вращения обусловлен высоким электросопротивлением сплавов Bi-Mn. Такой набор уникальных свойств сплавов Bi-Mn связан с необычной и достаточно сложной электронной структурой объектов, детали которой остаются до

<sup>\*</sup>E-mail: segga@bk.ru

<sup>\*\*</sup> A. Mikula, P. Terzieff

сих пор недостаточно изученными. Поэтому цель настоящей работы — исследование магнитной восприимчивости сплавов Bi–Mn и расчет параметров их электронной структуры при высоких температурах.

#### 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы для исследований магнитной восприимчивости были получены из висмута (99.995 %) и электролитического марганца (99.85 %) путем переплава в закрытых тиглях из оксида кремния при температуре 800 °C в течение 100 ч.

Методом Фарадея исследуются магнитная восприимчивость сплавов  ${\rm Bi}_{100-x}{\rm Mn}_x$  (x = 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20, 25) в интервале температур (T = 300-1200 °C) и магнитных полей *B* = 0.6–1.3 Тл. Измерения выполнены на установке, подробно описанной в работах [12,13]. Все опыты проводили в тиглях из оксида бериллия. Рабочую ячейку предварительно вакуумировали до остаточного давления  $10^{-2}$  Па, а затем заполняли высокочистым гелием марки А (99.995 об. %) до давления  $1.2 \cdot 10^5$  Па. Политермы  $\chi(T)$  получены в ходе нагрева и последующего охлаждения с шагом 5-10°С и изотермическими выдержками 3-5 мин при каждой температуре. Точность в определении абсолютных значений магнитной восприимчивости была не хуже 3%.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспериментальное исследование сплавов Bi–Mn было начато с изучения восприимчивости чистых металлов, входящих в состав данной системы. Температурная зависимость магнитной восприимчивости марганца представлена на рис. 1 в сопоставлении с литературными данными [14, 15].

Марганец является сложным неколлинеарным многоподрешеточным антифферомагнетиком с точкой Нееля  $T_N = -173 \,^{\circ}\text{C}[16]$ , выше которой он переходит в парамагнитное состояние. Следует отметить, что в различных соединениях и сплавах марганец может проявлять валентности от 0 до +7, наиболее устойчивые из них +2, +4, +6 и +7 [17]. До температуры 727 °С реализуется  $\alpha$ -фаза, характеризуемая сложной ОЦК-решеткой с 58-ю атомами в элементарной ячейке. В интервале 727–1100 °С существует  $\beta$ -фаза также с ОЦК-структурой с 20-ю атомами в ячейке. В узком интервале температур 1100–1138 °С возникает  $\gamma$ -марганец — тетрагональная структура с четырьмя атомами в ячейке. При



Рис. 1. Магнитная восприимчивость марганца: о, \* [14];  $\blacktriangle$  [15]; • — наши данные, нагрев. Температура плавления  $T_m \approx 1245$  °С (показана стрелкой)

T > 1138 °C и до температуры плавления существует простая модификация ОЦК  $\delta$ -марганца, имеющего два атома в элементарной ячейке.

Зависимость магнитной восприимчивости от температуры в а-фазе марганца практически следует закону Кюри-Вейсса. В этой фазе усредненное значение магнитного момента марганца находится на уровне примерно  $0.5 \mu_B$  [16]. Выше температуры  $727 \,^{\circ}\text{C}$  в  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -фазах и в жидком состоянии наблюдается аномальный ход температурной зависимости магнитной восприимчивости — значения  $\chi$  увеличиваются с ростом температуры. По поводу высокотемпературных фаз марганца в литературе нет единого мнения. Значение магнитного момента для у-Mn составляет около  $2.4\mu_B$  [16], однако в работе [14] указывается на отсутствие локализованного момента в данной фазе, а для  $\delta$ -Мп отмечается наличие магнитного момента примерно  $2.5\mu_B$ . В этой же работе [14] сообщается о сложностях описания магнетизма в низкотемпературных фазах β- и α-Mn из-за неординарного строения ковалентно-металлических ОЦК-решеток с плотной упаковкой. Причиной, по которой не реализуется обычная ОЦК-структура, является слишком малое для ее стабилизации значение локализованного спина.

