ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 68, № 5, с. 597–602

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.4;620.186

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА InSb⟨Ni, Mn⟩

© 2023 г. В. П. Саныгин[a], *, О. Н. Пашкова[a]

[a] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: sanygin@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.
После доработки 16.01.2023 г.
Принята к публикации 18.01.2023 г.

Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии исследован сплав InSb + 1 ат. % Ni + 1 ат. % Mn. Установлено наличие фазы Гейслера на основе NiMnSb в виде микровключений на дислокациях InSb. Химический состав микровключений на скоплении дислокаций лежит в интервале от $Ni_{1.1}MnSb$ до $Ni_{1.2}MnSb$, а на отдельных дислокациях приближается по составу к $Ni_{1.1}MnSb$. Однако возникающие в процессе синтеза объемные структурные дефекты в виде микропор и упругие деформации вокруг них являются основными проблемами при создании когерентного материала с беспрепятственным движением поляризованных электронов по всему объему.

Ключевые слова: магнитные полупроводники, дислокации, сегрегация примесей

DOI: 10.31857/S0044457X22601961, **EDN:** SMSYCA

ВВЕДЕНИЕ

Структурные параметры сплавов Гейслера близки к параметрам полупроводников $A^{III}B^{V}$, а температура Кюри у многих из них выше комнатной, в результате чего материалы в виде кластеров сплавов в полупроводниковых матрицах являются перспективными потенциальными материалами спинтроники [1, 2].

В связи с этим последнее десятилетие методом зонной теории на основе первых принципов интенсивно изучаются границы раздела сплавов Гейслера с полупроводниками [3–6]. Продемонстрировано, что на границе раздела может сохраняться высокая степень спиновой поляризации.

Наиболее изученными являются свойства сплавов Гейслера Ni–Mn–Ga. В сплавах этой системы было найдено мартенситное превращение – фазовый переход I рода [7]. В дальнейшем превращения данного типа были открыты в сплавах системы Ni–Mn–Z (Z = In, Sn, Sb) [8–10].

Наличие мартенситного перехода приводит к появлению целого ряда эффектов, таких как колоссальное магнитосопротивление, магнитная и немагнитная память формы, отрицательный магнитокалорический эффект, эффект обменного смещения и т.д. [11–13]. В частности, это касается сплава Гейслера NiMnSb.

Поликристаллические образцы ферромагнитного сплава Гейслера NiMnSb с температурой Кюри T_c = 730 K в основном получали методом дуговой плавки из высокочистых составляющих элементов [14–16]. К тому же NiMnSb является одним из первых полуметаллических сплавов, в котором теоретически была предсказана 100%-ная спиновая поляризация носителей заряда [17]. Однако экспериментальные исследования показывают спиновую поляризацию в пределах 35–50% [15, 18, 19].

Чтобы повысить спиновую поляризацию, следует использовать кристаллические структуры, образованные идентичными кристаллическими решетками на основе одной и той же элементарной ячейки Бравэ. В результате появляется возможность возникновения плавного перехода из кристаллической решетки матрицы в кристаллическую решетку включения и наоборот.

В данном случае кристаллические структуры полупроводниковой матрицы InSb и сплавов Ni–Mn–Z (Z = In, Sn, Sb) образованы идентичными кристаллическими решетками на основе гранецентрированной элементарной ячейки Бравэ F. В результате возникает возможность плавного перехода из решетки сплавов Ni–Mn–Z (Z = In, Sn, Sb) в решетку InSb. Возникающая при этом упругая деформация, называемая когерентной, обеспечивает условия для беспрепятственного движения поляризованных электронов по всему объему спинового материала [20].

В работе [21] представлены результаты исследования полупроводника InSb, совместно легированного Ni и Mn. Рентгенофазовый анализ порошка полученного образца показал, предполо-

