

## РАЗБАВЛЕННЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ InSb-Mn

Саньгин В.П., Пашкова О.Н., Филатов А.В.\*, Изотов А.Д.  
Лаборатория термодинамических основ неорганического материаловедения ИОНХ РАН  
\* Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

### АННОТАЦИЯ

По данным исследований магнитных свойств пересыщенных твердых растворов замещения  $In_{1-x}Mn_xSb$  образцы до 0,5 ат. % Mn имели микровключения, близкие по составу ферримагнитному соединению  $Mn_2Sb$ , структура которого имеет слойный характер с двумя структурно-неэквивалентными положениями магнитоактивного марганца Mn1 и Mn2. Легирование  $Mn_2Sb$  цинком приводит к разрушению одной из магнитных подрешеток и превращению ферримагнетика в ферромагнетик. Это свойство было положено в основу создания новых разбавленных материалов на основе InSb-Mn с температурой Кюри вблизи 320 К.

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез разбавленных магнитных полупроводников (РМП) является одним из перспективных направлений технологии материалов спинтроники. За последние несколько лет был сформирован целенаправленный поиск РМП на основе легирования d-элементом Mn полупроводникового соединения InSb. Перспективы выбора антимонида индия в качестве матрицы твердого раствора InSb-Mn, как и результаты исследования электрических и магнитных свойств твердых растворов, изложены и обсуждены в [1-4]. По данным проведенных исследований установлена общая картина растворимости марганца в закаленных образцах InSb-Mn.

Четверть вводимых количеств растворенного Mn имеет характер твердого раствора замещения  $In_{1-x}Mn_xSb$  со слабым кластерным ферромагнетизмом ( $T_c = 21$  К). Однако, начиная с 0,25 ат% легирующего Mn, растворы  $In_{1-x}Mn_xSb$  становятся пересыщенными, происходит выпадение фаз переменного состава в виде включений размером  $\sim 1$  мкм. До 0,5 ат. % Mn магнитные свойства образцов определяют выпадающие из раствора фазы переменного состава на основе ферримагнитного  $Mn_2Sb$ , а выше 0,5 ат.% Mn – фазы переменного состава на основе ферромагнитного MnSb (рис.1) [4].

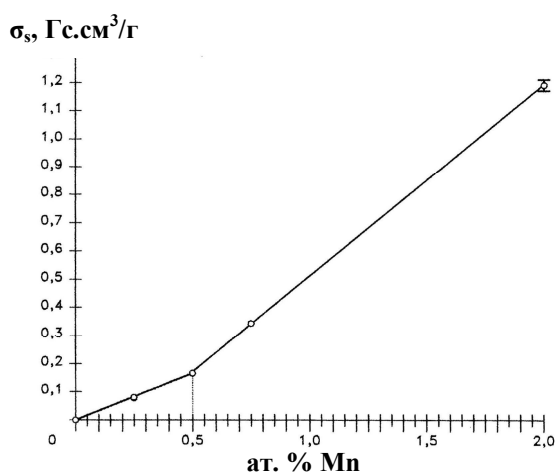


Рис.1. Намагниченности насыщения растворов InSb-Mn.

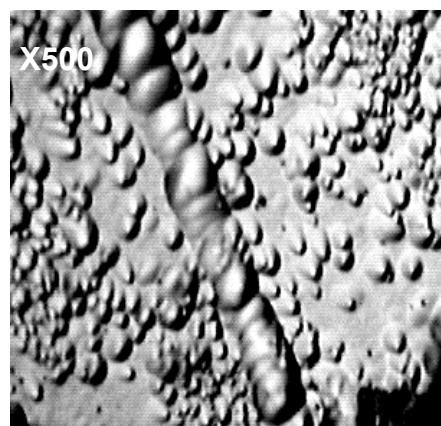


Рис.2. Дислокации в растворах InSb-Mn.

Порядок чередования выпадающих из раствора замещения фаз переменного состава связан с сегрегацией марганца на микроскопически наблюдаемых дефектах кристаллической решетки InSb, в том числе на многочисленных дислокациях (рис.2) [5].

Экспериментально наблюдаемые три типа магнетиков в системе InSb-Mn определили три направления поиска новых разбавленных магнитных материалов.

Первое направление основано на выделении из наблюдаемых магнетиков твердого раствора замещения  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ . Обычно это достигается созданием пленок InSb с высоким содержанием марганца (порядка 10 ат. %). Крайне неэкономичный способ получения пленок планируется заменить методом сверхбыстрого охлаждения расплавов – спиннингованием расплава (melt spinning) - на диске, вращающемся со скоростью до 2 км/мин и, позволяющим получать ленты быстро закаленного материала шириной 1-3 мм и толщиной 20-60 мкм.

