

NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 化合物的结构和电磁输运性质于洪飞 张鲁山 吴小会 郭永权<sup>†</sup>

(华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206)

(2010年12月21日收到; 2011年1月19日收到修改稿)

利用非自耗真空电弧熔炼法制备了 NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 化合物样品, 采用 X 射线粉末衍射技术和 Rietveld 全谱拟合分析方法测定了其晶体结构. 结果显示该化合物的空间群为  $I4/mmm$ , 点阵参数为:  $a = 4.120(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.835(0) \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ , Nd 原子占据 2a 晶位, Ni 原子占据 4d 晶位, Ge 原子占据 4e 晶位. NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 化合物呈现顺磁性, 应用居里-外斯定律拟合计算得到居里-外斯常数为 25.8, 居里-外斯温度为 6.24 K. 有效势磁矩为  $3.69\mu_B$ , 这与理论计算 Nd<sup>3+</sup> 的磁矩相符, 表明磁矩主要源于 Nd<sup>3+</sup>. 电阻率变化范围为  $0.3 \Omega \cdot \mu\text{m}^{-1} - 1 \Omega \cdot \mu\text{m}$ , 电阻曲线拟合显示 NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 呈半金属性.

**关键词:** NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, Rietveld 结构精修, 电磁输运

**PACS:** 73.61.At, 75.20.En

## 1. 引言

半个世纪以来, 随着信息领域革命继续向前推进, 通过操纵电子电荷自由度而应用于信息存储的半导体材料和通过操纵电子自旋自由度而应用于信息存储的磁性材料取得了长足的发展. 半导体自旋电子学试图同时操纵半导体中的电子电荷和电子自旋使信息的处理和储存高度集成, 并且有可能通过向半导体中注入自旋极化电流调控载流子的自旋态. 这种新的材料称之为磁半导体.

磁半导体的发展首先应追溯到半个世纪以前 DiVincenzo 等人<sup>[1]</sup> 报道的以 Eu 化合物和 Cd-Cr-M 化合物为主的浓磁半导体. 该类材料中, 由于半导体能带中的电子与磁性离子中的局域态电子之间的交换作用而导致一些性能奇特的物理现象, 如铁磁耦合下带隙红移现象, 因此该材料已被广泛关注. 但由于这类磁半导体的居里温度低、异质结构的制备和加工困难和成本高昂等缺点限制了该类材料的进一步发展<sup>[2]</sup>. Cd-Cr-M 化合物中注入的 Mn 原子间的反铁磁自旋耦合占主导作用而呈顺磁性、反铁磁性或自旋玻璃态行为, 直到上世纪末该材料的居里温度仍未超过 2K<sup>[3]</sup>, 所以该类材料也不适合应用. 80 年代, Ohno 等人开始关注通过低温

子束外延技术 (LT-MBE) 掺杂元素 (主要是 Mn) 到 III-V 族非磁性半导体形成的稀磁半导体, 特别是 (Ga, Mn)As 和 (In, Mn)As 系列化合物<sup>[4-6]</sup>. 几年来 Ohno 等人分别把这两类材料的居里温度提到了 173 K 和 90 K<sup>[6,7]</sup>. 在理论上, Dietl 等人用 Zener 模型计算得到 III-V、II-VI 和 IV 族半导体的居里温度在 Mn 掺杂量和空穴浓度达到一定水平是可接近室温的<sup>[8]</sup>.

与此同时, Dietl 还计算出 Mn 掺杂的 (Ga, Mn)N 居里温度在各化合物中最高, Thaler, Chitta, Jeon 等<sup>[9-11]</sup> 已经制备出居里温度约为 350 K 的 n 型和 p 型 (Ga, Mn)N 磁半导体. 但是该类材料的局域结构信息和磁性本质至今还未被人们所了解.

近年来, Mn 掺杂的磁半导体一直是国际学术界活跃的研究热点之一<sup>[12,13]</sup>. Mn 属于 3d 过渡族磁性金属, 可以通过其自旋调制电子的输运. 除 Mn 之外, 人们也开始尝试研究稀土调制的半导体材料的输运过程. 如, 稀土 Eu 基浓磁半导体等<sup>[1]</sup>.

NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 化合物由于既含有半导体元素, 又含有稀土和 3d 过渡族磁性金属. 因此, 具备磁性原子调控电子输运的条件. 同时, 稀土与 3d 过渡族磁性之间的磁性相互作用可改进磁各向异性, 进而调制电子输运. 该类材料有可能发展成磁半导体材料.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: yqguo100@yahoo.com.cn

Venturini 等人<sup>[14]</sup>系统研究了  $RT_2Ge_2$  ( $R =$  稀土元素;  $T = 3d$  过渡族元素) 家族的晶体结构并测定原子间距,  $NdNi_2Ge_2$  的原子间距:  $d_{Ni-Ge} = 2.371 \text{ \AA}$ ,  $d_{Ni-Ni} = 2.9121 \text{ \AA}$ ,  $d_{Nd-Nd} = 4.1184 \text{ \AA}$ . Bud'ko 等人<sup>[15]</sup>曾测定了  $RT_2Ge_2$  单晶的磁性和电阻率, 发现  $NdNi_2Ge_2$  单晶在 16 K 和 2.6 K 发生了磁转变, 电阻率曲线几乎呈线性变化. 但是未讨论电磁运输的物理机理. 本文应用 Rietveld 方法确定  $NdNi_2Ge_2$  多晶化合物的晶体结构, 并在磁测量和电阻测量的基础上采用磁、电模型解释电磁运输性能.

## 2. 实 验

### 2.1. 合金制备

本实验的合金成分为  $NdNi_2Ge_2$ , 制备合金所需元素单质的纯度高于 99.9%, 按化学式配比 5 g 试样, 使用非自耗真空电弧熔炼炉在高纯氩气保护下反复熔炼 4 次得到成分均匀的合金.

### 2.2. 晶体结构分析

将铸态样品研磨成粉末进行 X 射线衍射. 采用日本理学 X 射线衍射仪, Cu 靶, 扫描范围:  $20^\circ$  到  $80^\circ$ ; 管电压 40 kV, 管电流 200 mA; 步进扫描:  $0.02^\circ/s$ . 用 TREOR 程序指标化, 用 Rietveld 峰形拟合修正的方法进行结构精修.

### 2.3. 电磁性能测量

采用超导量子磁强计 (SQUID) 测量了试样的热磁曲线 ( $M-T$ ) 和磁化曲线 ( $M-H$ ), 其中测量磁化曲线在温度  $T = 5 \text{ K}$  下进行, 测量热磁曲线时外加的磁场强度  $H = 5 \text{ kOe}$  ( $1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$ ); 采用标准四点法测量了试样的电阻曲线 ( $R-T$ ).

## 3. 结果与讨论

### 3.1. X 射线衍射图谱物相分析

应用 ICDD 衍射标准卡片对化合物的衍射图谱进行分析, 结果显示: 样品的主相为  $NdNi_2Ge_2$  相, 并含有少量的  $Ge_3Ni_5$  相. 利用 TREOR 程序对各相进行指标化, 并测定点阵常数. 这些结构参数作为 Rietveld 精修的初始结构参数.

### 3.2. Rietveld 结构精修

Rietveld 衍射峰形拟合修正结构的方法是利用计算机程序将实验测量数据与理论计算值进行逐点比较拟合. 拟合过程中不断调整背底参数、峰形参数、点阵参数、织构参数、结构参数、原子位置和温度因子等参数直到实验值与计算值相符. 采用最小二乘法进行全谱拟合, 使下式中的残差值  $S$  达到最小值:

$$S = \sum_i w_i [y_i(\text{obs.}) - y_i(\text{cal.})]^2, \quad (1)$$

上式中  $w_i$  为权重因子.

我们采用 Voigt 函数作为峰形函数, 有

$$G_{i,k} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\beta_g} \text{Re} \left\{ \Omega \left[ 0, \frac{\beta_c^2}{\beta_g^2 \pi} \right] \right\} \times \text{Re} \left\{ \Omega \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{\beta_g} |2\Theta_i - 2\Theta_k|, \frac{\beta_c^2}{\beta_g^2 \pi} \right] \right\}, \quad (2)$$

式中  $G_{i,k}$  为衍射谱中第  $k$  个衍射峰上第  $i$  点处的强度;  $\beta_c$  和  $\beta_g$  为 Voigt 函数中洛伦兹组分和高斯组分的积分宽度;  $\Omega$  为复合误差函数;  $\text{Re}$  为函数中的实数部分.

图 1 是 Rietveld 精修图谱, 图中竖线代表化合物的 Bragg 峰位, 十字叉号代表实验的测量数据, 实线是计算拟合结果, 最下面的曲线代表两者之间的差值. 精修的可信度因子分别为剩余因子  $R_p = 8.4\%$ , 加权剩余因子  $R_{wp} = 11.3\%$ .