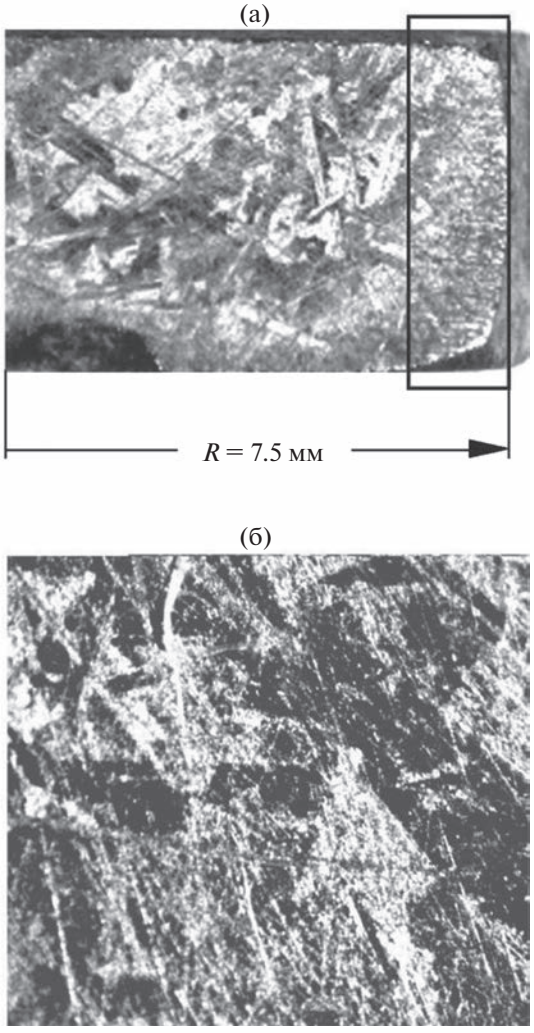

Рис. 1. Микроструктура образца InSb + 1 ат. % Ni + + 1 ат. % Mn: а – внешний вид образца (область внешней столбчатой микроструктуры выделена прямоугольником); б – микроструктура внутренней крупноблочной области образца с многочисленными ямками травления.

жительно, содержание малых количеств сплава Гейслера $Ni_{1.1}MnSb$ с соответствующей ему T_c = = 680–690 K.

В настоящей работе исследована микроструктура закаленного сплава InSb⟨Ni, Mn⟩, в котором образуются магнитные микровключения. Определено расположение микровключений в матрице полупроводника и проведен их химический анализ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для получения образцов антимонида индия, совместно легированного Ni (1 ат. %) и Mn (1 ат. %), использовали антимонид индия марки ИСЭ-2 “в”, высокочистый Ni с общим содержанием примеси $<10^{-4}$ мас. % и двукратно пересублимированный Mn. Компоненты перетирали для получения смеси, затем помещали в кварцевую ампулу, которую после вакуумной откачки до $p = 10^{-3}$ Па запаивали. Синтез сплавов InSb⟨Ni, Mn⟩ проводили при T = 1100 K, выдерживали при этой температуре в течение 40 ч, а затем закаливали в воде со льдом.

Для проведения исследований из средней части слитка изготавливали поперечный металлографический шлиф.

Исследование поверхности шлифа проводили методом оптической микроскопии (**ОМ**) на микроскопах МССО и БИОЛАМ-М с регистрацией изображения цифровой камерой Levenhuk C-Series и методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40 (ЦКП ИОНХ РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [22, 23] установлено, что ~80% поверхности металлографических шлифов, изготовленных из закаленных образцов антимонида индия, легированных Mn, заняты зернами столбчатой микроструктуры – одной из трех зон неравновесной кристаллизации сплавов [24].

Согласно данным ОМ (рис. 1а), поперечный металлографический шлиф из слитка закаленного расплава InSb⟨Ni, Mn⟩ состоит в основном из различающихся по контрасту крупных кристаллических блоков, опоясанных тонким слоем столбчатых микрокристаллов.

На рис. 1б приведена микроструктура внутренней зоны кристаллизации, на которой видно, что светлые и темные блоки микроструктуры испещрены вертикальными выходами дислокаций в виде ямок травления.

По данным СЭМ (рис. 2а), распределение интенсивности рентгеновского излучения Mn и Ni (рис. 2б) вдоль линии сканирования электронным зондом области столбчатой микроструктуры происходит плавно и постепенно. Согласно проведенному анализу, во внешнем слое столбчатой микроструктуры растворены сотые доли ат. % Ni и Mn.