Необычный характер политермы  $\chi(T)$  был обнаружен для марганца в жидком состоянии: при плавлении магнитная восприимчивость не меняется, а в жидком состоянии эта величина продолжает расти с увеличением температуры. Данный факт может быть объяснен тем, что после плавления образуется плотноупакованная структура ближнего порядка (координационное число 11) [18], в которой марганец по-прежнему является парамагнетиком Паули с по-



Рис. 2. Магнитная восприимчивость висмута:  $\triangle -$ [19]; • и  $\circ -$  наши данные, соответственно нагрев и охлаждение (стрелка соответствует  $T_m \approx 271 \,^{\circ}\text{C}$ )

ложительным температурным коэффициентом восприимчивости. Проведенные исследования чистого марганца подтверждают факт сложного электронного строения этого металла в твердом состоянии, однако вопрос об электронной структуре жидкой фазы требует дополнительного изучения.

Основным компонентом исследуемых нами сплавов Bi–Mn является висмут, поэтому подробно была изучена температурная зависимость его магнитной восприимчивости (рис. 2).

В твердом состоянии висмут обладает сильным диамагнетизмом, абсолютные значения восприимчивости ( $\chi \approx -1.2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$  при 20 °C) велики по сравнению с восприимчивостью классических диамагнетиков. Обнаружена сильная температурная зависимость восприимчивости в твердом состоянии: ее значения в интервале от 20 °C до температуры плавления  $T_m = 271$  °C изменяются на 30 %. При  $T = T_m$ магнитная восприимчивость скачкообразно изменяется по величине практически на два порядка и значения  $\chi$  достигают уровня  $-2.5 \cdot 10^{-8}$  см<sup>3</sup>/г. При дальнейшем нагреве в жидком состоянии восприимчивость висмута практически не зависит от температуры. В ходе нагрева и последующего охлаждения на политерме  $\chi(T)$  гистерезиса не обнаружено, однако установлен эффект переохлаждения на 50°С при кристаллизации металла, что является характерным для образцов высокой степени чистоты.

Висмут часто называют полуметаллом, так как, с точки зрения электронных свойств, он занимает промежуточное положение между металлом и полупроводником. Кристаллическая решетка висмута не типична для подавляющего числа металлов. Аномально высокий диамагнетизм висмута обусловлен, в первую очередь, вкладом Ландау, а выражение для магнитной восприимчивости связанных электронов в приближении эффективной массы имеет вид [2]

$$\chi_L = -\frac{4m\mu_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} n^{1/3} \frac{m}{m^*},\tag{1}$$

где *m* и *m*<sup>\*</sup> — соответственно масса и эффективная масса электрона, *h* — постоянная Планка, *n* — плотность электронного газа.

Большая диамагнитная восприимчивость висмута возможна только при малых эффективных массах, а это означает, что поверхность Ферми лежит в тех областях пространства квазиимпульсов, где изоэнергетические поверхности имеют большую кривизну [2, 20]. Эффективная масса электрона составляет (0.1-0.01)m, а вклад в восприимчивость вносят не только электроны на поверхности Ферми, но и электроны внутренних слоев, включая валентную зону [21]. В жидком состоянии висмут теряет полуметаллические свойства и проявляет признаки типичного металла: магнитная восприимчивость висмута в жидком состоянии имеет отрицательные значения, малую абсолютную величину и практически не зависит от температуры, что характерно для классических диамагнетиков.

Исследования магнитной восприимчивости чистого висмута подтвердили результаты, ранее полученные другими авторами, однако нам удалось расширить температурный интервал исследования и получить данные в области более высоких температур до 1200 °C.

Магнитная восприимчивость сплавов Bi-Mn экспериментально исследована в интервале температур T = 300-1200 °C и магнитных полей B = 0.6-1.3 Тл (рис. 3). Для всех изученных сплавов установлено, что образцы проявляют ферромагнитное поведение при комнатной температуре.