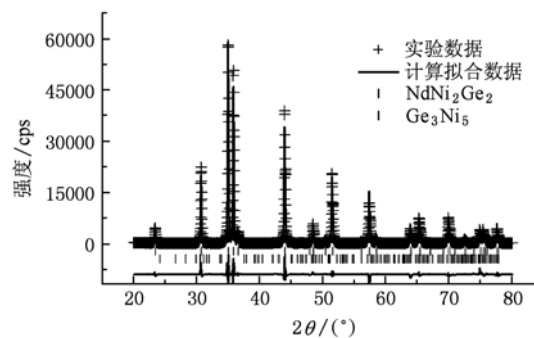


图 1  $NdNi_2Ge_2$  的 Rietveld 精修图谱

根据精修结果, 采用 Diamond 软件绘制的  $NdNi_2Ge_2$  晶体结构, 如图 2.

XRD 精修图谱显示,  $NdNi_2Ge_2$  每个晶胞中有 2 个单胞, 即  $Z = 2$ . Rietveld 精修结果表明, 在一个单胞中, Nd 占据  $2a(0,0,0)$  晶位, Ni 占据  $4d(0,0.5,0.25)$  晶位, Ge 占据  $4e(0,0,0.376(2))$  (括号内代表误差位) 晶位. 表 1 列出了样品具体的 Rietveld

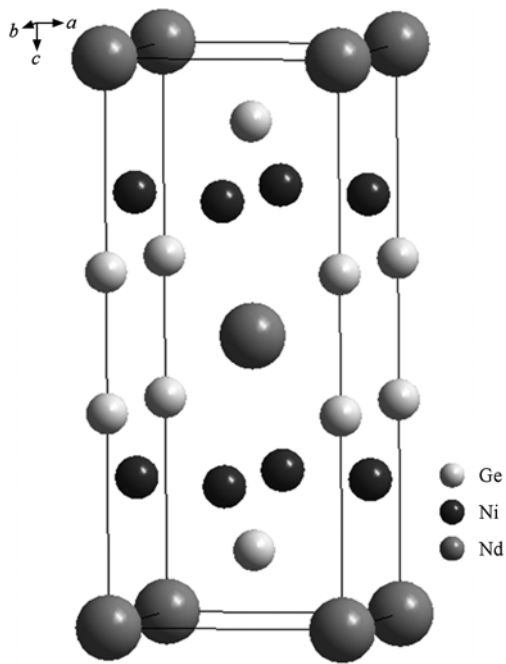


图2 NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 的晶体结构示意图

精修的结构参数、原子占位、*R* 因子等数据。

表1 NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 的 Rietveld 精修结果

NdNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> 的晶体结构参数				
空间群		I4/mmm		
晶格常数/Å		<i>a</i> = 4.120(1)	<i>c</i> = 9.835(0)	
晶胞体积/Å <sup>3</sup>		166.95		
密度/(g/cm <sup>3</sup> )		8.0926		
每个晶胞所含的结构式		2		
因子		<i>R<sub>B</sub></i> = 4.61%	<i>R<sub>F</sub></i> = 4.00%	
原子		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Nd	2a	0	0	0
Ni	4d	0	0.5	0.25
Ge	4e	0	0	0.376(2)

### 3.3. 电磁输运特性

利用超导量子磁强计(SQUID)在外加磁场 *H* = 5 kOe 下的热磁曲线显示该化合物呈顺磁性. 采用居里-外斯定律( $\chi = M/H = C/(T + \theta)$  (*C* 为居里-外斯常数,  $\theta$  为居里-外斯温度))拟合后的曲线如图3所示,从图3可知,低温下的磁化强度仅为 2.3 emu/g,温度升高到室温附近磁化强度趋近于零. 拟合结果还显示居里-外斯常数为 25.8,居里-外斯温度为 6.24 K,有效势磁矩为 3.69 $\mu_B$ . 孤立的 Nd<sup>3+</sup> 离

子的理论磁矩计算用下式计算:

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{J(J+1)}\mu_B. \quad (3)$$

计算得到 Nd<sup>3+</sup> 离子的磁矩为 3.62 $\mu_B$ ,与实验结果符合良好,说明磁矩主要来源于 Nd<sup>3+</sup>,较小的差值可能是由于稀土原子间通过间接相互作用引起的.