Методом СЭМ были исследованы также области центральной части металлографического шлифа с наибольшей плотностью ямок травления. На рис. 3 приведен результат сканирования электронным зондом по линии, содержащей ямки травления, согласно которому интенсивность рентгеновского излучения Ni и Mn имеет резкие выбросы в одних и тех же точках сканирования, в

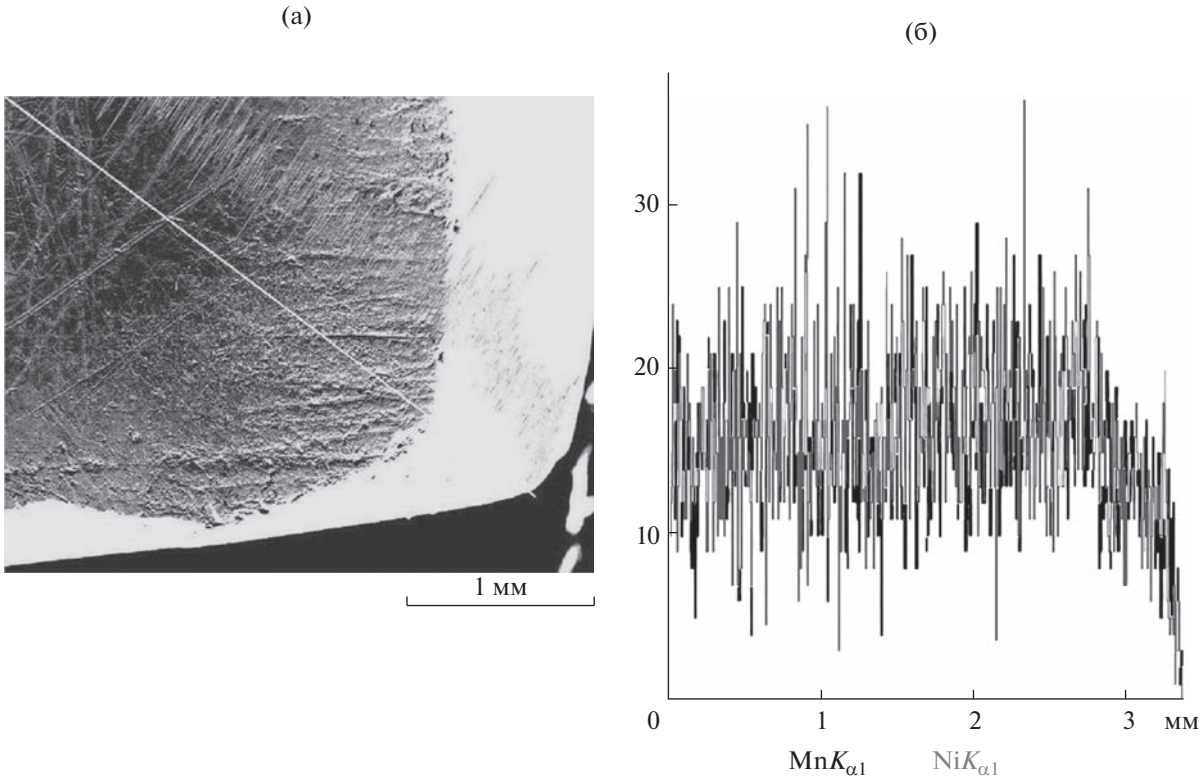

Рис. 2. Микроструктура внешней столбчатой области образца (а) и распределение интенсивности рентгеновского излучения Ni и Mn вдоль линии сканирования электронным зондом (б).

то время как в промежутках между ними интенсивность излучения не превышает фоновых значений.

На основании рис. 3 сделан вывод о том, что основной объем материала свободен от примесей. При этом атомы Ni и Mn в основном сегрегируют попарно на дислокациях – линейных дефектах кристаллической решетки антимонида индия, образуя включения химических соединений с участием обоих примесных элементов.

Для уточнения фазового состава соединений в точках с максимальной интенсивностью излучения Ni и Mn был выполнен элементный анализ на In, Sb, Ni и Mn.

На рис. 4. приведена микроструктура внутренней области шлифа и распределение элементов In, Sb, Ni и Mn по площади сканирования.

