DOI: 10.17725/rensit.2020.12.341

Сегрегация Mn на дефектах кристаллической решетки GaSb

Саныгин В.П., Пашкова О.Н., Изотов А.Д.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, http://igic.ras.ru/
Москва 119991, Российская Федерация

E-mail: sanygin@igic.ras.ru, olg-pashkova@yandex.ru, izotov@igic.ras.ru

Поступила 08.06.2020, рецензирована 22.06.2020, принята 30.06.2020
Представлена действительным членом РАЕН С.П. Губиным

Аннотация: **При легировании антимонида галлия 2 ат.% Mn установлено, что в результате закалки расплава марганец сегрегирует на зернообразующих дислокациях кристаллической текстуры GaSb (111) в виде микровключений на основе ферромагнитного соединения MnSb. Атомы марганца сегрегируют на дислокациях GaSb дискретно с периодическим дистанционированием включений друг от друга. Размеры включений составляют величину порядка 1 мкм, различаются по составу и магнитным свойствам, но в среднем их состав и свойства соответствуют ферромагнитной фазе $Mn_{1,1}Sb$. При T = 4 K кристаллическая анизотропия GaSb<Mn> сопровождается магнитной анизотропией; при T = 300 K сферические кластеры магнитного полупроводника сохраняют свойства магнитомягкого ферромагнетика с коэрцитивной силой $H_c \approx 10$ Э.**

Ключевые слова: **магнитные полупроводники, дефекты кристаллической решетки, дислокации**

УДК 548.4;620.186

Для цитирования: Саныгин В.П., Пашкова О.Н., Изотов А.Д. Сегрегация Mn на дефектах кристаллической решетки GaSb. *РЭНСИТ,* 2020, 12(3):341-348. DOI: 10.17725/rensit.2020.12.341.

Mn Segregation on Defects of a GaSb Crystall Lattice

Vladimir P. Sanygin, Olga N. Pashkova, Alexander D. Izotov

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, http://igic.ras.ru/
Moscow 119991, Russian Federation

E-mail: sanygin@igic.ras.ru, olg-pashkova@yandex.ru, izotov@igic.ras.ru

Received Juni 08, 2020; peer reviewed Juni 22, 2020; accepted Juni 30, 2020

Abstract: **When doping gallium antimonide with 2 at.% Mn, it was found that, as a result of quenching of the melt, manganese segregates on grain-forming dislocations of the crystalline GaSb (111) texture in the form of microinclusions based on the ferromagnetic compound MnSb. Manganese atoms segregate on GaSb dislocations discretely with periodic spacing of inclusions from each other. The dimensions of the inclusions are of the order of 1 μm, they differ in composition and magnetic properties, but on average their composition and properties correspond to the ferromagnetic phase $Mn_{1,1}Sb$. At T = 4 K, the crystalline anisotropy of GaSb <Mn> is accompanied by magnetic anisotropy; at T = 300 K, spherical clusters of a magnetic semiconductor retain the properties of a soft magnetic ferromagnet with a coercive force $H_c \approx 10$ E.**

Keywords: **magnetic semiconductors, crystal lattice defects, dislocations**

PACS: 61.46+w; 61.72-y.

For citation: Vladimir P. Sanygin, Olga N. Pashkova, Alexander D. Izotov. Mn Segregation on Defects of a GaSb Crystal Lattice. *RENSIT*, 2020, 12(3):341-348. DOI: 10.17725/rensit.2020.12.341.

