

УДК 537.611.44;544.163

ФЕРРОМАГНЕТИЗМ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДА ИНДИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО Mn И Ni

© 2019 г. О. Н. Пашкова¹, *, А. Д. Изотов¹, В. П. Саныгин¹, Н. Н. Ефимов¹, М. Г. Васильев¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: olg-pashkova@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.12.2018 г.

После доработки 07.02.2019 г.

Принята к публикации 22.02.2019 г.

Синтезированы поликристаллические образцы антимонида индия, солегированные Mn (1 ат. %) и Ni (0.8, 1, 1.2 ат. %). Установлено, что основной вклад в формирование магнитных свойств полученных материалов вносят кластеры $Ni_{2-x}MnSb$ ($0 < x < 1$), состав и температура Кюри которых меняются в зависимости от содержания Ni. Образцы обладали металлическим типом проводимости и положительным магнитосопротивлением при температурах ниже комнатной.

Ключевые слова: магнитные полупроводники, магнитные кластеры, спинтроника

DOI: 10.1134/S0002337X19090148

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых многофункциональных магнитных материалов, обладающих уникальными свойствами, является одной из главных задач материаловедения, которая определяет развитие электроники, спинтроники. Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) относятся именно к классу многофункциональных магнитных материалов. Однако сравнительно низкие температуры Кюри РМП на основе $A^{III}B^V(Mn)$ ограничивают их применение [1–6]. Увеличение концентрации Mn позволяет повысить температуру Кюри до комнатной и выше, но при этом наблюдается формирование ферромагнитных включений, которые представляют определенный интерес [7–9]. Например, в работах [7, 10, 11] обнаружено значительное магнитосопротивление в полупроводниковых системах, содержащих ферромагнитные кластеры. В работе [12] на основе экспериментальных данных был сделан вывод о том, что спиновая поляризация носителей заряда и локальная намагниченность кластеров взаимосвязаны. Эта взаимосвязь может быть использована при создании различных устройств спинтроники, например, приборов квантовой и магнитной логики, спиновых инжекторов, а также устройств считывания, записи и хранения информации [13–16].

В качестве объекта исследования из всех полупроводниковых соединений группы $A^{III}B^V$ был выбран полупроводник InSb с минимальной эффективной массой и высокой подвижностью электронов. Солегирирование InSb Mn и Ni может приве-

сти к образованию в нем кластеров на основе сплавов Гейслера. Такие сплавы имеют кубическую структуру, параметры которой варьируются в достаточно широких пределах, что облегчает их интеграцию с полупроводниковыми материалами в структуре сфалерита.

Стехиометрические сплавы Гейслера X_2YZ и XYZ , где X и Y – переходные металлы, а Z – элементы III–V групп обладают в зависимости от состава разнообразными электрическими, магнитными, структурными свойствами, что приводит к появлению таких эффектов, как магнитокалорический, гигантское магнитосопротивление, спиновая поляризация вплоть до 100%, магнитная память формы и др. [17].

В работе [18] проведены расчеты плотностей состояний для InSb, солегированного Mn и Ni, при условии, что эти элементы замещают ближайшие в решетке атомы индия. Вклады легирующих элементов Mn и Ni в температуру перехода T_C аддитивны. Экспериментальные данные по исследованию InSb, солегированного Mn и Ni, отсутствуют в литературе, поэтому синтез и изучение магнитных свойств таких материалов является актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для получения образцов антимонида индия, солегированного Ni (0.8, 1, 1.2 ат. %) и Mn (1 ат. %), использовали антимонид индия марки ИСЭ-2 “в”, высоко-

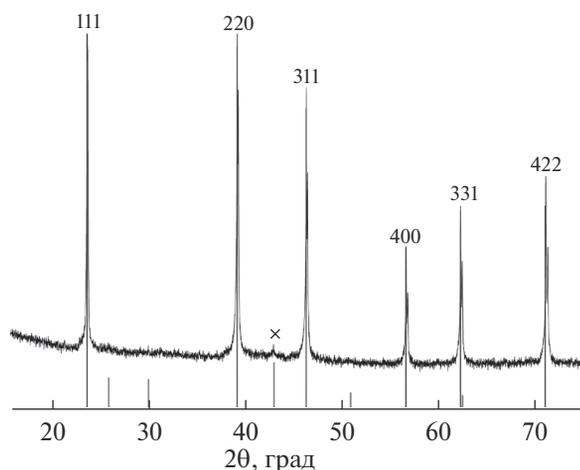


Рис. 1. Дифрактограмма образца состава InSb + 1 ат. % Ni + 1 ат. % Mn.