На карте распределения элементов присутствует микропора (кольцо в центре) и микровключения фазы Гейслера на скоплении дислокаций (участки 1, 3, 4) и на отдельных дислокациях (участки 5, 6). Элементный состав микровключений на скоплении дислокаций включает участки с содержанием Ni–Mn–Sb и Ni–Mn–Sb со следами In. Химический состав этих фаз лежит в интервале от $Ni_{1.1}MnSb$ до $Ni_{1.2}MnSb$. Например, микровключение (точка на участке 3) имеет следующий состав: Ni – 36.46 ат. %, Mn – 33.47 ат. %, Sb – 30.08 ат. % ($Ni_{1.15}Mn$ Sb).

Также виден участок выхода дислокаций полупроводника InSb, свободных от примесных элементов (участок 2). Микровключения на отдельных дислокациях в основном состоят из фаз, близких по составу к $Ni_{1.1}MnSb$.

В точке 6 видно единичное микровключение, обогащенное Mn и Ni. Недостаток атомов элемента V группы (Sb) приводит к сегрегации на дислокации излишков атомов Mn и Ni, не нашедших связи с атомами Sb.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено наличие фазы Гейслера в матрице полупроводника. Ее существование объясняется тем, что кристаллические структуры NiMnSb и InSb образованы идентичными кристаллическими решетками на основе гранецентрированной элементарной ячейки Бравэ F, но имеющими разные размеры: a = 5.944 [25] и 6.47937 Å [26] соответственно.

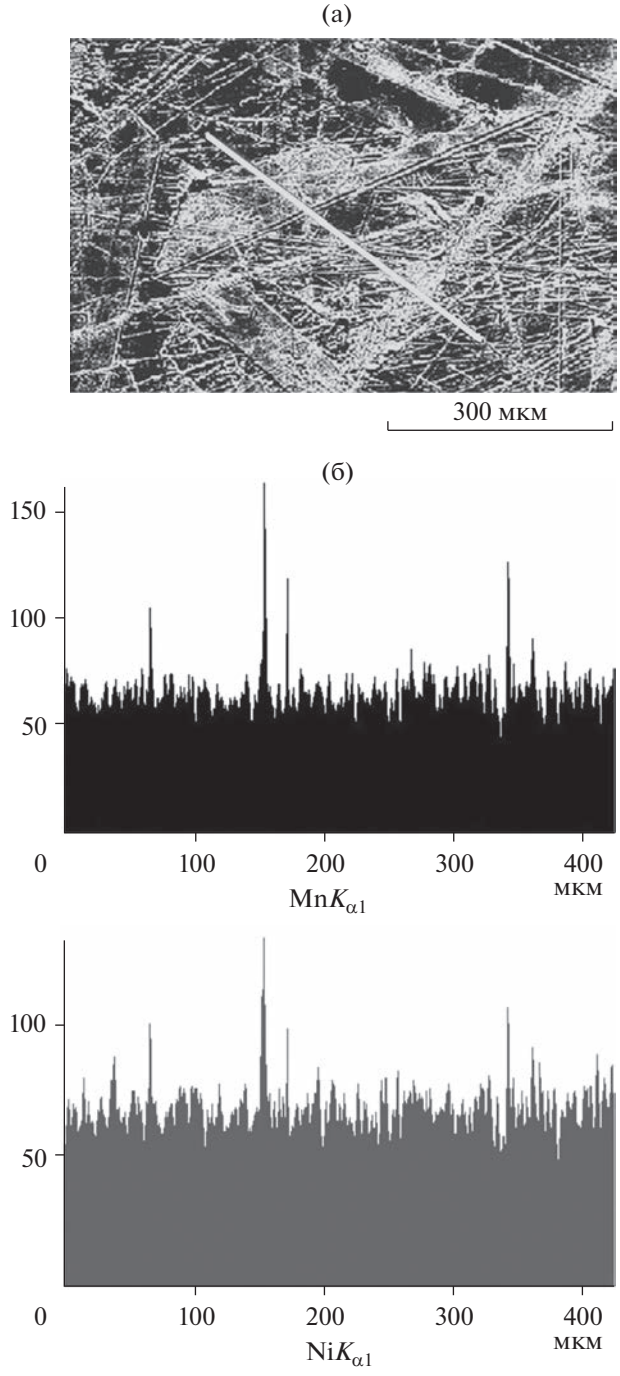

Рис. 3. Микроструктура внутренней крупноблочной области образца (а) и распределение интенсивности рентгеновского излучения Ni и Mn вдоль линии сканирования электронным зондом (б).