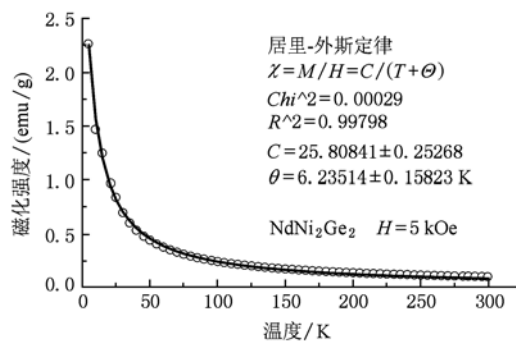


图3 NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 在外加磁场为 5 kOe 下的热磁曲线(1 Oe = 79.5775 A/m)

Ni 原子是过渡族金属,未填满的 3d 电子靠近外层,这时 3d 电子完全裸露于晶体场中,受到外界其他的电子和原子的影响很大,当 Ni 原子与其他原子形成固溶体时,由于周围晶场的作用,将发生“轨道冻结”. 其磁矩主要来源于电子的自旋磁矩. 这时局域电子模型不再适用,需要用巡游电子模型解释<sup>[16]</sup>. 根据该模型,Ni-Ni 原子的距离变化会引起 3d 电子波函数交叠程度的变化,影响体系内的交换作用,从而影响合金的电磁性能. 化合物 NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 较低的顺磁居里-外斯温度对应于较大的 Nd-Nd 原子间的距离,从而只产生非常弱的铁磁对<sup>[17]</sup>. 这与我们计算得到的  $d_{\text{Nd-Nd}} = 4.120(1)$  Å 相一致.

有报道显示,在低温的情况下有两个磁有序转变分别发生在 2.6 K 和 16.0 K,分别为铁磁有序和反铁磁有序<sup>[15]</sup>. 高温处具有  $k = [0, 0, 0.805]$  方向线性调制反铁磁结构,更低的温度 2.2 K 下 Ni 离子是非磁性的而 Nd 离子的磁矩方向平行于 *c* 轴<sup>[18]</sup>. 但我们的实验中未发现磁有序转变.

图4是化合物 NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 的磁化曲线,结果显示当外加磁场达到 5T 时未达到饱和,磁化强度从 0 emu/g 上升到 12 emu/g. 这与热磁曲线所显示的结果一致,证明 NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 是典型的顺磁性物质. 出于实验条件上的限制,外加磁场只能达到 5T. 有报道当磁场达到 5.5T 左右时,沿 *c* 轴方向磁化出现混磁转变,而 *ab* 方向则没有出现<sup>[18]</sup>.

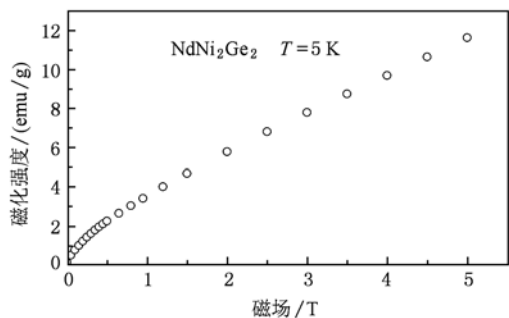


图4 NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 在 5 K 下的磁化曲线

标准四点法测得电阻与温度曲线 ( $R-T$ ) 后根据样品体积换算得到电阻率与温度曲线 ( $\rho-T$ ), 采用不同的电阻率-温度拟合函数进行拟合, 最后选择拟合误差最小的函数  $\rho = \rho_0 + aT^n$  进行拟合分析. 结

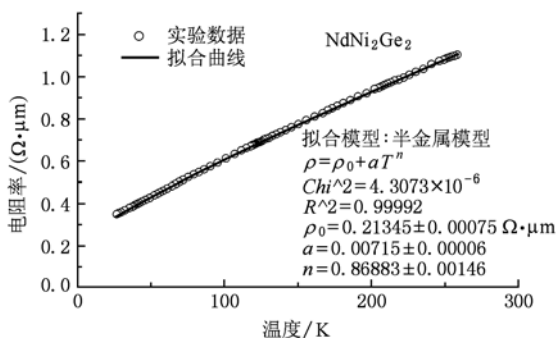


图5 NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 的电阻率曲线

果如图 5 所示, 测量的温度区间为 25—250 K, 此阶段中电阻曲线显示电阻率随温度的升高呈单调递增的关系, 即明显的金属性, 电阻率的变化范围大约为 0.3—1.1  $\Omega \cdot \mu\text{m}$ . 拟合结果显示磁-电子散射系数  $a = 0.0071(5)$ , 剩余电阻率  $\rho_0 = 0.213(4) \Omega \cdot \mu\text{m}$ ,  $n = 0.86(8)$ , 由于该值介于 0 到 2 之间, 因此呈半金属性.

#### 4. 结 论

电弧熔炼法制备了 NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 合金, X 射线衍射分析显示: 合金物相有主相 NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 和少量的杂相 Ge<sub>3</sub>Ni<sub>5</sub> 组成. Rietveld 结构精修结果表明: NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 的空间群为  $I4/mmm$ ,  $Z = 2$ , 点阵常数:  $a = 4.120(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.835(0) \text{ \AA}$ , Nd 原子占据 2a 晶位, Ni 原子占据 4d 晶位, Ge 原子占据 4e 晶位 ( $z = 0.376(2) \text{ \AA}$ ).