Второе направление основано на развитии дислокационного магнетизма. При этом предполагается повысить значения температуры Кюри и предельной намагниченности ограниченных твердых растворов InSb-Mn намеренным введением в эту систему дислокаций с высокой плотностью. Создание сетки дислокаций общей плотностью порядка  $10^6 \text{ см}^{-2}$  интенсифицирует ее взаимодействие с атомами примеси d-элемента и образует из них облака Коттрелла с процентным содержанием примеси, более высоким, чем ее валовое содержание в границах твердого раствора. Согласно проведенным расчетам и имеющимся литературным данным, образование облаков Коттрелла сопровождается ростом концентрации носителей заряда, а, следовательно, ростом  $T_c$  и намагниченности материала.

Третье направление в поиске новых разбавленных магнитных материалов основано на пресечении дислокационного магнетизма в системе InSb-Mn введением наряду с d-элементом магнитно неактивных, но изовалентных ему, элементов цинка и кадмия. Имея более высокие параметры массопереноса, эти элементы опережают марганец при декорировании дислокаций и приводят к образованию химических кластеров на основе ферримагнитного  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ . В настоящей работе рассмотрены и обсуждены результаты совместного легирования InSb марганцем и цинком, предпринятого для предотвращения выпадения Mn на дислокациях.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным электронно-зондового микроанализа, образцы InSb, легированные Mn и Zn, содержали микроструктурные объекты с резко очерченными границами и повышенным содержанием легирующих элементов. Однако количество микровключений в образцах InSb-Mn,Zn было на порядок меньше, чем в образцах InSb-Mn [1]. По данным микроанализа в образцах с добавкой 1 ат.% Mn и 3,9 ат.% Zn практически весь Zn и половина Mn, введенных в InSb, участвуют в образовании твердого раствора. Следовательно, солегирование марганца цинком увеличивает растворимость марганца в InSb, не давая ему занять позиции в ядрах дислокаций и их окрестностях.

По данным электрофизических исследований эти образцы имели дырочный тип проводимости с концентрацией носителей заряда  $2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , большей, чем образцы (In, Mn)Sb ( $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) с той же добавкой марганца.

Для ответа на вопросы, достигнуто ли при этом существенное улучшение магнитных характеристик твердого раствора и какова роль микровключений с повышенным содержанием Zn и Mn, были проведены исследования образцов на вибрационном магнитометре и магнитных весах Фарадея [6].

Температурная зависимость намагниченности  $\sigma(T)$  твердого раствора образца InSb + 1 ат.% Mn + 3,9 ат.% Zn (рис. 3) свидетельствует о том, что в исследованном образце содержатся две магнитоактивные фазы с температурами Кюри  $T_{c1} \approx 315 \text{ К}$  и  $T_{c2} = 365 \text{ К}$ .

Общий вид кривой рис.3 аналогичен результатам исследования температурной зависимости удельной намагниченности твердых растворов  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$  ( $0,4 < x < 1,0$ ) (рис.4) [7], согласно которым сплавы  $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$  ( $0,5 \leq x \leq 1,0$ ) при структурной однофазности характеризуются магнитной двухфазностью с двумя точками Кюри –  $T_{c1} \approx 320\text{К}$  и  $T_{c2} \approx 550\text{К}$ .

Наличие двух магнитных фаз авторы [7] объясняют следующим образом. Тетрагональная кристаллическая структура ферромагнитного соединения  $Mn_2Sb$  имеет слоевой характер с двумя структурно-неэквивалентными положениями магнитоактивного марганца  $Mn1$  и  $Mn2$  с различными по величине и противоположно направленными магнитными моментами. Магнитный момент  $Mn2$  по величине приблизительно в два раза больше магнитного момента  $Mn1$ . По данным нейтронографии немагнитный цинк замещает в решетке  $Mn_2Sb$  марганец в структурных позициях  $Mn2$  и вблизи концентрации  $x = 0,5$  результирующий магнитный момент должен быть равен нулю.