Содержание

1. **Введение (342)**
2. **Методика эксперимента (342)**
3. **Экспериментальные результаты и их обсуждение (343)**
4. **Выводы (347)**

Литература (347)

1. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени становится все более очевидным, что создание материалов для спиновой электроники в виде разбавленных магнитных полупроводников (РМП) на основе полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ с температурой Кюри 300 К и выше весьма проблематично [1,2]. Легирование *d*-элементами этих полупроводников, которые имеют узкую область гомогенности, приводит к образованию магнитных микровключений на дефектах кристаллической решетки синтезируемых материалов. В частности, согласно результатам электронно-зондового микроанализа, текстурированные поликристаллы антимонида индия, легированного марганцем, InSb<Mn>, полученные закалкой расплава, содержали многочисленные включения с повышенным содержанием марганца размером 1 мкм и менее, расположенные как в самих зернах, так и на границах между ними [3]. Позднее было установлено, что местами скопления марганца являются выходы зернообразующих дислокаций на поверхность образцов и большая его часть сегрегирует на дислокациях InSb [4].

В работе [5] на основании анализа имеющихся литературных и экспериментальных данных была сформулирована концепция примесного дислокационного магнетизма, согласно которой основная часть атомов примеси сегрегирует на дислокациях кристаллической решетки полупроводника, что и определяет его электрические и магнитные свойства.

В настоящей работе ставится задача найти связь строения и химического состава дислокаций кристаллической решетки полупроводникового соединения GaSb, легированного марганцем, с его магнитными свойствами.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе [6] был исследован ферромагнетизм сплава полупроводникового соединения GaSb с 2% Mn. В качестве исходных компонентов для получения объемных образцов GaSb<Mn> использовали антимонид галлия *p*-типа с концентрацией носителей $p = 2.1\times10^{16}$ см$^{-3}$ и подвижностью 2.5×10^{3} см^{2}/(В·с) и чистый Mn (99.99%).

Нагревание смеси проводили в вакуумированной кварцевой ампуле со скоростью 200 град/ч до T = 1200 К и выдерживали при этой температуре 24 ч. Закалку расплава проводили в воде со льдом при вертикальном положении кварцевой ампулы.

Для исследования свойств сплава из слитка GaSb<Mn> изготавливали порошки и поперечные металлографические шлифы со средними размерами 2×2×5 мм.

Все исследования проводили на установках ЦКП ИОНХ РАН.

РФА образцов выполняли при комнатной температуре на дифрактометре Bruker в режиме пошагового сканирования (интервал углов 2θ 10°÷80°, шаг сканирования $\Delta 2\theta$ = 0.02°). Использовали CuK_{α}-излучение (Ni фильтр, λ = 1.5418 Å), которое в последующем при обработке спектров раскладывалось на $K_{\alpha1}$- и $K_{\alpha2}$-составляющие.

Исследования поверхности шлифа проводили методом сканирующей электронной микроскопии на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40.

Магнитные свойства образцов GaSb<Mn> при температурах T = 4 К и T = 300 К и магнитном поле до H = 50 кЭ изучали на автоматизированном комплексе PPMS-9 (Quantum Design). Абсолютная чувствительность при измерении DC-намагниченности составляла $\pm 2.5\times10^{-5}$ Гс·см^{3}.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На **рис. 1***а* представлена дифрактограмма порошка сплава GaSb с 2% Mn, на которой кроме рефлексов GaSb присутствуют три слабых дополнительных рефлекса, проиндицированные как рефлексы фазы $Mn_{1.1}Sb$, имеющей гексагональную структуру с параметрами ячейки a = 4.157, c = 5.757 Å (ICDD PDF№01-077-8198). Температурная зависимость намагниченности образца подтверждает факт образования ферромагнитной фазы $Mn_{1.1}Sb$ с температурой Кюри $T_C \approx 560$ К. Параметр кристаллической решетки a GaSb<Mn> уменьшен на 0.016 Å, что может быть связано с сжимающими напряжениями, возникающими при закалке [6].

Действительно, разница на порядок в коэффициентах линейного теплового расширения синтезируемого материала (ТКР GaSb $\alpha = \sim 5\times10^{-6}$ K^{-1} [7]) и кварцевой ампулы (ТКР $\alpha = \sim 0.5\times10^{-6}$ K^{-1} [8]) неизбежно приводит не только к изменению параметра кристаллической решетки, но и к образованию многочисленных дефектов кристаллической решетки полупроводника.