热磁曲线 ( $M-T$ ) 和磁化曲线 ( $M-H$ ) 显示 NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 化合物呈顺磁性. 应用居里-外斯定律拟合磁化率曲线, 确定居里-外斯常数为 25.8, 居里-外斯温度为 6.24 K, 有效势磁矩为 3.69  $\mu_B$ . 这与理论计算 Nd<sup>3+</sup> 的磁矩相符, 表明磁矩主要来源于 Nd<sup>3+</sup>. 电阻曲线显示在 25—250 K 区间电阻率随温度在 0.3  $\Omega \cdot \mu\text{m}$ —1.1  $\Omega \cdot \mu\text{m}$  范围内单调递增, 曲线符合  $\rho = \rho_0 + aT^n$  公式, 通过计算拟合, 确定  $n = 0.86(8)$ , 说明该化合物呈半金属性.

- [1] DiVincenzo D P 1995 *Science* **270** 255
- [2] Ahn K Y, Shafer M W 1970 *J. Appl. Phys.* **41** 1260
- [3] Muger A 1986 *Phys. Rep.* **141** 51
- [4] De Boeck J, Oesterholt R, Van Esch A, Bender H, Bruynseraede C, Van Hoof C, Borghs G 1996 *appl. Phys. Lett.* **68** 2744
- [5] Ohno H 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 3636
- [6] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [7] Ohno Y, Young D K, Beschoten B, Matsukura F, Ohno H, Awschalom D D 1999 *Nature* **402** 790
- [8] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [9] Thaler G T, Overberg E, Gila B, Frazier R, Abernathy C R, Pearton S J, Lee J S, Lee S Y, Park Y D, Khim Z G, Kim J, Ren F 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3964
- [10] Chitta V A, Coaquira J A H, Fernandez J R L, Duarte C A, Leite L R, Schikora D, As D J, Lischka K, Abramof E 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3777
- [11] Jeon H C, Kang T W, Kim T W, Kang Joongoo, Chang K J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 092501
- [12] Ayoub J P, Faver L, Ronda A, Berbezier I, De Padova P, Olivieri B 2006 *Mat. Sci. Semicond. Process* **9** 832
- [13] Morresi L, Pinto N, Ficcadenti M, Murri R, Orazio F D, Lucari F 2006 *Mater. Sci. Eng. B* **126** 197
- [14] Venturini V, Malaman B 1996 *J. Alloy. Compds.* **235** 201
- [15] Bud'ko S L, Islam Z, Wiener T A, Fisher I R, Lacerda A H, Canfield P C 1999 *Magn. Magn. Mater.* **205** 53
- [16] Liu Y C, Guo Y Q, Zhou H P, Tao K 1999 *Journal of Inorganic Materials* **14** 3 (in Chinese) [刘耀斌、郭永权、周和平、陶琨 1999 无机材料学报 **14** 3]
- [17] Hong C 2004 *Journal of Solid State Chemistry.* **177** 4341
- [18] Szytula A 1988 *Magn. Magn. Mater.* **75** 298

## Structure and electromagnetic transport properties of compound NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>

Yu Hong-Fei Zhang Lu-Shan Wu Xiao-Hui Guo Yong-Quan<sup>†</sup>

(School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

(Received 21 December 2010; revised manuscript received 19 January 2011)

### Abstract

The sample of compound NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> is prepared by arc melting. The crystal structure is analyzed using powder X-ray diffraction and refined with Rietveld is method. It is shown that NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> intermetallic compound crystallizes into a tetragonal structure with space group of  $I/4mmm$  and its lattice constant is  $a = 4.120(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.835(0) \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ . Nd atoms occupy 2a positions, Ni atoms 4d positions and Ge atom 4e positions. NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> intermetallic compound has a Curie-Weiss constant of 25.8 and Curie-Weiss temperature of 6.24 K. The effective magnetic moment is  $3.69\mu_B$ , which is very close to that of Nd<sup>3+</sup>. It implies that the magnetic moment originates mainly from Nd<sup>3+</sup> ion. The resistivity varies from  $0.3 \Omega \cdot \mu\text{m}$ — $1.1 \Omega \cdot \mu\text{m}$ . Fitting results show that this intermetallic compound is semimetal.

**Keywords:** NdNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, Rietveld refinement, electromagnetic transport

**PACS:** 73.61.At, 75.20.En

---

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: yqguo100@yahoo.com.cn