чистый Ni с общим содержанием примеси меньше 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(Mn,Ni) проводили при $T = 1100$ К, выдерживали при этой температуре 40 ч, а затем закачивали в воду со льдом. Полученные образцы представляли собой поликристаллические слитки.

Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) из слитков изготавливали порошки. РФА образцов выполняли при комнатной температуре на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Измеряемый интервал углов 2θ – от 10° до 80° , шаг сканирования $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$.

Магнитные свойства образцов InSb(Ni,Mn) при $4 < T < 300$ К и магнитном поле до $H = 60$ кЭ исследовали на автоматизированном комплексе PPM-9 (Quantum Design). Абсолютная чувствительность при измерении ДС-намагниченности $\pm 2.5 \times 10^{-5}$ Гс см³. Температурную зависимость намагниченности образцов в интервале от 300 до 700 К измеряли с помощью магнитных весов Фарадея. Точность магнитных измерений составляла 2%. Указанные измерения проводились на образцах ($2 \times 3 \times 5$ мм), вырезанных из средней части слитка.

Магнетосопротивление образцов исследовалось четырехконтактным потенциометрическим методом при различных температурах. Ось прохождения электрического тока через образец была направлена перпендикулярно направлению магнитного поля. Величина удельного магнетосопротивления рассчитывалась в соответствии с выражением

$$[\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0) = \Delta\rho/\rho(0),$$

где $\rho(H)$ – удельное сопротивление образца в магнитном поле напряженностью H ; $\rho(0)$ – удельное сопротивление образца в нулевом магнитном поле. Относительная погрешность при определении удельного сопротивления не превышала 1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы образцов (рис. 1) содержали в основном пики, относящиеся к фазе InSb. Изменения в положении пиков были незначительны, что свидетельствовало о малой растворимости Mn и Ni в InSb. Кроме того, в области $\sim 43.09^\circ(2\theta)$ наблюдали дополнительный слабый пик (практически на уровне фона), который по данным ICDD PDF2 № 03_065_7704, соответствует 100%-ному максимуму рентгенодифракционного спектра NiMnSb. Незначительный сдвиг пика влево указывает на то, что образующиеся кластеры имеют нестехиометрический состав.

Измерения магнитных характеристик образцов подтвердили, что ферромагнетизм сплавов InSb(Mn,Ni) при комнатной температуре обусловлен образованием кластеров $\text{Ni}_{2-x}\text{MnSb}$ ($0 \leq x \leq 1$). Температура Кюри образцов зависела от содержания Ni и лежала в интервале от 661 до 670 К (рис. 2), что ниже температуры Кюри для стехиометрического соединения NiMnSb (730 К) [19], но выше чем у Ni_2MnSb (350 К) [20]. Известно [21, 22], что магнитный момент в сплавах Гейслера локализован в основном на атомах Mn, поэтому увеличение доли Ni относительно Mn приводит к уменьшению числа атомов – носителей магнитного момента, а следовательно, уменьшаются намагниченность и температура Кюри. Сравнивая полученные результаты с данными работы [21] ($T_C = 662$ К), можно предположить, что кластеры имеют состав, близкий к $\text{Ni}_{1.1}\text{MnSb}$.

Кривые намагничивания полученных образцов характерны для магнитомягкого материала. Коэрцитивная сила при температуре 4 К составляет порядка ~ 30 Э. Повышение температуры измерения до 300 К приводит к уменьшению коэрцитивной силы до ~ 19 Э. Из сравнения кривых намагничивания при 4 и 300 К в полях до 50 кЭ (рис. 3) следует, что вклад в намагниченность от кластеров $\text{Ni}_{1.1}\text{MnSb}$ составляет более 76%, тогда как от РМП InSb(Mn,Ni) с низкой T_C он не превышает 24%. Например, в работе [23] температура Кюри для РМП InSb(Mn) (1.3% ат. % Mn) соответствовала 21 К.

На рис. 4 показаны температурные зависимости намагниченности образца, измеренные в магнитном поле 100 Э при охлаждении без магнитного поля (ZFC-режим) и в магнитном поле (FC-режим), в интервале температур от 4 до 300 К. Такой ход за-

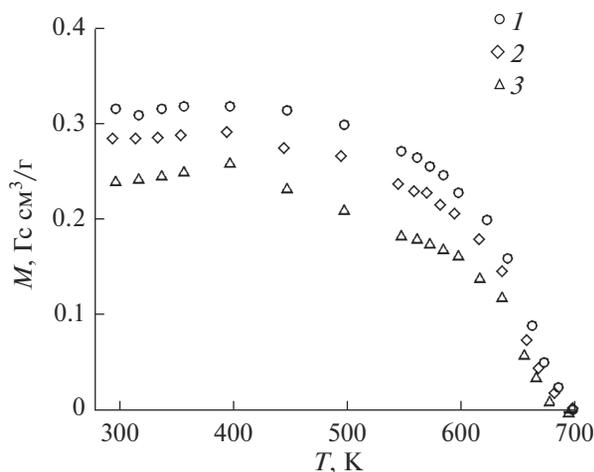


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности образцов InSb, легированных 0.8 ат. % Ni и 1 ат. % Mn (1), 1 ат. % Ni и 1 ат. % Mn (2), 1.2 ат. % Ni и 1 ат. % Mn (3).

