

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

Джалолиддинзода Мухаммадюсуф

СИНТЕЗ НАНОГРАНУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУР В СИСТЕМАХ
ПОЛУПРОВОДНИК GaSb - ФЕРРОМАГНЕТИКИ MnSb и GaMn

Специальность 2.2.3 Технология и оборудование для производства
материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук
Научный руководитель: профессор, д. х. н. Маренкин Сергей Федорович

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 Обзор литературных данных	11
1.1 Синтез, магнитные и электрические свойства магнитомягкого ферромагнетика MnSb	11
1.1.1 Фазовая диаграмма системы Mn–Sb и кристаллическая структура соединения MnSb	12
1.1.2 Магнитные и электрофизические свойства MnSb.....	17
1.1.3 Электрическое сопротивление MnSb.....	20
1.1.4 Синтез, магнитные и электрофизические свойства пленок MnSb.....	21
Выводы по разделу 1.1.....	26
1.2 Магнитотвердые ферромагнитные фазы в системе Ga-Mn.....	28
1.2.1 Диаграмма состояния Ga-Mn и кристаллические структуры ферромагнитных фаз.....	28
1.2.2 Синтез и магнитные свойства соединений системы Ga-Mn.....	30
Выводы по разделу 1.2.....	33
1.3 Синтез и электрофизические свойства полупроводникового соединения GaSb	34
1.3.1 Диаграмма состояния системы Ga-Sb.....	34
1.3.2 Кристаллическая структура GaSb	36
1.3.3 Оптические и электрические свойства GaSb	38
Выводы по разделу 1.3.....	39
1.4. Фазовая диаграмма системы GaSb - MnSb	40
Выводы по разделу 1.4.....	42
Выводы по результатам анализа литературных данных.....	42
ГЛАВА 2 Методики синтеза и исследования	44
2.1 Методики получения исследуемого материала	44
2.1.1 Метод ультразвуковой очистки	44
2.1.2 Методика получения тонких пленок.....	48
2.1.3 Методика получения плотных объемных кристаллов	53

2.2 Методики исследования полученных материалов	57
2.2.1 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (РФА)	57
2.2.2 Дифференциально-термический анализ (ДТА) и дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК)	63
2.2.3 Микроструктурный анализ. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	73
2.2.4 Магнитооптические (МО) исследования.....	86
2.2.5 Методики измерений электрических и магнитных свойств	91
ГЛАВА 3 Синтез, электрические и магнитные свойства объемных и тонкопленочных образцов MnSb.....	107
3.1 Синтез и идентификация объёмных образцов MnSb	107
3.2 Синтез и идентификация тонкопленочных образцов MnSb.....	112
Выводы к главе 3.....	118
ГЛАВА 4 Разработка физико-химических основ синтеза гранулированной спин-поляризованной структуры на основе сплавов системы полупроводник GaSb - магнитомягкий ферромагнетик MnSb	119
4.1 Синтез сплавов и уточнение характера взаимодействия в системе GaSb-MnSb в области высокого содержания ферромагнитной фазы.....	119
4.2 Магнитные и электрические свойства сплавов системы GaSb-MnSb.....	125
Выводы к главе 4.....	130
ГЛАВА 5 Разработка физико-химических основ синтеза гранулированной спин-поляризованной структуры на основе сплавов системы полупроводник GaSb магнитотвердый ферромагнетик GaMn	132
5.1 Исследование фазовых равновесий в системе GaSb–GaMn.....	132
5.2 Триангуляция тройной системы магнитомягким ферромагнетиком MnSb-магнитотвердым магнетиком GaMn-полупроводником GaSb	137
Выводы к главе 5.....	139
Заключение по диссертации.....	140
Список использованных источников.....	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Магниточувствительные материалы широко используются для создания большого количества устройств, начиная от магнитной памяти, средств связи, информатики, сенсоров различного типа и др. [1-3] Теоретическим обоснованием создания магниточувствительных материалов являются следующие эффекты: воздействие внешнего магнитного поля на орбитальные магнитные моменты электронов, приводящие к возникновению силы Лоренца и увеличению электросопротивления [4]; эффект анизотропного магнетосопротивления [5]. Сравнительно недавно более значительное воздействие магнитного поля на электросопротивление было обнаружено в спин-поляризованных структурах, в которых в зависимости от степени поляризации имеют место эффекты гигантского и туннельного магнетосопротивления (ГМС и ТМС) [6,7].

