catalyst in alkynol hydrogenation: Effect of second metal // Appl Catal A.- 2014. - V. 478. - P. 186-193.

3. Rebrov E., Klinger E.A., Berenguer-Murcia A., Sulman E.M., Schouten J.C. Selective Hydrogenation of 2-methyl-3-butyne-2ol in a wall-coated capillary microreactor with a Pd₂₅Zn₇₅/TiO₂ // Catalyst *Org Proc Res Devel.*-2009. - V. 13, N 5 - P. 991-998.

4. Protasova L.N., Rebrov E.V., Glazneva T.S., Berenguer-Murcia A., Ismagilov Z.R., Schouten J.C. Control of the thickness of mesoporous titania films for application in multiphase catalytic microreactors // J Catal. – 2010. – V. 271 – P. 161–169.

5. Okhlopkova L.B., Matus E.V., Ismagilov I.Z., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R, Synthesis of nanosized thin film bimetallic catalysts based on mesoporous TiO_2 for microstructured reactors // Kinet Catal. – 2013. – V .54, N. 4. – P. 511–119.

6. Исмагилов З.Р., Кузнецов В.В., Охлопкова Л.Б., Цикоза Л.Т., Яшник С.А. Оксиды титана, церия, циркония, иттрия, алюминия. Свойства, применение и методы получения. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2010. – 246 с.

7. Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. Improved thermal stability of $PdZn/TiO_2$ coating by Ce doping // Surf Eng. -2015. -V. 31. -P. 78-83.

8. Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Tuzikov F.V., Larichev Y.V., Ismagilov Z.R. Palladium–zinc catalysts on mesoporous titania prepared by colloid synthesis. II. Synthesis and characterization of PdZn/TiO₂ coating on inner surface of fused silica capillary // J Nanopart Res. – 2012. – V. 14:1088. – P. 1–15. doi: 10.1007/s11051-012-1088-x.

9. Охлопкова Л.Б., Матус Е.В., Исмагилов И.З., Керженцев М.А., Просвирин И.П., Исмагилов З.Р. Синтез мезопористых биметаллических Pt-Sn каталитических покрытий из полиядерных предшественников для процессов тонкого органического синтеза // Журн структ химии. – 2013. – Т. 54, вып. 6. – С. 1003–1012

10. Semagina N., Kiwi-Minsker L. Recent advances in the liquid-phase synthesis of metal nanostructures with controlled shape and size for catalysis // Catal. Rev. – 2009. – V. 51, N 2. – P. 147–217.

11. Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Tuzikov F.V., Larichev Y.V., Prosvirin I.P., Ismagilov Z.R. Palladium–zinc catalysts on mesoporous titania prepared by colloid synthesis. I. Size control synthesis of PdZn nanoclusters by a polyol method // J Nanopart Res. -2012. -V. 14:1089. -P. 1–13. doi: 10.1007/s11051-012-1089-9

12. Okhlopkova L.B., Matus E.V., Prosvirin I.P., Ismagilov I.Z., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. Selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol catalyzed by embedded polymer-protected PdZn nanoparticles // J Nanopart Res. – 2015. – V. 17:475 – P. 1–15. doi: 10.1007/s11051-015-3289-6

13. Охлопкова Л.Б., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. Капиллярный микрореактор с каталитически покрытием на основе мезопористого диоксида титана для селективного гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57, № 4. – С. 1–7.

Сведения об авторах

Охлопкова Людмила Борисовна, кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090, Россия, +7(3833)269538, e-mail: mila65@catalysis.ru

Керженцев Михаил Анатольевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090, Россия, +7(3833)307154, e-mail: ma_k@catalysis.ru

Исмагилов Зинфер Ришатович, член-корреспондент РАН, директор, Институт углехимии и химического материаловедения (ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН), Советский просп., 18., Кемерово, 650000, Россия, +7(3842) 36-55-86, e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

УДК 537.611.44+544.163 doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-52-56