Было установлено, что если поперечный кристаллографический шлиф, изготовленный из полукруглой части полученного слитка имел микроструктуру поликристалла, то шлиф, изготовленный из цилиндрической части слитка – микроструктуру текстурированного

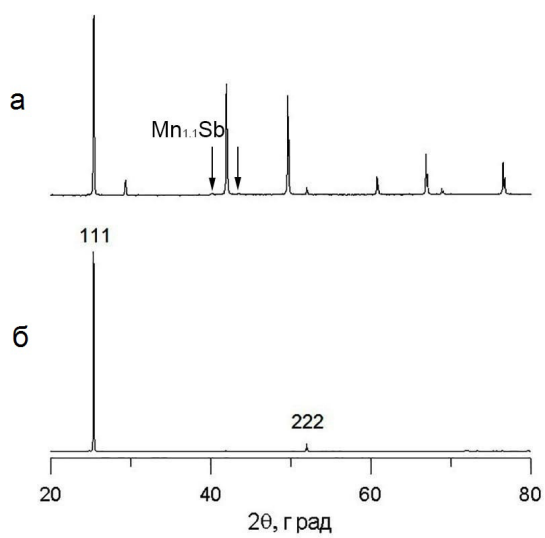


Рис. 1. *Дифрактограммы порошка (а) и поперечного металлографического шлифа (б) GaSb<Mn>.*

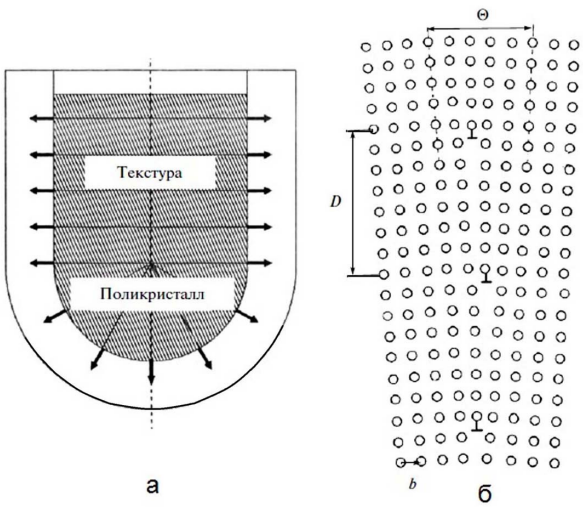


Рис. 2. *Схема положения ампулы и отвода тепла от расплава при закалке GaSb<Mn> (а), приводящая к образованию текстуры с малоугловыми границами (б).*

поликристалла GaSb (111). Микроструктурное отличие поперечных шлифов является следствием вертикального положения ампулы с расплавом и радиальным отводом тепла в момент закалки (**рис. 2***а*).

Образование текстурированного поликристалла говорит о том, что приоритетным типом дефектов кристаллической решетки цилиндрической части слитка являются зернообразующие дислокации.

Согласно [5], это наблюдение является очень важным, так как среди прочих дефектов кристаллической решетки в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^{V}$ дислокации, благодаря своим исключительным свойствам – ярко выраженной анизотропии деформации решетки и способности сегрегировать на себе атомы примеси, занимают особое место.

Сегрегация примеси на линии дислокации происходит следующим образом. В зоне полуплоскости краевой дислокации (**рис. 2***б*) решетка находится в состоянии избыточного гидростатического давления, тогда как с противоположной стороны плоскости скольжения имеется гидростатическое разрежение [9]. Если кристалл находится при достаточно высоких температурах, когда подвижность элементов решетки велика, атомы примеси перемещаются в эти области аномальных гидростатических давлений и на дислокационных линиях происходит

накопление примесных атомов с образованием облаков Коттрелла [10]. При этом осевшие на дислокации примеси блокируют ее движение, как бы "пришпиливая" или, иначе, фиксируя линию дислокации в некоторых точках [11].