Спин-поляризованные структуры представляют собой мультислои или гранулированные структуры. Для создания мультислоев обычно применяют метод молекулярно-лучевой эпитаксии. Гранулированные структуры могут быть получены более распространенными методами. Важным преимуществом гранулированных структур является также то, что это однослойные структуры, состоящие из ферромагнитных наногранул, располагающихся в немагнитной матрице. В данной работе в качестве материала матрицы выбрано полупроводниковое соединение GaSb. Полупроводники обладают более высокими значениями подвижности и значительной величиной свободной длины пробега носителей заряда. Использование их в качестве материалов матрицы способствует созданию спин-поляризованных структур [8,9]. В качестве ферромагнетиков выбраны магнитомягкий ферромагнетик MnSb ($T_C \sim 590$ K), и магнитотвердый GaMn. Для создания гранулированных структур важным фактором является изучение характера взаимодействия между фазами, образующих структуру. Оптимальными являются системы эвтектического типа, с минимальной взаимной растворимостью фаз.

Основная часть диссертации была выполнена на базе кафедры «Технология материалов электроники» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС». Отдельные экспериментальные исследования проведены в федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии» им. Н. С. Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН).

Целью диссертации являлась разработка физико-химических основ технологии магниточувствительных материалов в системах ферромагнетик – полупроводник, где ферромагнетики MnSb и GaMn, а полупроводник GaSb. Проведение синтеза композитных сплавов, изучение влияния состава и технологических режимов на электрические и магнитные свойства, оценка возможности создания спин-поляризованных гранулированных структур с высокой магнитной чувствительностью.

Для достижения этой цели решались задачи:

1. Проанализированы физико-химические, электрические и магнитные свойства соединений MnSb, MnGa и GaSb, установлен характер взаимодействия в системах, образованных этими элементами, выбраны метод и технологические условия синтеза.

2. Проведен синтез сплавов композитов MnSb с GaSb в широком интервале составов. Исследовано влияние технологических условий синтеза, таких как состав композитов, температурный интервал перегрева расплавов, время выдержки и скорость кристаллизации расплава, на размер кристаллитов и однородность распределения фаз в композитах при использовании высокоэффективных закалочных сред.

3. Разработка оригинального метода синтеза тонких пленок путем послойного напыления металлов с последующим их термическим отжигом, обеспечивающим высокое содержание ферромагнитной фазы MnSb. Проведены расчеты на основе термодинамических свойств, скоростей напыления Mn и Sb для

оптимизации технологических режимов синтеза пленок MnSb.

4. Изучен характер взаимодействия между GaMn и MnSb, построена фазовая диаграмма и проведена триангуляция тройной системы Ga-Mn-Sb.

Научная новизна

1. Синтезированы и идентифицированы сплавы MnSb - GaSb с содержанием 41 и 70 мол.% MnSb. Исследовано влияние скорости кристаллизации на однородность распределения и размер кристаллитов фаз. Были измерены спектральные зависимости эффекта Керра в композитах GaSb с MnSb, которые подтвердили наличие ферромагнетизма в композитах. Показано, что с ростом скорости кристаллизации, особенно в режимах закалки, происходит увеличение однородности распределения фаз и уменьшение размеров кристаллитов этих фаз. Электрические и магнитные измерения, проведённые при температурах 77–300 К и магнитных полях 0–0,3 Тл показали, что композитные сплавы обладали металлическим типом проводимости. Анализ электрических и магнитных свойств на образце эвтектического состава, полученного в режиме закалке, показал наличие спиновой поляризации в этом композите.