Учитывая, что по мере приближения к микропорам напряжения в скоплениях дислокаций меняются, меняются и условия для выпадения микровключений того или иного состава. На всем протяжении скопления дислокаций могут возникать как условия, благоприятные для плавного перехода решетки InSb в решетку фазы Гейслера, так и условия для срабатывания обыкновенного механизма сегрегации атомов примеси за счет гидростатического сжатия и растяжения в области лишней полуплоскости.

В результате на отдельных участках скопления дислокаций возникают условия для беспрепятственного движения поляризованных электронов по объему синтезированного материала.

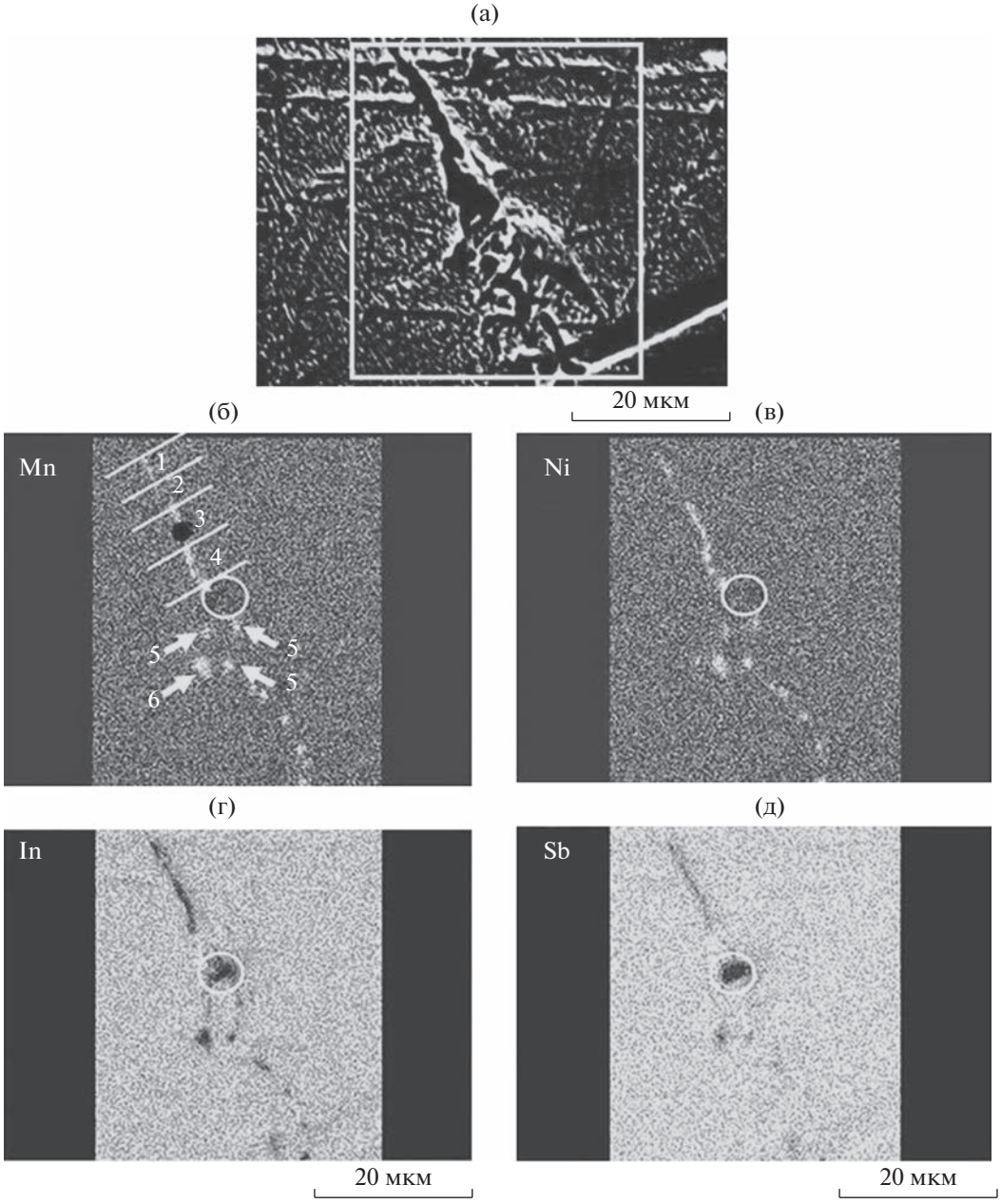

Рис. 4. Микроструктура внутренней крупноблочной области образца (а) и распределение элементов Mn (б), Ni (в), In (г) и Sb (д) по площади.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ОМ и СЭМ исследован металлографический шлиф образца InSb⟨Ni, Mn⟩. Подтверждено наличие фаз Гейслера в образце, выпадающих в виде микровключений на дислокациях крупноблочного поликристалла InSb.