зависимостей ZFC–FC обусловлен, вероятно, присутствием наряду с основным ферромагнитным взаимодействием слабого антиферромагнитного взаимодействия в InSb(Mn,Ni). Конкуренцию ферро- и антиферромагнитного взаимодействий в данном случае можно связать со структурным беспорядком в твердых растворах $Ni_{2-x}MnSb$, т.е. с нестехиометричностью сплавов Гейслера, в которых атомы марганца могут занимать неэкви-

валентные позиции и образовывать дополнительную магнитную подрешетку, что и приводит к возникновению сложной магнитной структуры.

Экспериментальные данные по полевым зависимостям удельного магнетосопротивления образца InSb + 1 ат. % Mn + 1 ат. % Ni при различных температурах представлены на рис. 5. Образец обладал металлическим типом проводимости и положительным магнетосопротивлением (ПМС) при температурах ниже комнатной. Характер изотерм полевых зависимостей удельного магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho(0)$, по-видимому, указывает на сосуществование двух проводящих фаз в исследуемом образце. При 10 К величина удельного магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho(0)$ в магнитном поле 50 кЭ составляет 20.4%, а при 4 К достигает лишь 18% с тенденцией выхода на насыщение (рис. 5), что может быть следствием преобладания вклада в магнетосопротивление полупроводниковой фазы над вкладом металлической фазы в температурном интервале 4–10 К.

Следует отметить, что механизм возникновения ПМС в композиционных материалах, содержащих в качестве металлической фазы ферромагнитный элемент (или ферромагнитный сплав нескольких элементов), остается до конца невыясненным. Во многих работах, например в [24], возникновение ПМС связывают с наличием в материале как отдельных изолированных гранул, так и соприкасающихся друг с другом металлических гранул, образующих кластеры. Цепочка из контактирующих друг с другом ме-

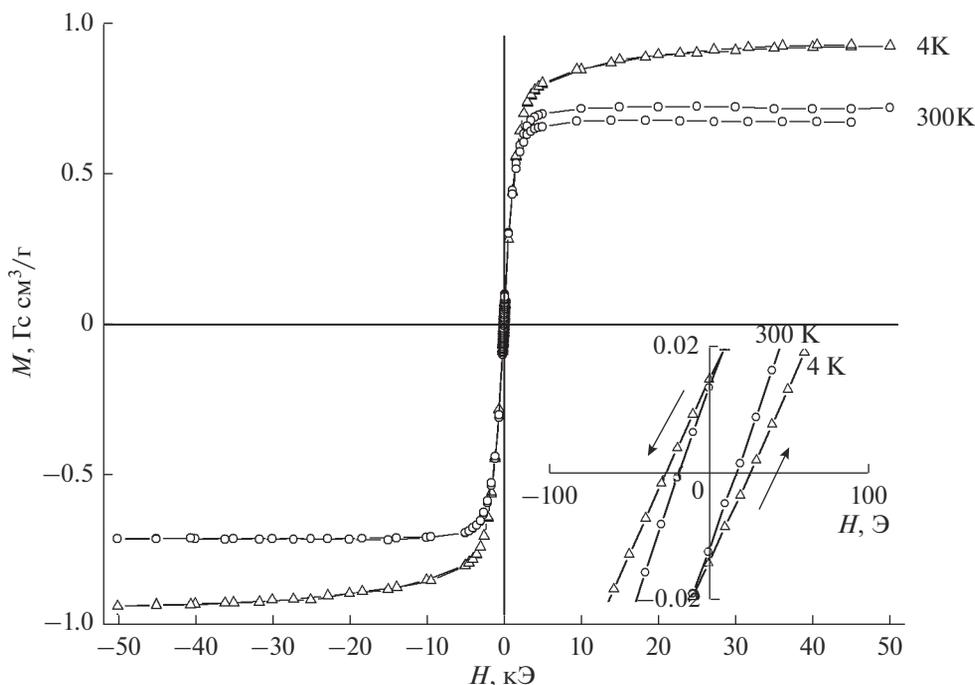


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности образца состава InSb + 1 ат. % Ni + 1 ат. % Mn при 4 и 300 К.