2. Разработан оригинальный метод синтеза тонких пленок MnSb. Метод основан на послойном вакуумно-термическом напылении тонких слоев Mn, Sb с последующим температурным отжигом в условиях высокого вакуума. Метод универсален и позволил впервые получить структурно совершенные пленки MnSb.

3. Построена диаграмма состояния GaMn - GaSb, установлен эвтектический характер взаимодействия между этими фазами, определены координаты эвтектики, установлены условия синтеза магнитотвердого ферромагнетика на основе GaMn для составов с температурой ниже перитектического превращения.

Практическая значимость

Сочетание высокой температуры Кюри с наличием отрицательного магнетосопротивления, линейный характер изменения проводимости от температуры и магнитного поля в композитных сплавах MnSb с GaSb и получение

тонкой пленки магнитомягкого ферромагнетика MnSb позволяет рекомендовать эти композиты в качестве перспективных высокотемпературных магниточувствительных материалов.

Методология и методы исследования

При выполнении данной работы использовали вакуумный ампульный метод синтеза композитных сплавов. Получения тонких пленок проводили оригинальным методом, который заключался в послойном испарении металлов с последующим термическим отжигом в условиях высокого вакуума. Это проводилось с использованием значительного количества технологического оборудования. Вакуумно-ампульный метод обеспечивал высокую точность состава синтезированных образцов. При получении слитков 10 граммов, точность по составу составляла $\sim 10^{-3}$ масс%, что сопоставимо с содержанием примесей в реактивах, которые использовались в данной работе. Идентификация и изучение свойств объемных и пленочных образцов проводилась с помощью значительного арсенала аналитических методов, выполненных на современном и прецизионном оборудовании, в частности рентгеноструктурный анализ проводили с помощью дифрактометра D8 Advance Bruker, микроструктурный анализ выполняли с помощью оптического микроскопа Epiquant (Карл Цейсс, Германия) и сканирующего электронного микроскопа NVision 40 (СЭМ), оснащенного модулем рентгеновского микроанализа (ЭДРМА) с детектором обратно-рассеянных электронов, который позволял получать изображения в режиме Z-контраста. Дифференциально-термический анализ проводили с помощью установки с программным обеспечением, с записью термограмм на компьютере. Магнитооптические исследования проводились в ТМОКЕ геометрии при $T=50-300$ К, в диапазоне 0,5–3,5 эВ в магнитном поле до 2,5 кЭ. Измерения магнитного сопротивления проводили четырехконтактным методом, используя сплавные контакты, в диапазонах температур 77-300К и магнитных полей 0-0,25Т. Качество контактов проверялось путем снятия вольтамперных характеристик образцов.

Положения, выносимые на защиту

1 – Инконгруэнтный характер испарения соединения MnSb ограничивает выбор возможных методов получения тонких пленок стехиометрического состава. В связи с этим был использован метод послойного испарения Mn и Sb с последующим термическим отжигом в условиях глубокого вакуума. Для оптимизации технологических условий проведены расчеты скоростей испарения металлов. Отличительной особенностью использования этого метода в данной работе, было проведение отжига после напыления металлов в одном техническом цикле, непосредственно после напыления пленок. Это снижало трудоемкость процесса и устраняло вероятность процессов окисления металлов (особенно Mn) после разгерметизации рабочей камеры установки.

2 – Результаты по синтезу композитных сплавов GaSb-MnSb эвтектического и заэвтектического составов, приготовленных в различных технологических условиях, и проведение на них комплексных исследований (электрических, магнитных и магнитооптических) показали, что увеличение скорости кристаллизации расплавов, особенно эвтектического состава, приводило к уменьшению размеров ферромагнитной фазы MnSb и повышению однородности распределения фаз в композите. Однородность распределения играет значительную роль при изготовлении прекурсоров, так как это обеспечивает стационарность потоков и стабилизирует процесс изготовления гранулированных структур.