Согласно [9] граница между зернами считается малоугловой, если ориентационное различие между примыкающими участками кристалла мало. В простейшем случае граница зерна строится из одного вида дислокаций, например, только из краевых (рис. 2а). Области по обе стороны границы зерен взаимно наклонены друг к другу, причем ребро двугранного угла расположено вдоль границы зерен.

Если Θ – угол наклона, D – расстояние между точками выхода дислокаций и b – вектор Бюргерса дислокации, то для малого угла наклона можно вывести соотношение $\Theta = b/D$.

Согласно приведенной формуле при постоянстве параметров Θ и b расстояние между точками выхода дислокаций D является строго постоянной величиной. Строгое дистанционирование зернограничных дислокаций обеспечивает строгое дистанционирование точек сегрегации атомов легирующей примеси на дислокациях.

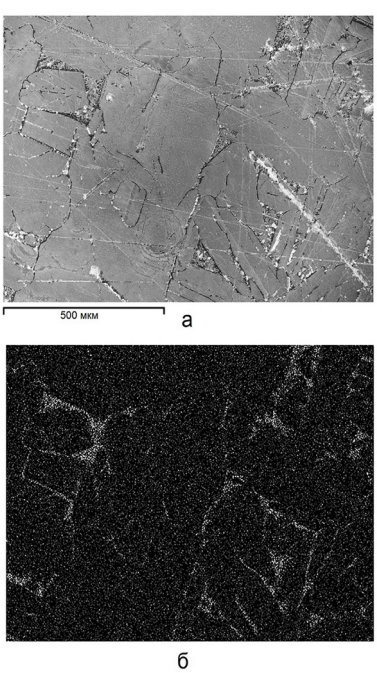


Рис. 3. *Электронная (а) и рентгеновская MnK_a (б) топографии поверхности поперечного металлографического шлифа GaSb<Mn>.*

В нашем случае из данных сканирующей электронной микроскопии поверхности металлографического шлифа следует, что поверхность магнитного полупроводника GaSb<Mn> состоит из микроскопических неоднородностей в виде ямок травления, которые скапливаются в топографических блоках треугольной формы (**рис. 3***а*).

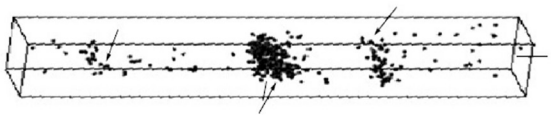
Согласно результатам топографического анализа, микроскопические неоднородности в виде отрезков прямых, состоящих из ямок травления на рис. 3*а*, являются плоскостями скольжения дислокаций. На основании этого делается вывод о том, что возникновение линейных дефектов кристаллической решетки – дислокаций и их движение в процессе закалки расплава антимонида галлия, легированного марганцем, являются основой формирования микроструктуры магнитного полупроводника GaSb<Mn>.

Результат сканирования того же участка поверхности образца в рентгеновском излучении марганца (**рис. 3***б*) подтверждает то, что примесный марганец, в основном содержится, в этих топографических блоках, сегрегируя на дислокациях.

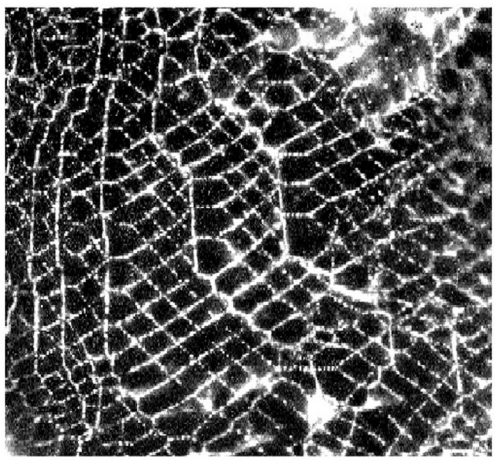
Таким образом, синтез магнитного полупроводника GaSb<Mn> закалкой расплава происходит в два этапа. На первом этапе образуются дислокации, из которых формируются топографические блоки микроструктуры, на втором – примесный марганец заполняет пустые дислокации.

