

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.4:620.186

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА  $\text{InSb}\langle\text{Ni, Mn}\rangle$

© 2023 г. В. П. Саныгин<sup>а</sup>, \*, О. Н. Пашкова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: [sanygin@igic.ras.ru](mailto: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  $\text{InSb} + 1$  ат. %  $\text{Ni} + 1$  ат. %  $\text{Mn}$ . Установлено наличие фазы Гейслера на основе  $\text{NiMnSb}$  в виде микровключений на дислокациях  $\text{InSb}$ . Химический состав микровключений на скоплениях дислокаций лежит в интервале от  $\text{Ni}_{1,1}\text{MnSb}$  до  $\text{Ni}_{1,2}\text{MnSb}$ , а на отдельных дислокациях приближается по составу к  $\text{Ni}_{1,1}\text{MnSb}$ . 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  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , 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  $\text{Ni-Mn-Ga}$ . В сплавах этой системы было найдено мартенситное превращение – фазовый переход I рода [7]. В дальнейшем превращения данного типа были открыты в сплавах системы  $\text{Ni-Mn-Z}$  ( $Z = \text{In, Sn, Sb}$ ) [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  $\text{NiMnSb}$ .

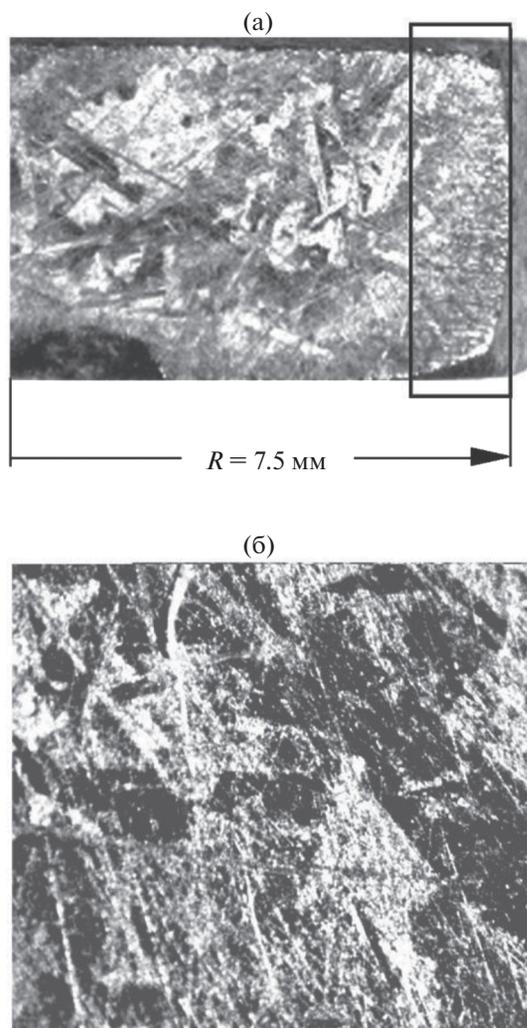
Поликристаллические образцы ферромагнитного сплава Гейслера  $\text{NiMnSb}$  с температурой Кюри  $T_c = 730$  К в основном получали методом дуговой плавки из высокочистых составляющих

элементов [14–16]. К тому же  $\text{NiMnSb}$  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  $\text{InSb}$  и сплавов  $\text{Ni-Mn-Z}$  ( $Z = \text{In, Sn, Sb}$ ) образованы идентичными кристаллическими решетками на основе гранцентрированной элементарной ячейки Бравэ F. В результате возникает возможность плавного перехода из решетки сплавов  $\text{Ni-Mn-Z}$  ( $Z = \text{In, Sn, Sb}$ ) в решетку  $\text{InSb}$ . 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  $\text{InSb}$ , совместно легированного  $\text{Ni}$  и  $\text{Mn}$ . Рентгенофазовый анализ порошка полученного образца показал, предпо-



**Рис. 1.** Микроструктура образца  $\text{InSb} + 1 \text{ ат. \% Ni} + 1 \text{ ат. \% Mn}$ : 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  $\text{Ni}_{1,1}\text{MnSb}$  с соответствующей ему  $T_c = 680\text{--}690 \text{ K}$ .