В твердом состоянии выше точки Кюри наблюдается сильная, практически линейная зависимость магнитной восприимчивости от температуры. Изломы на политермах  $\chi(T)$  мы связываем с плавлением образцов. В области жидкого состояния вплоть до температур 1200 °С значения  $\chi$  уменьшаются, следуя закону Кюри-Вейсса. Гистерезис для всех образцов обнаружен не был. Исключение составляют образцы с x = 5 (рис. 4) и x = 25 (см. рис. 3) — для них было установлено сильное переохлаждение при кристаллизации расплава, однако в жидком состоянии гистерезис и для этих сплавов также не обнаружен.

Исследования показали, что магнитная восприимчивость не зависит от величины приложенно-



Рис. 3. Магнитная восприимчивость сплавов  $Bi_{100-x}Mn_x$  при x = 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20, 25 (кривые снизу вверх); темные символы — нагрев, светлые — охлаждение



Рис. 4. Магнитная восприимчивость сплава  ${\rm Bi}_{100-x}{\rm Mn}_x$  при x = 5: \* — данные работы [19]; •, • и  $\triangle$  — наши данные, соответственно нагрев, охлаждение и повторное охлаждение

го магнитного поля для всех изученных составов Bi-Mn.

Для образца Bi<sub>95</sub>Mn<sub>5</sub> (рис. 4) обнаружено, что при стандартной скорости нагрева 3 °C/мин и изотермических выдержках 3–5 мин при каждой температуре сплав теряет ферромагнитные свойства не в твердом состоянии и не сразу же после плавления, а только при перегреве расплава примерно на 50 °C. Проявление ферромагнитных свойств в жидком состоянии у данного сплава можно объяснить крайне медленным растворением в висмуте ферромагнитных частиц интерметаллида BiMn. Подобное поведение расплава ранее наблюдалось авторами работы [22] на сплавах Au–Co. Перегрев расплава Bi<sub>95</sub>Mn<sub>5</sub> до температуры 1200 °C приводит к тому,

8 ЖЭТФ, вып. 2 (8)



Рис. 5. Зависимость магнитной восприимчивости сплавов Bi-Mn от содержания марганца: 1 - 600 °C; 2 - 800 °C; 3 - 1000 °C; 4 - 1200 °C. Нанесенная на графике относительная погрешность составляет 3%

что при охлаждении температура перехода в ферромагнитное состояние смещается на 100 °С ниже, чем при нагреве; при этом в жидком состоянии гистерезис магнитной восприимчивости не обнаружен. Излом на кривых охлаждения  $\chi(T)$  (рис. 3, 4) мы связываем с началом кристаллизации и выпадением частиц интерметаллида BiMn. Полученная зависимость магнитной восприимчивости от температуры для сплава Bi<sub>95</sub>Mn<sub>5</sub> находится в хорошем согласии с данными работы [19].

Построенные концентрационные зависимости магнитной восприимчивости для сплавов Bi-Mn при различных температурах представлены на рис. 5. Установлено, что значения  $\chi$  практически линейно зависят от концентрации марганца в изученных сплавах.

Из экспериментальных данных рассчитаны параметры электронной структуры сплавов Bi-Mn. Для этого температурные зависимости магнитной восприимчивости были аппроксимированы обобщенным законом Кюри-Вейсса

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}, \qquad (2)$$

где C — постоянная Кюри,  $\Theta$  — парамагнитная температура Кюри и  $\chi_0$  — вклад, не зависящий от температуры.

Плотность состояний на уровне Ферми определялась из следующего уравнения, описывающего парамагнетизм Паули коллективизированных электронов в предположении о вырожденном ферми-газе:

$$\chi_0 \approx 2N_A M^{-1} \mu_B n(E_F)\xi,\tag{3}$$

где  $N_A$  — число Авогадро, M — молярная масса,  $n(E_F)$  — плотность электронных состояний на

	x	$\chi_0, \ 10^{-8} \ { m cm}^3/{ m r}$	$n(E_F),$ $\mathbf{\mathfrak{s}}\mathbf{B}^{-1}$	$\Theta, K$	C, 10 <sup>-5</sup> см <sup>3</sup> ·К/г	$rac{\mu_{eff}}{\mu_B}$
	5	0.5	0.021	-30	73.56	4.87
	7.5	2.0	0.081	-70	111.10	4.84
	10	3.5	0.139	-85	159.95	4.98
	12.5	5.0	0.195	-90	206.47	5.01
	15	6.0	0.229	-90	255.93	5.04
	17.5	7.0	0.262	-90	300.08	5.00
	20	8.0	0.293	-90	344.78	4.96
	25	9.0	0.315	-90	399.32	4.67

Таблица. Параметры электронной структуры сплавов  ${\operatorname{Bi}}_{100-x}{\operatorname{Mn}}_x$ 

уровне Ферми,  $\xi$  — фактор обменного усиления (для 3*d*-металлов обычно  $\xi = 2-3$  [2, 20, 23]).