Согласно литературным данным, заполнение дислокаций атомами примеси происходит дискретно. Например, в [12] были замечены значительные отклонения от модели облака Коттрелла как равномерного распределения атомов примеси по цилиндрическим слоям, коаксиальным оси дислокации. Экспериментальные данные [13] также указывают на дискретный характер сегрегации углерода вдоль оси дислокации в мартенситном сплаве с образованием цепочки сегрегационных атмосфер диаметром 14 ± 2 нм (**рис. 4***а*).

Дискретный характер выпадения примеси на дислокациях отмечен и в более ранних работах по исследованию дислокаций в различных материалах. Например, в работе

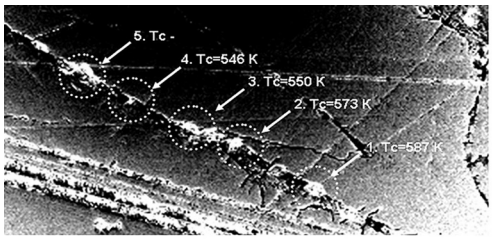


а

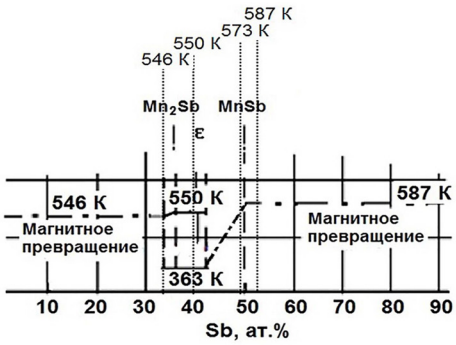


б

Рис. 4. *Распределение примеси вдоль дислокаций: а - распределение нанокластеров Fe_3C вдоль дислокаций в железе (изображение получено в атомно-силовом микроскопе с использованием трехмерного зонда); б - выделение AgCl на визуально наблюдаемой пространственной дислокационной сетке в кристалле KCl (× 600).*



а



б

Рис. 5. *Выходы дислокаций на поверхность GaSb<Mn> (×500) (а) и их составы на линиях магнитных превращений диаграммы состояния Mn–Sb (б).*

[14] приведено изображение выделений AgCl на визуально наблюдаемой пространственной дислокационной сетке в кристалле KCl, отличающееся удивительно строгим периодическим дистанционированием включений друг от друга (рис. 4*б*). При этом размеры включений и расстояния между ними одинаковы и составляют величину 1 мкм.

Включения примеси слитка закаленного расплава GaSb<Mn> имеют микронные размеры, соизмеримые с диаметром эффективной области возбуждения рентгеновского излучения электронного зонда, равного 1 мкм [15], что позволяет провести определение химического состава в каждом из включений.

В качестве примера рассмотрим цепочку микрообъектов на малоугловой границе GaSb<Mn> (**рис. 5***а*). В **Таблице 1** приведены результаты определения химического состава каждого из пронумерованных микрообъектов, из которой следует, что микрообъекты с номерами №№ 1-4 являются микровключениями из марганца и сурьмы, а микрообъект № 5 – пустым выходом дислокации на поверхность образца.