Вместе с тем в синтезированном материале обнаружены микропоры, являющиеся препятствием движению дислокаций в InSb. В местах скопления дислокаций у микропоры сегрегирующие на них атомы примеси образуют участки различных элементных составов, а именно: Ni–Mn–Sb и Ni–Mn–Sb со следами In. На отдельных дислокациях выпадают микровключения, близкие по составу к $Ni_{1.1}MnSb$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Acet M., Manosa L., Planes A.* // Handbook of Magnetic Materials. 2011. V. 19. P. 231. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53780-5.00004-1
2. *Ril A.I., Marenkin S.F.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 13. P. 2113. https://doi.org/10.1134/S0036023622601684
3. *Еремеев С.В., Бакулин А.В., Кулькова С.Е.* // ЖЭТФ. 2009. Т. 136. № 2. С. 393.
4. *Еремеев С.В., Кульков С.С., Кулькова С.Е.* // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 2. С. 250.
5. *Galanakis I., Lezaik M., Bihlmayer G., Blugel S.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 21. P. 214431. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.214431
6. *Wijs G.A., Groot R.A.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 020402. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.020402
7. *Sozinov A., Likhachev A.A., Lanska N., Ullakko K.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. № 10. P. 1746. https://doi.org/10.1063/1.1458075
8. *Khan M., Dubenko I., Stadler S., Ali N.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. № 23. P. 235204. https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/23/235204
9. *Chatterjee S., Giri S., Majumdar S. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. № 34. P. 346213. https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/34/346213
10. *Krenke T., Duman E., Acet M. et al.* // Nature Materials. 2005. T. 4. № 6. P. 450. https://doi.org/10.1038/nmat1395
11. *Du J., Zheng Q., Ren W. J. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. № 18. P. 5523. https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/18/001
12. *Sutou Y., Imano Y., Koeda N. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 19. P. 4358. https://doi.org/10.1063/1.1808879
13. *Dubenko I., Pathak A., Stadler S. et al.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 092408. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.092408
14. *Gardelis S., Androulakis J., Migiakis P. et al.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 12. P. 8063. https://doi.org/10.1063/1.1739293
15. *Gardelis S., Androulakis J., Monnereau O. et al.* // J. Phys.: Conference Series. Second Conference on Microelectronics, Microsystems and Nanotechnology. 2005. V. 10. P. 167. https://doi.org/10.1088/1742-6596/10/1/041
16. *Wang F.F., Fukuhara T., Maezawa K. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. V. 49. № 2. P. 25502. https://doi.org/10.1143/JJAP.49.025502
17. *Groot R.F., Mueller F.M.* // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. № 25. P. 2024.
18. *Ryba T., Vargova Z., Varga R. et al.* // Acta Phys. Pol., A. 2014. V. 126. № 1. P. 206. https://doi.org/10.12693/APhysPolA.126.206
19. *Ritchie L., Xiao G., Ji Y. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. № 10. P. 104430. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.104430
20. *Новиков И.И.* Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1978. 392 с.
21. *Пашкова О.Н., Изотов А.Д., Саныгин В.П. и др.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 941. https://doi.org/10.1134/S0002337X19090148
22. *Пашкова О.Н., Саныгин В.П., Иванов В.А. и др.* // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 519.
23. *Саныгин В.П., Лобанов Н.Н., Изотов А.Д. и др.* // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 9. С. 968. https://doi.org/10.7868/S0002337X14090139
24. *Кащенко Г.А.* Основы металловедения. М.: Металлургиздат, 1950. 640 с.
25. *Webster P.J., Mankikar R.M.* // J. Magn. Magn. Mater. 1984. V. 42. № 3. P. 300. https://doi.org/10.1016/0304-8853(84)90113-6
26. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1979.