Микроструктура и свойства марганецсодержащих твердых растворов In_{1-x}Ga_xSb

Н. Н. Лобанов¹, А. Д. Изотов², О. Н. Пашкова², В. П. Саныгин²

¹Российский университет дружбы народов, 115419, Россия, г. Москва, ул. Орджоникидзе, 3,

e-mail: nlobanov@sci.pfu.edu.ru

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр. 31

Аннотация

Исследованы твердые растворы $In_{1-x}Ga_xSb$ (x = 0,05; 0,1; 0,5; 0,9; 0,95), легированные марганцем. Установлено, что в образцах состава $In_{0.95}Ga_{0.05}Sb < Mn > и$ $In_{0.05}Ga_{0.95}Sb < Mn > образуется однородный твердый раствор замещения с внедренными марганецсодержащими кластерами, которые располагаются в основном на дефектах кристаллической решетки – межзеренных границах и дислокациях.$

Ключевые слова: магнитные полупроводники, твердые растворы полупроводников, ферромагнетики, микроструктура, спинтроника.

Microstructure and Properties of Mn-containing Solid Solutions In_{1-x}Ga_xSb

N. N. Lobanov¹, A. D. Izotov², O. N. Pashkova², V. P. Sanygin²

¹Peoples' Friendship University of Russia, Ordjonikidze str., 3, Moscow, 115419, Russia, e-mail: nlobanov@sci.pfu.edu.ru
²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr., 31, Moscow, 119991, Russia

Abstract

Solid solutions $In_{1-x}Ga_xSb$ (x = 0,05; 0,1; 0,5; 0,9; 0,95) doped with manganese have been investigated. It has been found out that the sample composition $In_{0.95}Ga_{0.05}Sb < Mn >$ and $In_{0.05}Ga_{0.95}Sb < Mn >$ formed a homogeneous solid solution replace with embedded manganese clusters, which are located mainly in the crystal lattice defects – crystal boundaries and dislocations.

Keywords: magnetic semiconductors, semiconductor solid solutions, ferromagnetics, microstructure, spintronics.

Активное изучение полупроводниковых магнитных материалов в последние годы связано с возможностью их применения в устройствах спинтроники. Использование спина электрона в качестве носителя информации приведет к существенному снижению энергопотребления и увеличению быстродействия вычислительных приборов.

Создание материалов, сочетающих магнитные и полупроводниковые свойства, обычно осуществляется введением в полупроводниковую матрицу, например, соединений $A^{III}B^V$, d – элементов, в частности Mn. Высокотемпературный ферромагнетизм в этих соединениях обусловлен образованием в них кластеров пниктидов MnP ($T_C = 290$ K) [1], MnAs ($T_C = 320$ K) [2] и MnSb ($T_C = 580$ K) [3-5], которые по данным работ [6,7] в основном располагаются на дефектах кристаллической решетки – дислокациях.

Известно, что квазибинарные твердые растворы InSb-GaSb относятся к разряду перспективных материалов как в научном, так и в прикладном аспектах. Составные компоненты этой системы полностью растворяются друг в друге в любых соотношениях [8-10]. Легирование твердого раствора In₁. _xGa_xSb марганцем может обеспечить переход его в высокотемпературное ферромагнитное состояние, а существенное различие в ширинах запрещенных зон GaSb (~0,80эB) и InSb (~0,23эB) создает возможность варьирования этого фундаментального параметра путем простого изменения состава матрицы. В настоящее время данные в литературе по исследованию твердых растворов In_{1-x}Ga_xSb, легированных Mn, практически отсутствуют и изучение их свойств и микроструктуры представляет значительный интерес.

Для получения объемных образцов In _{1-x}Ga _xSb (x = 0,05; 0,1; 0,5; 0,9; 0,95), легированных 0,26 и 0,39 мас.% Мп, в качестве исходных компонентов использовали монокристаллический антимонид индия марки ИСЭ-2 «в», монокристаллический антимонид галлия марки ГСД и двукратно пересублимированый Мп (99,99%). Компоненты перетирали для получения смеси, затем помещали в кварцевую ампулу, которую после вакуумной откачки запаивали. Нагревание смеси проводили со скоростью 200 град/ч до T = 1050 K, выдерживали при этой температуре 30 ч, а затем закаливали в воде со льдом. Полученные образцы представляли собой поликристаллические слитки [11].

Для проведения рентгенофазового анализа из слитков изготавливали порошки. РФА образцов выполняли при комнатной температуре на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_{α}излучение, Ni-фильтр). Измеряемый интервал углов 20 от 10° до 80°, шаг сканирования $\Delta 20 = 0,02°$. Последующую обработку и расчеты проводили с помощью комплекса программ PDWin для рентнгендифракционных исследований [12].