Данные Табл. 1 были нанесены на линии магнитных превращений диаграммы состояния Mn-Sb [16] (**рис. 5***б*), что позволило не

Таблица 1

Химический состав микровключений на дислокациях

№ включения	% ат Mn	Ga	Sb
1	48.41		51.59
2	50.52		49.48
3	66.76		33.24
4	62.10		39.90
5		48.22	51.78
1-4	Средний состав, ат%		
	56.95		43.05

Таблица 2

Температура Кюри и тип магнетизма микровключений на дислокациях

№ включения	Температура Кюри T_c, К	Тип магнетизма
1	587	ферромагнетик
2	573	ферромагнетик
3	550	ферромагнетик
4	546	ферромагнетик
5	-	диамагнетик
Среднее	564	ферро-/ферримагнетик

только провести фазовую идентификацию микровключений, но также определить тип магнетизма и температуру Кюри каждого из них (**Таблица 2**). Определенные значения температуры Кюри нанесены на рис. 5*а*. Средняя температура Кюри исследованных магнитных включений составляет T_c = 564 К и соответствует T_c = ~560 К работы [6].

Исследования при Т = 4 К показали зависимость намагниченности металлографического шлифа GaSb<Mn> от угла его поворота к направлению магнитного потока и ее практическое отсутствие при T = 300 К (**рис. 6***а*).

По данным рис. 6а делается вывод о том, что при низких температурах кристаллическая анизотропия образца сопровождается его магнитной анизотропией, вызванной упорядоченным размещением магнитных кластеров на дислокациях по кристаллографическим направлениям <110>.

Уменьшение магнитной анизотропии образца с ростом температуры связывается с разрушением ферромагнетизма кластеров малых размеров тепловыми колебаниями атомов по мере приближения к суперпарамагнитному состоянию.

Измерение магнитных свойств показало, что при температуре T = 300 К образец GaSb<Mn> еще сохраняет свойства ферромагнетика с коэрцитивной силой магнитомягкого материала $H_c \approx 10$ Э (рис. 6*б*).

Это подтверждают и результаты расчетов работы [6], в которой по измерениям намагниченности после охлаждения без поля (ZFC) и охлаждения в поле (FC) сделан вывод о том, что ферромагниные микровключения при комнатной температуре близки к суперпарамагнитному состоянию с температурой блокировки магнитных моментов ферромагнитных кластеров $T \approx$ 300 К. Рассчитанный эффективный размер блокируемых кластеров составляет величину ≈ 200 нм, что в несколько раз меньше среднего размера наблюдаемых магнитных микровключений на дислокациях.

На **Рис. 7**а показан участок поверхности образца с горизонтальным выходом на поверхность смешанной линейно-винтовой дислокации с несколькими сферическими кластерами и схема прямоугольной петли гистерезиса бита информации на одном из них. Следовательно, сферические кластеры на дислокациях могут быть использованы как

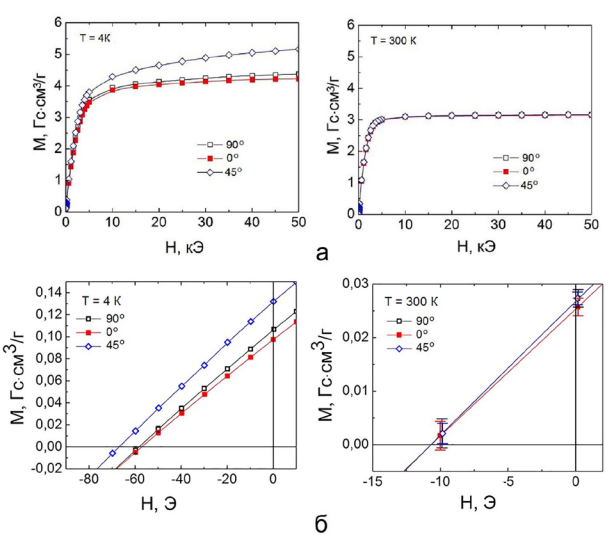


Рис. 6. *Полевые зависимости намагниченности (а) и коэрцитивная сила (б) поперечного металлографического шлифа GaSb<Mn> в зависимости от угла поворота при T = 4 K и 300 K.*