В настоящей работе исследована микроструктура закаленного сплава  $\text{InSb}(\text{Ni}, \text{Mn})$ , 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 ле-

гированного 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  $\text{InSb}(\text{Ni}, \text{Mn})$  проводили при  $T = 1100 \text{ K}$ , 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

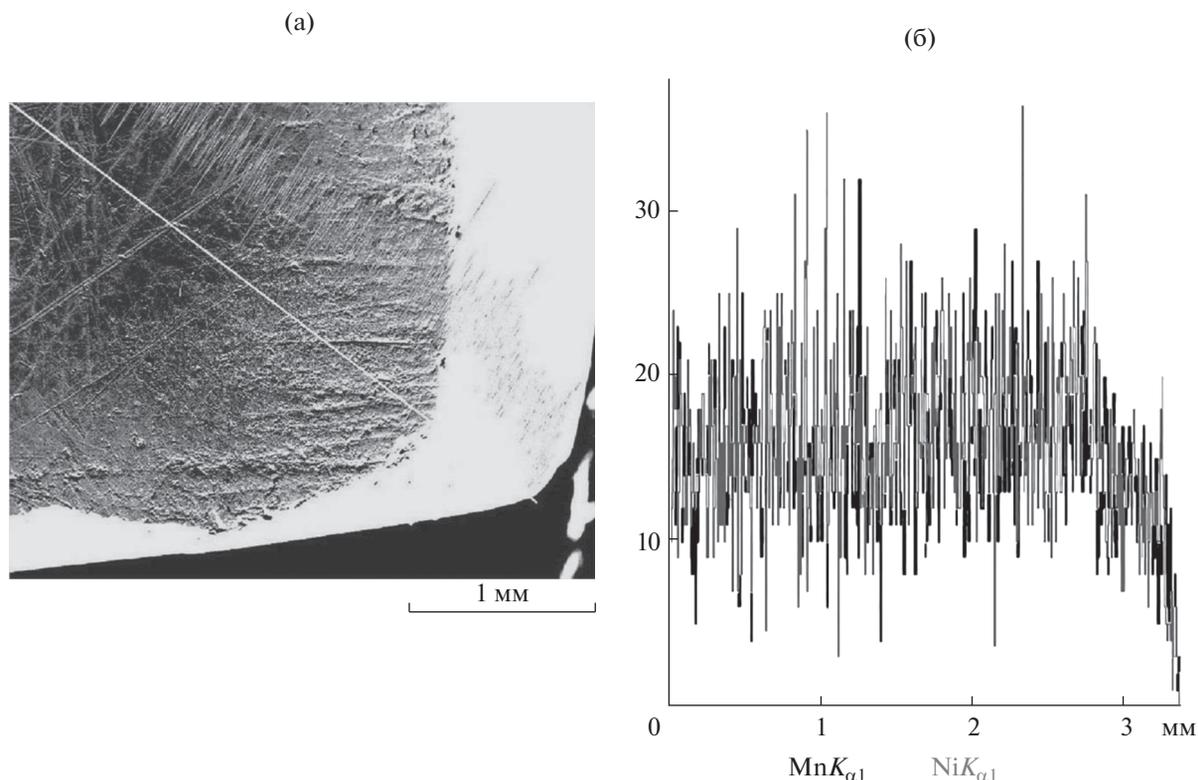
В работах [22, 23] установлено, что  $\sim 80\%$  поверхности металлографических шлифов, изготовленных из закаленных образцов антимонида индия, легированных Mn, заняты зернами столбчатой микроструктуры – одной из трех зон неравновесной кристаллизации сплавов [24].

Согласно данным ОМ (рис. 1а), поперечный металлографический шлиф из слитка закаленного расплава  $\text{InSb}(\text{Ni}, \text{Mn})$  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.