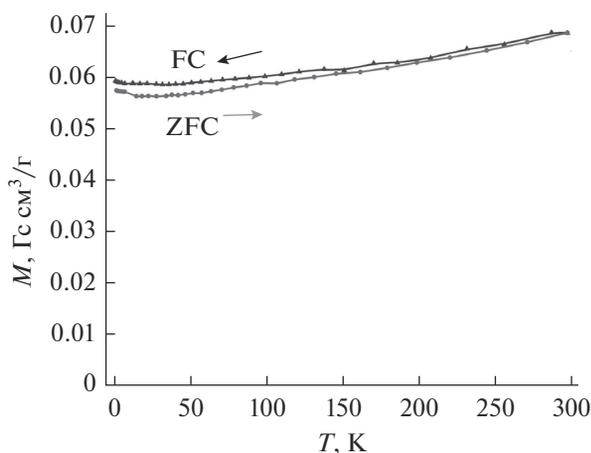


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности образца состава InSb + 1 ат. % Ni + 1 ат. % Mn в режимах ZFC и FC в поле $H = 100$ Э.

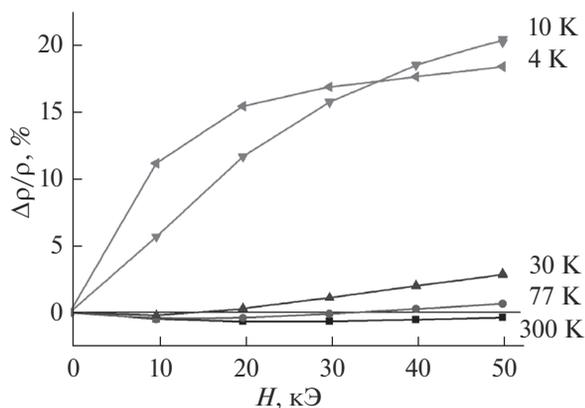


Рис. 5. Полевые зависимости удельного магнетосопротивления при различных температурах образца состава InSb + 1 ат. % Ni + 1 ат. % Mn.

таллических гранул и обеспечивает преимущественно металлический тип проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании экспериментальных данных был сделан вывод, что магнитные свойства полученных сплавов InSb(Mn, Ni) при комнатной температуре обусловлены присутствием кластеров $Ni_{2-x}MnSb$ ($0 < x < 1$). Температура Кюри полученных образцов зависела от содержания Ni и лежала в интервале от 661 до 670 К. Продемонстрирована возможность управления магнитными свойствами массивных образцов путем изменения состава, размера и концентрации образующихся магнитных кластеров.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

Авторы благодарны А.В. Филатову и П.Н. Васильеву за помощь в выполнении магнитных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hayashi T., Tanaka M., Nishinaga T., Shimada H. Magnetic and Magnetotransport Properties of New III–V Diluted Magnetic Semiconductors: GaMnAs // J. Appl. Phys. 1997. V. 81 № 8. P. 4865–4867. <https://doi.org/10.1063/1.364859>
- Matsukura F., Ohno H., Shen A., Sugawara Y. Transport Properties and Origin of Ferromagnetism in (Ga,Mn)As // J. Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 4. P. 2037–2040. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.R2037>
- Ohno H., Matsukura F., Omiya T., Akiba N. Spin-dependent Tunneling and Properties of Ferromagnetic (Ga, Mn)As // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 8. P. 4277–4282. <https://doi.org/10.1063/1.370343>
- Yanagi S., Kuga K., Slupinski T., H. Munekata H. Carrier-induced Ferromagnetic Order in the Narrow Gap III–V Magnetic Alloy Semiconductor (In,Mn)Sb // Physica E: Low-dimens. Syst. Nanostruct. 2004. V. 20. № 3. P. 333–337. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2003.08.029>
- Matsukura F., Abe E., Ohno H. Magnetotransport Properties of (Ga, Mn)Sb // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 9. P. 6442–6444. <https://doi.org/10.1063/1.372732>
- Adhikari T., Basu. S. Electrical Properties of Gallium Manganese Antimonide: a New Diluted Magnetic Semiconductor // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. № 8. P. 4581–4582. <https://doi.org/10.1143/JJAP.33.4581>
- Akinaga H., Borghs G., Miyanishi S., Asamitsu A. et al. Negative Magnetoresistance in GaAs with Magnetic MnAs Nanoclusters // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. № 25. P. 3368–3370. <https://doi.org/10.1063/1.121606>
- Пашкова О.Н., Изотов А.Д., Саньгин В.П., Филатов А.В. Кластерный магнетизм в легированном InSb // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 7. С. 899–903. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14070241>
- Пашкова О.Н., Изотов А.Д., Саньгин В.П., Филатов А.В. Ферромагнетизм сплава GaSb(2% Mn) // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 11. С. 1570–1573. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1411018X>
- Kilanski L., Fedorchenko I.V., Gorska M. et al. Magnetoresistance Control in Granular $Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs_2$ Nanocomposite Ferromagnetic Semiconductors // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. № 10. 103906. <https://doi.org/10.1063/1.4930047>
- Fedorchenko I.V., Kilanski L., Zakharchuk I., Geydt P., Lahderanta E., Vasiliev P.N., Simonenko N.P., Aronov A.N., Dobrowolski W., Marenkin S.F. Composites