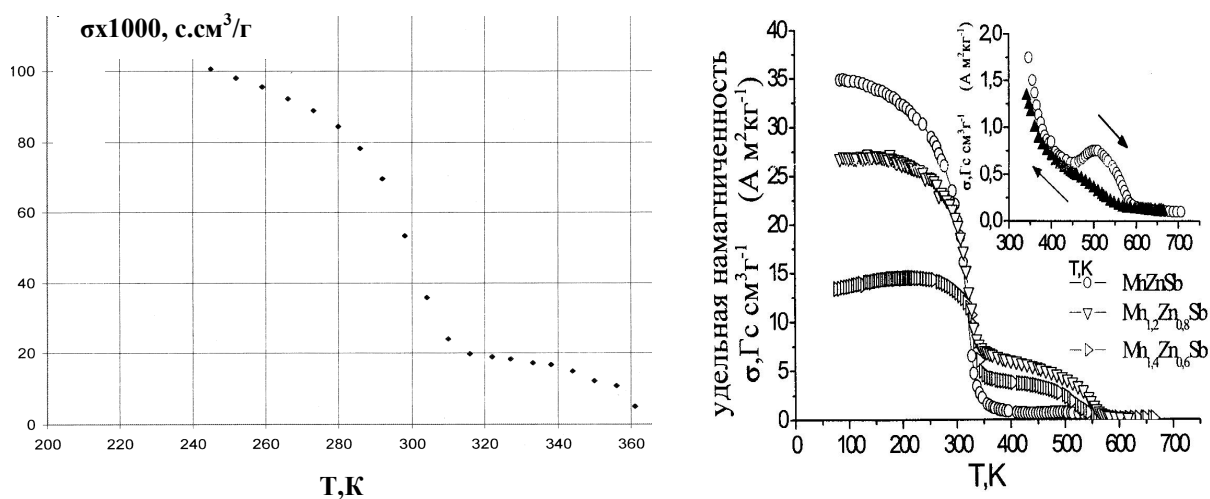


Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности твердого раствора  $(In,Mn,Zn)Sb$  с концентрацией примесей 1 ат.%  $Mn$  + 3,9 ат.%  $Zn$  ( $H=1$  кЭ).

Рис.4. Температурная зависимость удельной намагниченности твердых растворов  $Mn_{2-x}Zn_xSb$  ( $0,4 < x < 1,0$ ). Вставка - нагрев и охлаждение для эквиатомного состава  $MnZnSb$  [7].

Ведущей в формировании результирующего магнитного момента сплавов  $Mn_{2-x}Zn_xSb$  при  $x > 0,5$  является подрешетка  $Mn1$ , роль которой непрерывно возрастает с увеличением концентрации цинка. В объеме образца реализуется магнитное двухфазное состояние, соответствующее двум изоструктурным областям: фаза 1 - с ферромагнитной структурой  $Mn1$  ( $Mn2$  замещен  $Zn$ ) и фаза 2 - с ферримагнитной структурой типа  $Mn_2Sb$ , определяемой атомами  $Mn1$  и не замещенными цинком атомами  $Mn2$ .

Результирующее обменное взаимодействие в ферромагнитной фазе 1 существенно слабее за счет увеличения расстояний между магнитоактивными атомами и меньших значений их магнитных моментов. Поэтому разрушение магнитного порядка в ферромагнитной фазе 1 происходит при более низких температурах (320-340 К). Магнитное разупорядочение фазы 2 с более сильными обменными связями, характерными для ферримагнетика  $Mn_2Sb$ , происходит вблизи 550 К (для чистого  $Mn_2Sb$   $T_c = 550$  К).

Микроанализ включений в образцах  $InSb-Mn,Zn$  показал, что рентгеновские интенсивности  $Mn$  и  $Zn$  были примерно одинаковы, на основании чего был сделан вывод о том, что включения содержат составы, близкие эквиатомному  $MnZnSb$ . Соотношение амплитуд обеих волн намагниченностей на рис. 3 близко по величине для образца  $Mn_{1,2}Zn_{0,8}Sb$  на рис. 4.

По данным наших исследований температура Кюри  $T_{c1} \approx 320$ К снижена до 315К и дальний магнитный порядок во второй магнитной фазе разрушается при  $T_{c2} \approx 360$ К, а не при  $\sim 550$ К, что, возможно, связано с дополнительным магнитным разупорядочением ферримагнитной фазы 2, вызванного примесями  $In$  и  $Sb$ .

Для выделения ферромагнитной фазы с  $T_{c1} \approx 320$ К были синтезированы образцы с неизменным содержанием цинка, но с повышенным и с пониженным содержанием

марганца относительно ранее исследованного состава  $\text{InSb} + 1 \text{ ат.}\% \text{ Mn} + 3,9 \text{ ат.}\% \text{ Zn}$ . Как следует из рис.5. для образца с пониженным содержанием марганца характерно наличие только одной ферромагнитной фазы с критической температурой  $T_c = 320 \text{ K}$ .

Согласно проведенному анализу свойств материалов на основе  $\text{InSb-Mn}$ , материал на основе твердых растворов  $\text{InSb-Mn}$  с добавками магнитно неактивного элемента  $\text{Zn}$  на сегодняшний день является единственным из серии  $\text{InSb-Mn}$ , имеющий  $T_c$ , только на 20 градусов повышающий комнатную температуру, что позволяет при необходимости мизерной затратой тепловой энергии перевести разбавленный магнитный материал в чисто полупроводниковое состояние.