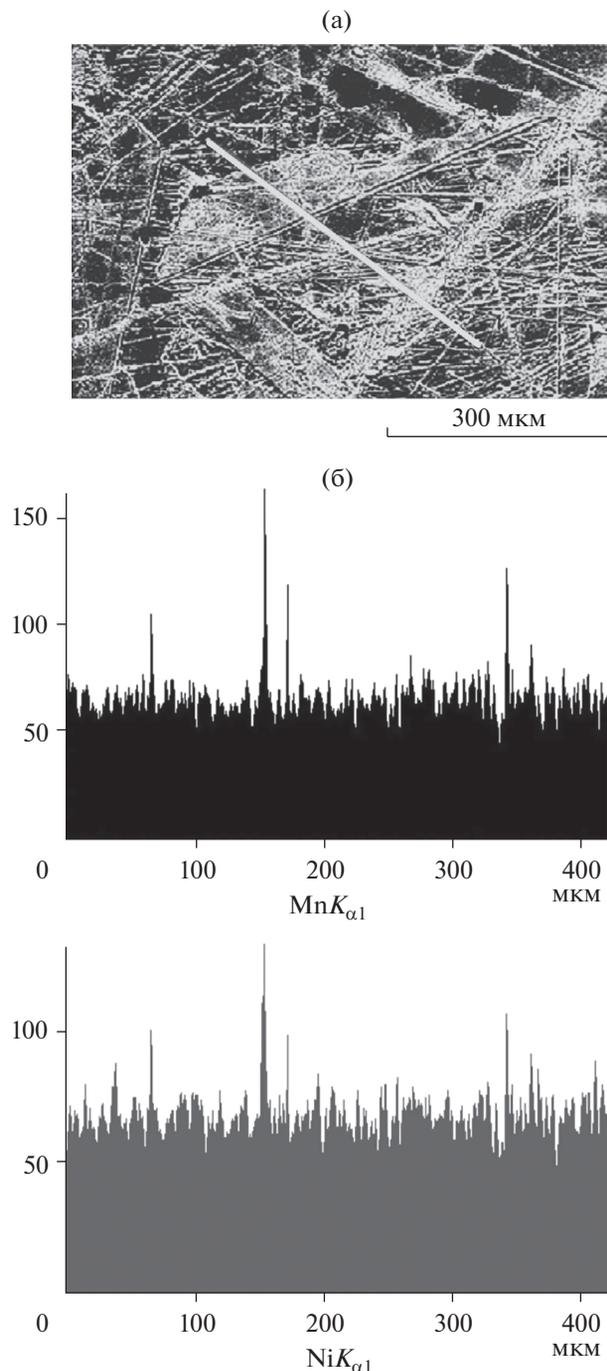
На карте распределения элементов присутствует микропора (кольцо в центре) и микровключения фазы Гейслера на скоплении дислокаций (участки 1, 3, 4) и на отдельных дислокациях (участки 5, 6). Элементный состав микровключений на скоплении дислокаций включает участки с содержанием Ni—Mn—Sb и Ni—Mn—Sb со следами In. Химический состав этих фаз лежит в ин-

тервале от  $\text{Ni}_{1,1}\text{MnSb}$  до  $\text{Ni}_{1,2}\text{MnSb}$ . Например, микровключение (точка на участке 3) имеет следующий состав: Ni — 36.46 ат. %, Mn — 33.47 ат. %, Sb — 30.08 ат. % ( $\text{Ni}_{1,15}\text{MnSb}$ ).

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  $\text{Ni}_{1,1}\text{MnSb}$ .

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  $6.47937 \text{ \AA}$  [26] соответственно.