Нами проведена оценка эффективного магнитного момента. Расчет проводился только для жидкого состояния. Висмут в жидком состоянии является крайне слабым диамагнетиком ( $\chi \sim 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{r}$ ), поэтому эффективный магнитный момент рассчитывался только на атом марганца по следующей формуле:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B C (\alpha M_1 + \beta M_2)}{\alpha N_A (\mu_B)^2}}, \qquad (4)$$

где  $M_1$  ( $M_2$ ) и  $\alpha$  ( $\beta$ ) — соответственно молярные массы и атомные доли марганца (висмута) в сплаве.

В таблице представлены рассчитанные из экспериментальных данных параметры электронной структуры сплавов Bi-Mn. Полученные значения температурно-независимого вклада  $\chi_0$  в магнитную восприимчивость имеют крайне малую величину и монотонно увеличиваются с ростом концентрации марганца, что дает основания полагать, что вклад электронов проводимости в магнитную восприимчивость исследованных сплавов крайне незначителен. Значения  $n(E_F)$  монотонно растут с увеличением x, однако имеют крайне малую величину. Данный факт, скорее всего, указывает на то, что уровень Ферми лежит вне d-полосы марганца и его положение определяется sp-зоной висмута.

Рассчитанные парамагнитные температуры для всех сплавов Bi–Mn имеют отрицательные значения, указывающие на антиферромагнитный характер обмена между атомами переходного 3*d*-элемента. С





Рис. 6. Зависимость эффективного магнитного момента, приходящегося на атом марганца, от его концентрации в сплавах Bi-Mn: △ — данные работы [19]; • — наши данные. Нанесенная на графике относительная погрешность составляет 1.5 %

увеличением концентрации марганца значения  $\Theta$ монотонно уменьшаются до -90 K и, начиная с x = 12.5, практически не зависят от содержания 3d-металла. Нужно отметить, что рассчитанные значения парамагнитной температуры имеют высокие численные значения для сплавов с x > 12.5. Скорее всего происходит существенное перекрытие электронных оболочек атомов марганца с преобладанием антиферромагнитного обменного взаимодействия.

Значения постоянной Кюри *С* практически линейно возрастают с увеличением концентрации марганца в исследуемых сплавах.

Рассчитанные значения эффективного магнитного момента, приходящегося на атом марганца, проиллюстрированы на рис. 6. Полученные нами значения вполне удовлетворительно коррелируют с результатом работы [19], однако наши значения несколько ниже. Этот факт, скорее всего, связан с различными способами обработки экспериментальных данных. В работе [19] для аппроксимации использовался простой закон Кюри, а в данной работе — обобщенный закон Кюри-Вейсса. В пределах погрешности аппроксимации (1.5%) можно считать, что значения эффективного магнитного момента практически не зависят от концентрации 3d-элемента вплоть до x = 20. При x > 20 установлено уменьшение магнитного момента на величину, значительно превышающую погрешность. Известно, что для интерметаллического соединения BiMn полученное значение магнитного момента на атом марганца равно  $3.6 \mu_B$ . Соответственно нужно полагать, что, начиная с какой-то концентрации, должно происходить уменьшение значений магнитного момента и монотонное стремление к величине, характерной для BiMn.

Рассчитанные значения эффективного магнитного момента на атом Mn для сплавов с содержанием 3d-элемента до x = 20 близки к значениям для ионов Mn<sup>3+</sup> (3d<sup>4</sup>) или Mn<sup>1+</sup> (3d<sup>6</sup>) [2, 19, 24]:  $\mu_{eff} \approx 5 \mu_B$ ; при этом в данных сплавах первая конфигурация иона считается более вероятной.