Химический состав отдельных фаз на уровне микроструктуры определяли с помощью растрового электронного микроскопа на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision 40, оборудованной анализатором Oxford Instruments X-Max.

Магнитные свойства образцов In_{1-х}Ga_xSb с Mn при 4 < T < 300 K и магнитном поле до H = 60 кЭ изучались на автоматизированном комплексе PPMS-9 (Quantum Design). Дополнительные исследования температурной (77 < T < 650 K) зависимости образцов проводили с помощью вибрационного магнетометра и магнитных весов Фарадея. Указанные измерения проводились на образцах, вырезанных из полученных слитков.

По данным РФА фазовый состав образцов зависит от концентрации компонентов в исходном сплаве. Сплав $In_{0.95}Ga_{0.05}Sb < Mn >$ содержит рефлексы фазы InSb, а сплав $In_{0.05}Ga_{0.95}Sb < Mn >$ – рефлексы фазы GaSb. Данные фазы монофазны и представляют собой твердые растворы замещения Ga, Mn в InSb и In, Mn в GaSb соответственно. По мере увеличения концентрации Ga в InSb профили рентгендифракционных отражений уширяются и начинают приобретать более сложную форму (рис. 1). Для сплава $In_{0.5}Ga_{0.5}Sb < Mn >$ наблюдаются дифракционные максимумы, соединенные промежуточным платом (рис.1 о-линия), принадлежащие двум фазам и образуемым неоднородным растворам, различающиеся параметрами решетки. Одна из фаз представляет собой неоднородные твердые растворы на основе InSb (первый пик), другая – неоднородные твердые растворы на основе GaSb (последний пик). На рис. 2 представлены электронные микрофотографии распределения элементов Ga, In и Sb в образце состава $In_{0.5}Ga_{0.5}Sb < Mn^{>}$, которые подтверждают эти данные.



Рис. 1. Фрагмент рентгендифракционных спектров образцов: чистый InSb (сплошная линия), In_{0.95}Ga_{0.05}Sb<Mn> (пунктирная линия), In_{0.9}Ga_{0.1}Sb<Mn> (точечная линия) и In_{0.5}Ga_{0.5}Sb<Mn> (о -линия)



Рис. 2. Электронная микрофотография распределения элементов Ga, In и Sb в образце состава In_{0.5}Ga_{0.5}Sb<Mn>

По данным первичной обработки рентгендифракционных спектров были найдены параметры кристаллических решёток исследованных образцов и проиндицированы их спектры. Индицирование дифракционных отражений образцов InSb, GaSb и In_{1-x}Ga_xSb (x=0.05, 0.1, 0.5, 0.9 и 0,95), легированных Mn, проводилось в кубической сингонии, пространственная группа F -43m. В таблице 1 представлены результаты уточнения параметров элементарных ячеек данных образцов. Как видно из таблицы, полученные данные параметров элементарных ячеек для чистых InSb и GaSb находятся в хорошем согласии с данными ICDD PDF-2 Release 2007 а_{InSb} = 6.4782 Å (№ 00-006-208) и а_{GaSb} = 6.095 Å (№ 00-007-215). По мере увеличения концентрации Ga в матрице InSb параметры элементарной ячейки уменьшаются, и, наоборот – по мере увеличения концентрации In в матрице GaSb – увеличиваются. Полученные корреляции находятся в полном согласии с ионными радиусами In⁺³ 0.92 Å и Ga⁺³ 0.62 Å и подтверждают внедрение в кристаллические решетки InSb и GaSb ионов Ga и In соответственно.

ЧИСТЫХ ПІЗО, GASO И П $_{1-x}$ GaxSO ЛЕГИРОВАННЫХ МІГ		
Образец	a, Å	V, Å ³
InSb	6.4783(3)	271.88(4)
In _{0,95} Ga _{0,05} Sb <mn></mn>	6.4721(6)	271.10(8)
In _{0,9} Ga _{0,1} Sb <mn></mn>	6.4666(8)	270.42(1)
In _{0,5} Ga _{0,5} Sb <mn></mn>		
первый пик	6.458(2)	269.4(2)
последний пик	6.158(1)	233.5(1)
In _{0,1} Ga _{0,9} Sb <mn></mn>	6.1048(2)	227.52(2)
In _{0,05} Ga _{0,95} Sb <mn></mn>	6.1016(1)	227.15(1)
GaSb	6.0956(4)	226.49(5)