- Based on Self-Assembled MnAs Ferromagnet Nanoclusters Embedded in ZnSnAs₂ Semiconductor // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 650. P. 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.006>
12. *Таланцев А.Д., Коплак О.В., Моргунов Р.Б.* Ферромагнетизм и микроволновое магнетосопротивление пленок GaMnSb // *ФТТ.* 2015. Т. 57. № 2. С. 307–315.
 13. *Allwood D.A., Gang X., Cowburn R.P.* Domain Wall Diodes in Ferromagnetic Planar Nanowires // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. № 14. P. 2848–2850. <https://doi.org/10.1063/1.1802388>
 14. *Tejada J., Chudnovsky E.M., Hernandez J.M., Spiller T.P.* Magnetic Qubits as Hardware for Quantum Computers // *Nanotechnology.* 2001. V. 12. № 2. P. 181–186. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/12/2/323>
 15. *Tserkovnyak Y., Brataas A.* Enhanced Gilbert Damping in Thin Ferromagnetic Films // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. № 11. 117601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.117601>
 16. *Bason Y., Klein L., Yau J.B., Hong X., Hoffman J., Ahn C.H.* Planar Hall-Effect Magnetic Random Access Memory // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. № 8. 08R701. <https://doi.org/10.1063/1.2162824>
 17. *Acet M., Manosa L., Planes A.* Magnetic-Field-Induced Effects in Martensitic Heusler-Based Magnetic Shape Memory Alloys // *Handbook of Magnetic Materials.* 2011. V. 19. P. 231–289. [https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(11\)19004-6](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(11)19004-6)
 18. *Яржемский В.Г., Мурашов С.В., Изотов А.Д.* Расчет электронного строения и обменного взаимодействия в полупроводниках InSb и GaSb при легировании Mn и Ni // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 11. С. 1158–1162. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17110057>
 19. *Otto M.J., Feil H., van Woerden R.A., Wijngaard J., van der Valk P.J., van Bruggen C.F., Haas C.* Electronic-structure and Magnetic, Electrical and Optical-properties of Ferromagnetic Heusler Alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 1987. V. 70. № 1–3. P. 33–38. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(87\)90354-4](https://doi.org/10.1016/0304-8853(87)90354-4)
 20. *Kanomata T., Shirakawa K., Kaneko T.* Effect of Hydrostatic-Pressure on the Curie-temperature of the Heusler Alloys Ni₂MnAl, Ni₂MnGa, Ni₂MnIn, Ni₂MnSn and Ni₂MnSb // *J. Magn. Magn. Mater.* 1987. V. 65. P. 76–82. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(87\)90312-X](https://doi.org/10.1016/0304-8853(87)90312-X)
 21. *Webster P.J.* Chemical Order and Magnetic Properties of the Ni_{2-x}MnSb System // *J. Magn. Magn. Mater.* 1984. V. 42. P. 300–308. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(84\)90113-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(84)90113-6)
 22. *Hordequin C., Lelievre-Bema E., Pierre J.* Magnetization Density in the Half-metallic Ferromagnet NiMnSb // *J. Physica B* 1997. V. 234–236. P. 602–604. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(96\)01207-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(96)01207-0)
 23. *Иванов В.А., Пашкова О.Н., Уголкина Е.А., Саныгин В.П., Галера Р.М.* Кластерный ферромагнетизм в InSb, легированном Mn // *Неорганические материалы.* 2008. Т. 44. № 10. С. 1168–1173.
 24. *Стогней О.В., Ситников А.В., Калинин Ю.Е., Авдеев С.Ф., Копытин М.Н.* Изотропное положительное магнетосопротивление наногранулированных композиционных материалов Co–Al₂O_n // *ФТТ.* 2007. Т. 49. № 1. С. 158–164.