Сам факт уменьшения магнитного момента с ростом концентрации 3d-металла, можно объяснить из следующих соображений: при малых порциях переходного элемента в висмутовой матрице атомы марганца находятся на значительном расстоянии друг от друга, соответственно вероятность прямого обменного d-d-взаимодействия между ними мала. При увеличении концентрации марганца в сплаве расстояния между примесными атомами уменьшаются и вероятность прямого d-d-обмена становится высока; при этом спины взаимодействующих атомов ориентируются антипараллельно. Таким образом, можно полагать, что эффективный магнитный момент, приходящийся на атом марганца, уменьшается с увеличением его концентрации в сплаве.

### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что зависимости магнитной восприимчивости от температуры для всех изученных сплавов Bi–Mn в жидком состоянии следуют закону Кюри–Вейсса. Значения  $\chi$  практически линейно возрастают с увеличением концентрации марганца. Для образца Bi<sub>95</sub>Mn<sub>5</sub> обнаружено длительное растворение ферромагнитных частиц в расплаве: образец теряет ферромагнитные свойства не в твердом состоянии и не сразу после плавления, а только при перегреве расплава примерно на 50 °C.

Из проведенных расчетов параметров электронной структуры в предположении о вырожденном ферми-газе следует, что атомы марганца в висмутовой матрице находятся в состоянии иона со значением эффективного магнитного момента, близким к теоретическому. Можно утверждать, что атомы переходного 3*d*-элемента образуют с висмутовой матрицей связи металлического типа. Низкая плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми,  $n(E_F)$ , свидетельствует о том, что *d*-уровень марганца лежит достаточно далеко от энергии Ферми сплавов.

# ЛИТЕРАТУРА

- 1. Fr. Heusler, Angewandte Chemie 17, 260 (1904).
- **2**. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).

- S. Arai and M. Nagakura, in *Memoirs of the Institute* of Sciences and Technology, Vol. 14, Meiji University (1975), p. 7-1.
- 4. Я. И. Френкель, Я. Г. Дорфман, УФН 49, 612 (1953).
- J. B. Yang, W. B. Yelon, W. J. James et al., J. Phys.: Condens. Matter 14, 6509 (2002).
- C. Graham, M. Notis, and J. C. Boulbes, IEEE Trans. on Magnetics 8, 351 (1972).
- J.-C. Zheng and J. W. Davenport, Phys. Rev. B 69, 144415 (2004).
- N. Masafumi and O. Mitsuya, Jpn. J. Appl. Phys. B 34, L744 (1995).
- Y. Liu, J. Zhang, G. Jia et al., Phys. Rev. B 70, 184424 (2004).
- 10. Y. Liu, J. Zhang, S. Cao et al., Phys. Rev. B 72, 214410 (2005).
- B. W. Roberts and C. P. Bean, Phys. Rev. 96, 1494 (1954).
- V. E. Sidorov, B. P. Goltyakov, and L. D. Son, in Abstract of IMECO-95, Praha (1995), p. 36.
- С. А. Упоров, Н. С. Фомина, В. Е. Сидоров, Вестник Удмуртского ун-та, Вып. 4, с. 130 (2007).
- 14. С. П. Довгопол, И. А. Заборовская, Обзоры по теплофизическим свойствам, Вып. 2(34), 132 (1982).
- K. Ishida, S. Ohno, and T. Okada, J. Non-Cryst. Sol. 353, 3089 (2007).
- Физические величины, под. ред. И. С. Григорьева, М. З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991), с. 1234.
- 17. Г. Реми, *Курс неорганической химии*, т. 2, Мир, Москва (1966), с. 209.
- П. П. Арсентьев, А. А. Коледов, Металлические расплавы и их свойства, Металлургия, Москва (1976).
- 19. H. Tamaki and S. Takeuchi, J. Phys. Soc. Jpn. 22, 1042 (1967).
- 20. Р. Уайт, Квантовая теория магнетизма, Мир, Москва (1985).
- 21. Л. А. Фальковский, УФН 94, 3 (1968).
- Б. П. Гольтяков, П. С. Попель, В. Я. Прохоренко, В. Е. Сидоров, Расплавы, Вып. 6, 52 (1988).
- **23**. Б. А. Баум, Металлические жидкости, Наука, Москва (1979).
- 24. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968).