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек исследованных образцов:

Более детальный анализ профилей дифракционных отражений и проведенные расчеты показывают, что фаза $In_{0.95}Ga_{0.05}Sb < Mn > c$ учетом профиля линий дифракционных отражений (рис. 1, пунктирная линия) состоит из блоков преимущественно двух размеров кристаллической решетки с $a_1 = 6.4721$ (6) Å и $a_2 = 6.451$ (1) Å. $In_{0.9}Ga_{0.1}Sb < Mn >$ (рис. 1, точечная линия) состоит из блоков преиму-

щественно либо двух размеров кристаллической решетки с $a_1 = 6.4666$ (8) Å и $a_2 = 6.422$ (2) Å, либо, можно предположить, преимущественно из четырех размеров кристаллической решетки с $a_1 = 6.4714$ (5) Å, $a_2 = 6.4524$ (7) Å, $a_3 = 6.423$ (2) Å и $a_4 = 6.401$ (2) Å. Возможно это связано с деформацией кристаллической кубической ячейки In_{1-x}Ga_xSb, легированного Mn, с понижением симметрии.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были выполнены исследования поверхности образцов состава $In_{0.95}Ga_{0.05}Sb<Mn>$ и $In_{0.05}Ga_{0.95}Sb<Mn>$ после химико-механической полировки. Матрицы образцов состава $In_{0.95}Ga_{0.05}Sb<Mn>$ (рис.3) и $In_{0.05}Ga_{0.95}Sb<Mn>$ являлись однородными твердыми растворами. Примеси Mn располагаются в основном на дефектах кристаллической решетки матрицы – на межзеренных границах, которые имеют протяженный характер. Однако ближе к центру слитка встречались редкие марганецсодержащие включения внутри зерна. Анализ микроструктуры образца состава $In_{0.05}Ga_{0.95}Sb<Mn>$ показал, что наряду с марганцем на межзеренных границах присутствуют незначительные включения чистого In. Кроме того, на рентгендифракционных спектрах образцов $In_{1-x}Ga_xSb<Mn>(20)$, который соответствует 100%-максимуму рентгендифракционного спектра чистого In, что может свидетельствовать об ограниченной растворимости In в GaSb при кристаллизации в условиях быстрой закалки из расплава.



Рис. 3. Электронная микрофотография периферии поверхности образца состава $In_{0.95}Ga_{0.05}Sb < Mn > (a)$ и распределение по этому участку элементов Sb (б), Ga (в), In(г), Mn (д); распределение Mn ближе к центру образца (е)

Согласно результатам магнитных измерений, все образцы обладали ферромагнитными свойствами. Температурные зависимости удельной намагниченности σ (T) всех образцов указывают на то, что в образцах содержится магнитно-активная фаза с избытком марганца сверх эквиатомного состава $Mn_{1+x}Sb$ (0 < x < 1.0) с температурой Кюри в интервале $T_C \approx 560$ К (рис. 4а). Кривые намагничивания (рис. 4б) характерны для магнитомягкого материала с намагниченно-

стью насыщения при комнатной температуре $\sigma \approx 0.6-0.75 \ \Gamma c \cdot cm^3/r$.

Необходимо отметить, что удельная намагниченность образцов, вырезанных из центра слитка, была на 2 порядка ниже, чем для образцов, вырезанных из периферии слитка. Это хорошо согласуется с данными по исследованию микроструктуры, которые показали, что периферийные области слитка в отличие от центральных областей имели многочисленные протяженные межзеренные границы и дислокации. По-видимому, при введении Mn в образцы твердого раствора In_{1-x}Ga_xSb атомы примеси в основном располагаются на дефектах кристаллической решетки – на межзеренных границах и дислокациях. В промежутках между ними полупроводниковая матрица практически свободна от атомов примеси.