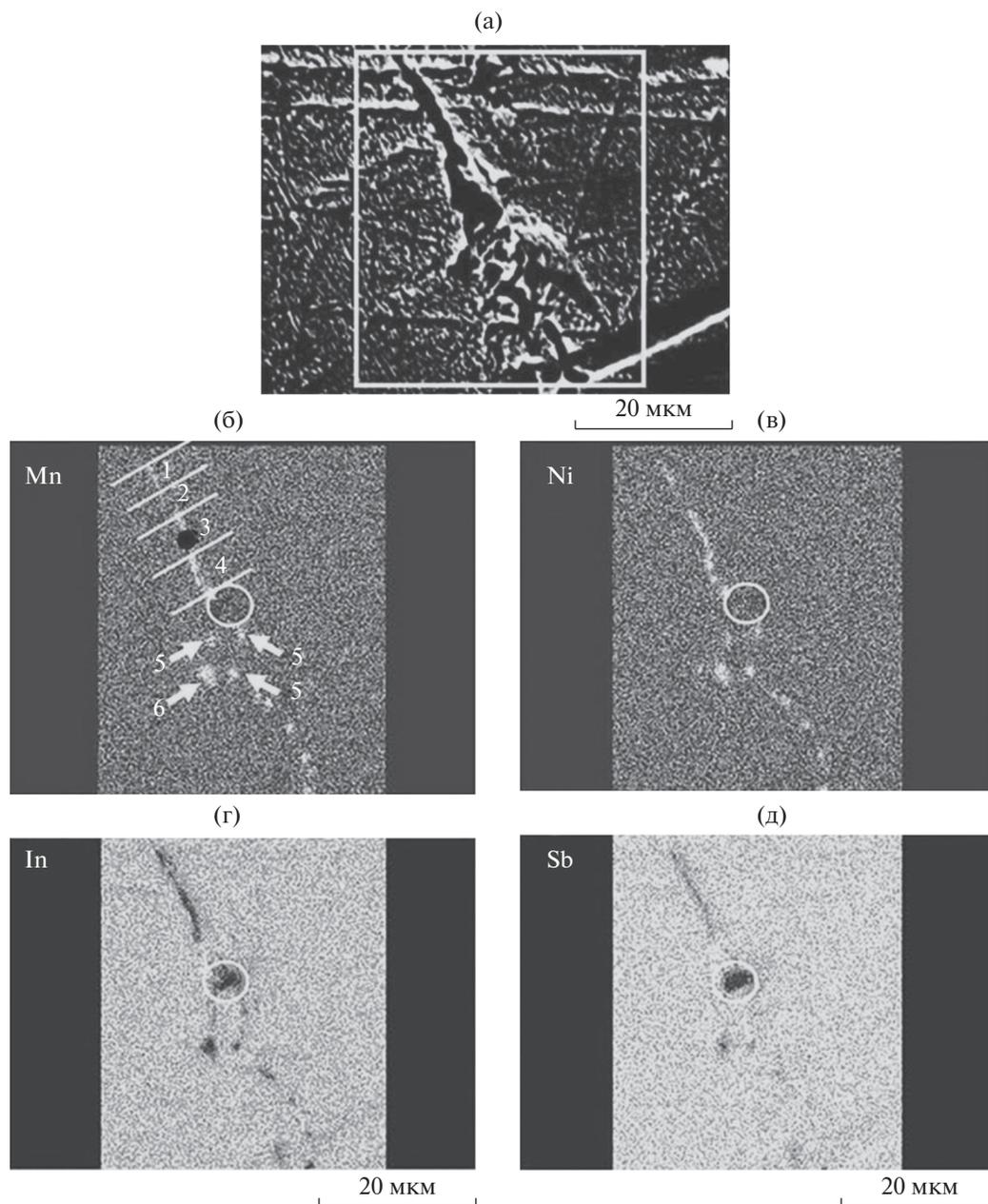


**Рис. 3.** Микроструктура внутренней крупноблочной области образца (а) и распределение интенсивности рентгеновского излучения Ni и Mn вдоль линии сканирования электронным зондом (б).

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  $\text{InSb}(\text{Ni}, \text{Mn})$ . Подтверждено наличие фаз Гейслера в образце, выпадающих в виде микровключений на дислокациях крупноблочного поликристалла  $\text{InSb}$ .

Вместе с тем в синтезированном материале обнаружены микропоры, являющиеся препятствием движению дислокаций в  $\text{InSb}$ . В местах скопления дислокаций у микропоры сегрегирующие

на них атомы примеси образуют участки различных элементных составов, а именно:  $\text{Ni-Mn-Sb}$  и  $\text{Ni-Mn-Sb}$  со следами  $\text{In}$ . На отдельных дислокациях выпадают микровключения, близкие по составу к  $\text{Ni}_{1,1}\text{MnSb}$ .

### 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](https://doi.org/10.1016/0304-8853(84)90113-6)
26. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник.* М.: Наука, 1979.