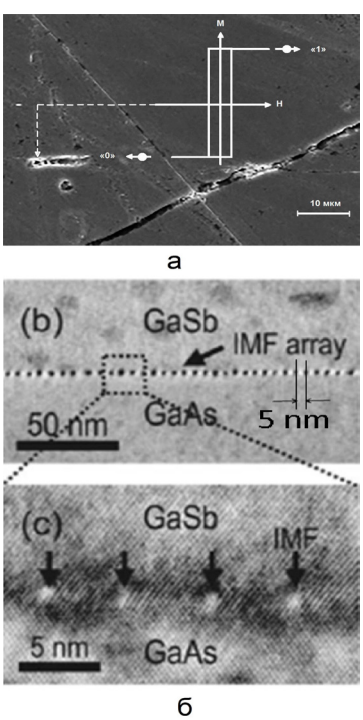


Рис. 7. *Возможные области применения сегрегации магнитной примеси на дислокации: а - сферические кластеры на горизонтальном выходе дислокации на поверхность образца GaSb<Mn> и схема петли гистерезиса бита информации на одном из них; б - дислокации несоответствия на гетерогранице GaSb/GaAs по данным* [17].

биты информации компьютерной оперативной памяти.

Интеграция магнитных систем в полупроводниковую электронику предполагает сращивание слоев полупроводников одинаковой сингонии с различающимися структурными параметрами и, как следствие, образование между ними прослойки дислокаций несоответствия (рис. 7*б*) [17,18].

Варьируя структурные параметры полупроводников, концентрацию легирующего элемента и условия получения, возможно создание на дислокациях несоответствия базовых элементов магниторезистивной оперативной памяти (MRAM) различных размеров и плотности.

4. ВЫВОДЫ

Установлено, что закалка расплава GaSb<Mn> в воду при вертикальном расположении ампулы, радиальном отводе тепла и разнице в КТР синтезируемого материала и кварца приводит к образованию текстуры (111) GaSb и является эффективным методом генерации зернообразующих дислокаций высокой плотности.

Атомы марганца сегрегируют на дислокациях GaSb дискретно с периодическим дистанционированием включений друг от друга. Размеры включений составляют величину порядка 1 мкм.

По данным микроанализа включения на дислокациях различаются по составу и магнитным свойствам, но общий состав близок фазе $GaSb_{1,1}Mn$, наблюдаемой методом РФА, а средняя температура Кюри микровключений соответствует T_c = ~560 К, определенной в результате магнитных измерений GaSb<Mn>.

Микронные размеры включений на дислокациях приближают их ферромагнитное состояние к суперпарамагнитному и при низких температурах вызывают магнитную анизотропию.