Таким образом, методами РФА и СЭМ установлено, что в образцах состава $In_{0.95}Ga_{0.05}Sb < Mn > и In_{0.05}Ga_{0.95}Sb < Mn > образуется однородный твердый раствор замещения с внедренными марганецсо$ держащими кластерами, которые располагаются в основном на дефектах кристаллической решетки –межзеренных границах и дислокациях. По мере увеличения концентрации Ga в матрице InSb параметры элементарной ячейки уменьшаются и увеличиваются по мере увеличения концентрации In в $матрице GaSb. Полученные корреляции находятся в полном согласии с ионными радиусами <math>In^{+3}$ и Ga⁺³ и подтверждают внедрение в кристаллические решетки InSb и GaSb ионов Ga и In соответственно. По мере увеличения концентрации Ga в InSb микроструктура твердых растворов становится более сложной и состоит из блоков преимущественно двух-четырех размеров кристаллической решетки.



Рис.4. Температурные зависимости удельной намагниченности (a) и полевые зависимости намагниченности при T = 300 K (б) образцов $In_{0.95}Ga_{0.05}Sb < Mn > (1)$ и $In_{0.05}Ga_{0.05}Sb < Mn > (2)$

Рентгендифракционные исследования, исследования микроструктуры выполнены с использованием научного оборудования ЦКП ИОНХ РАН и ЦКП ФХИ РУДН.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №15-03-05370)

Литература

1. Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Федорченко И.В., Новоторцев В.М. Синтез магнитогранулированных структур в системах полупроводник–ферромагнетик // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60. – № 3. – С. 343–348.

2. Marenkin S.F., Trukhan V.M., Fedorchenko I.V. Magnetic and Electrical Properties of $Zn_3P_2 + MnP$ Materials // Inorg. Mater. $-2013. - V.58. - N_2 6. - P.545-549.$

3. Новоторцев В.М., Кочура А.В., Маренкин С.Ф. и др. Ферромагнетизм сплавов InSb с Mn // Журн. неорган. химии. 2006.Т. 51. № 10. С. 1729–1733.

4. Pashkova O.N., Izotov A.D., Sanygin V.P., Filatov A.V. Cluster Magnetism in Doped InSb // Russ. J. Inorg.Chem. – 2014. – V. 59.- № 7. – P. 688–691.

5. Kochura A.V., Aronzon B.A., Lisunov K.G., Lashkul A.V., Sidorenko A., De Renzi R., Alam M., Kuzmenko A.P., Lahderanta E. Structural and Magnetic Properties of In_{1-x}Mn_xSb: Effect of Mn Complexes and MnSb Nanoprecipitates // J. Appl. Phys. – 2013. –

V. 113. – P. 083905.

6. Саныгин В. П., Филатов А. В., Изотов А. Д., Пашкова О. Н. Дислокации в InSb, легированные марганцем // Неорган. материалы. – 2012. – Т. 48. – № 10. – С. 1103 – 1109.

7. Саныгин В. П., Тищенко Э. А., Ши Дау Хьеу, Изотов А. Д. Концепция примесного дислокационного магнетизма в полупроводниковых соединениях III-V // Неорган. материалы. – 2013. – Т. 49. – № 1. – С. 8 – 16.

8. Tsaur S.C., Kou S.// J. Crystal Growth. - 2003. - V. 249. - № 3. - P. 470 - 476.

9. Stringfellow G.B. // J. Phys. Chem. Solids. - 1972. - V. 33. - № 3. - P. 665 - 667.

10. Blom G.M., Plaskett T.S. // J. Electrochem. Soc. - 1971. - V. 118. - № 11. - P.1831 - 1834.

11. Пашкова О.Н, Изотов А.Д, Саныгин В.П.// Известия Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова. – 2016. – № 2. (в печати).

12. Комплекс программ PDWin для рентнгендифракционных исследований. НПП «Буревестник». ОАО. 2010.

Сведения об авторах

Лобанов Николай Николаевич, к.х.н., доцент, директор ЦКП ФХИ, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН), Россия, 115419, г. Москва, ул. Орджоникидзе д. 3, ЦКП ФХИ, +7(495)955-09-70, nlobanov@sci.pfu.edu.ru

Изотов Александр Дмитриевич, д.х.н., Член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), 119991, Москва, Ленинский просп. 31, +7(495)9523949, izotov@igic.ras.ru

Пашкова Ольга Николаевна, к.х.н., старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), 119991, Москва, Ленинский просп. 31, +7(495)9523949, olg-pashkova@yandex.ru

Саныгин Владимир Петрович, к.х.н., старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), 119991, Москва, Ленинский просп. 31, +7(495)9523949, sanygin@igic.ras.ru