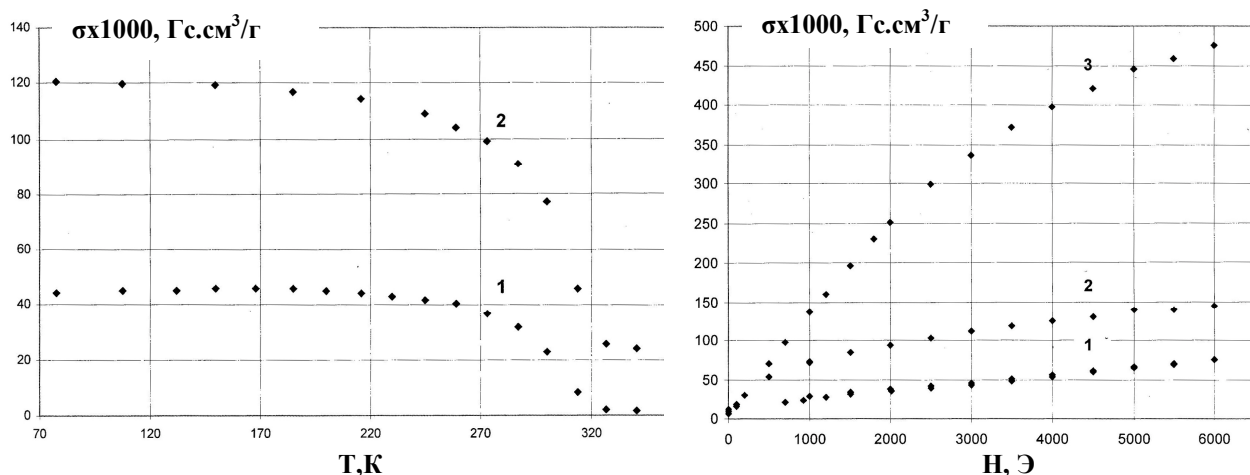


Рис. 5. Температурная зависимость удельной намагниченности твердых растворов  $(\text{In,Mn,Zn})\text{Sb}$  с концентрацией легирующих примесей  $0,8 \text{ ат.}\% \text{ Mn} + 3,9 \text{ ат.}\% \text{ Zn}$  (1) и  $1,2 \text{ ат.}\% \text{ Mn} + 3,9 \text{ ат.}\% \text{ Zn}$  (2) ( $H=1 \text{ кЭ}$ ).

Рис. 6. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля твердых растворов  $\text{InSb} + 0,8 \text{ ат.}\% \text{ Mn} + 3,9 \text{ ат.}\% \text{ Zn}$  (1),  $\text{InSb} + 1,2 \text{ ат.}\% \text{ Mn} + 3,9 \text{ ат.}\% \text{ Zn}$  (2) и  $\text{InSb} + 1 \text{ ат.}\% \text{ Mn} + 3,9 \text{ ат.}\% \text{ Cd}$  (3).

Не менее интересны предварительные результаты солегирирования твердых растворов  $\text{InSb-Mn}$  кадмием. Так, образец  $\text{InSb} + 1 \text{ ат.}\% \text{ Mn} + 3,9 \text{ ат.}\% \text{ Cd}$  имеет удельную намагниченность впятеро большую, чем намагниченность образцов, солегирированных цинком (рис.6). Температурная зависимость удельной намагниченности по предварительным данным указывает на то, что эти образцы имеют температуру Кюри порядка  $400 \text{ K}$ .

Таким образом, меняя соотношение солегирирующих  $\text{Zn}$  и  $\text{Cd}$  можно синтезировать непрерывный ряд полупроводниковых материалов на основе  $\text{InSb-Mn}$  с точкой Кюри в области  $320\text{--}400 \text{ K}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V.A. Ivanov, O.N. Pashkova, V.P. Sanygin, et al.//J. Magn. Magn. Mat., 2007, №3010, p.2132.
2. В.А. Иванов, О.Н. Пашкова, Е.А. Уголкова и др.//Неорган. мат., 2008, т.44, №10, с.1168.
3. В.П. Саныгин, О.Н. Пашкова, В.А. Иванов. // Неорган. мат., 2008, т.44, №12, с.1425.
4. Саныгин В.П., Пашкова О.Н., Филатов и др. // Неорган. мат, 2010, т.46, №8, с.901.
5. Саныгин В.П., Пашкова О.Н., Филатов и др.//Сб. докл. междунар. науч. конф.: Актуальные проблемы физики твердого тела. НАНБ, Минск. (2009). с.175.
6. Саныгин В.П., Пашкова О.Н., Филатов и др.//Сб. докл. междунар. науч. конф.: Актуальные проблемы физики твердого тела. НАНБ, Минск. (2009). с.172.
7. В.М. Рыжковский, В.И. Митюк.//Сб. докл. междунар. науч. конф.: Актуальные проблемы физики твердого тела. НАНБ, Минск. (2005). С.126.