При комнатной температуре GaSb<Mn> сохраняет свойства ферромагнетика с коэрцитивной силой магнитомягкого материала $H_c \approx 10$ Э. Микровключения на дислокациях могут быть использованы как биты информации компьютерной оперативной памяти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов ВА, Аминов ТГ, Новоторцев ВМ, Калинников ВТ. Спинтроника и спинтронные материалы. *Изв. АН. Сер. хим.* 2004(11):2255-2303.
2. Munekata H, Ohno H, von Molnar S, Segmuller A, L.L. Chang, L. Esaki. Diluted magnetic III—V semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, 63:1849. DOI: 10.1103/PhysRevLett.63.1849.
3. Pashkova ON, Sanygin VP, Ivanov VA et al. Synthesis and properties of $In_{1-x}Mn_xSb$ solid solutions. *Inorganic Materials*, 2006, 42(5):459-462. DOI: 10.1134/S0020168506050013. [Пашкова ОН, Саныгин ВП, Иванов ВА. и др. Синтез и свойства твердых растворов $In_{1-x}Mn_xSb$. *Неорганические материалы,* 2006, 42(5):519-522].
4. Sanygin VP, Filatov AV, Izotov AD, Pashkova ON. Dislocations in Manganese_Doped InSb. *Inorganic Materials*, 2012, 48(10):977-983. DOI: 10.1134/S0020168512100093 [Саныгин ВП, Филатов АВ, Изотов АД, Пашкова ОН. Дислокации в InSb, легированном марганцем. *Неорганические материалы*, 2012, 48(10):1103-1109.]
5. Sanygin VP, Tishchenko EA, Shi Dau Hieu, Izotov AD. Concept of Impurity–Dislocation Magnetism in III–V Compound Semiconductors. *Inorganic Materials,* 2013, 49(1):6-13. DOI: 10.1134/S0020168513010147 [Саныгин ВП, Тищенко ЭА, ШИ Дау Хьеу, Изотов АД. Концепция примесного дислокационного магнетизма в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^{V}$. *Неорганические материалы*, 2013, 49(1):8-16].
6. Paskova ON, Izotov AD, Sanygin VP, Filatov AV. Ferromagnetism of GaSb (2% Mn) Alloy. *Russian Journal of Inorganic Chemistry,* 2014, 59(11):1324-1327. DOI: 10.1134/S0036023614110187 [Пашкова ОН, Изотов АД, Саныгин ВП, Филатов АВ. Ферромагнетизм сплава GaSb(2% Mn). *Журнал неорганической химии,* 2014, 59(11):1570-1573. DOI: 10.7868/S0044457X1411018X].
7. *Физические величины.* Справочник под редакцией И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова. Москва, Энергоатомиздат, 1991, с. 230.
8. *Физический энциклопедический словарь.* М., Сов. Энциклопедия, 1984, 944 с.
9. Мейер К. *Физико-химическая кристаллография.*

М., Металлургия, 1979, 480 с.
10. Халл Д. *Введение в дислокации*. М., Атомиздат, 1968, 280 с.
11. Новиков ИИ. *Дефекты кристаллического строения металлов*. М., Металлургия, 1975, 208 с.
12. Wide J, Cerezo A, Smith GDW. Three-dimensional atomic-scale mapping of a cottrell atmosphere around a dislocation in iron. *Scripta Mater.*, 2000, 43(1):39-48. DOI: 10.1016/S1359-6462(00)00361-4.
13. Нечаев ЮС. Физические комплексные проблемы старения, охрупчивания и разрушения металлических материалов водородной энергетики и магистральных газопроводов. *Успехи физических наук,* 2008, 178(7):709-726.
14. Ван Бюрен ХГ. *Дефекты в кристаллах*. М., Изд. иностранной литературы, 1962, 584 с.
15. Рид. СДжБ. *Электронно-зондовый микроанализ и растровая микроскопия в геологии*. М., Техносфера, 2008, 232 с.
16. Хансен М., Андерко К. *Структуры двойных сплавов. Справочник*. М., Гос. научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962, Т. 2, 1488 с.
17. Wang Y. Misfit dislocation and strain relaxation at large lattice mismatched III-V semiconductor interfaces. *Materials Science* [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Caen, 2012, English, tel-00779457.
18. Гутаковский АК, Чувилин АЛ, Se Ahn Song. Применение высокоразрешающей электронной микроскопии для визуализации и количественного анализа полей деформации в гетеросистемах. *Известия РАН. Серия физическая,* 2007, 71(10):1464-1470.

Саныгин Владимир Петрович
к.х.н., старший научный сотрудник
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
31, Ленинский просп., Москва 119991, Россия
sanygin@igic.ras.ru

Пашкова Ольга Николаевна
к.х.н., старший научный сотрудник
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
31, Ленинский просп., Москва 119991, Россия
olga-pashkova@yandex.ru

Изотов Александр Дмитриевич
д.х.н., член-корреспондент РАН
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
31, Ленинский просп., Москва 119991, Россия
izotov@igic.ras.ru.