3 – Построена диаграмма состояния GaMn-GaSb комплексом методов физико-химического анализа, установлен эвтектический тип взаимодействия в этой системе, с определением координат эвтектики и обоснованием условий синтеза магнитотвердого ферромагнетика на основе GaMn.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в самостоятельном выполнении процессов синтеза объемных и пленочных образцов и их идентификации. Автор проводил исследования РФА, ДТА и микроструктурного анализа синтезированных образцов, а также измерения магнитных и электрических свойств. Автор готовил образцы для

проведения на них исследований (микроструктурный анализ, СЭМ, ДСК, магнитооптических исследований и др.), проводил обработку и анализ полученных результатов, подготовил статьи и взаимодействовал с рецензентами.

Апробация работы

Основные материалы по данной работе были представлены и обсуждены на следующих международных конференциях:

1 - XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», Москва, Россия

2 - XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022», Москва, Россия

3 - III Всероссийская молодежная конференция «Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования», 2023 год, Воронеж, Россия.

4 - XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2024», Москва, Россия.

5 - XXV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», НМММ XXV, Москва, Россия.

Публикации

Общее количество публикаций составляет 11: 5 тезисов и 6 статей, четыре из которых непосредственно связаны с диссертационной работой. Основные результаты исследования представлены в этих статьях, и опубликованы в научных журналах, индексируемых в Scopus и входящих в перечень рекомендованных журналов ВАК.

Структура и объем диссертации

Диссертация содержит 163 страницы, 85 рисунков, 7 таблиц, 13 формул. Список используемой литературы включает 187 источников.

Благодарности

Работа была выполнена под научным руководством профессора кафедры «Технология материалов электроники» НИТУ МИСИС, д.х.н. С.Ф. Маренкина, оказавшего большую помощь в вопросах планирования экспериментов, анализа, структурирования и обобщения результатов.

Автор искренне выражает свою глубокую благодарность своему научному Руководителю С.Ф. Маренкину и кафедре ТМЭ НИТУ МИСИС в лице заведующего кафедрой В.Г. Костишина за предоставление возможности выполнить квалификационные работы (бакалавриат и магистратуру), а также диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук, которые открывают путь для дальнейшего академического роста.

Также выражается огромная признательность преподавателям кафедры ТМЭ за оказанную помощь в проведение различных исследований, за эффективную методику преподавания и постоянную поддержку при выполнении данной диссертационной работы.

Значительный вклад в выполнение и интерпретацию полученных результатов оказал сотрудник лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова ИОНХ РАН, А.И. Риль.

Необходимо отметить большую помощь профессора кафедры магнетизма физического факультета МГУ д.ф-м.н. А.Б. Грановского, а также к.х.н. Л.Н. Овешникова и др., при проведении магнитооптических исследований, анализе и обсуждении полученных результатов.

ГЛАВА 1 Обзор литературных данных

1.1 Синтез, магнитные и электрические свойства магнитомягкого ферромагнетика MnSb

Сплавы переходных металлов представляют важные для практического применения классы материалов, обладающих широким разнообразием механических, электрических, магнитных и других свойств, которые контролируются и управляются путем изменения состава и структуры. Сплавы переходных металлов интенсивно исследуются, из них можно выделить группу пниктидов марганца MnX ($X = P, As, Sb$ и Bi). Эти соединения имеют одинаковую гексагональную кристаллическую структуру и демонстрируют ферромагнитный порядок [10]. Среди этих пниктидов наиболее известен антимонид марганца ($MnSb$), твердые растворы и тройные фазы на его основе с высокими значениями температуры Кюри (T_c) 600 К [11] и намагниченности насыщения 85–110 ему/г [11,12], значением коэрцитивной силы (H_c) до 6 Э (Эрстед) [13]. При этом в значительной части исследований рассматривается связь между составом и структурными особенностями с ферромагнитными, калориметрическими, магнитооптическими (эффектом Керра) свойствами в широких диапазонах температур и магнитных полей. $MnSb$ и его твердые растворы рассматриваются как материалы магнитных холодильников [14,15], устройств информатики для хранения и обработки данных [16], магнитооптических считывателей [17] и др.

Богатство функциональных свойств и связь их со структурными особенностями $MnSb$ обусловило появление многочисленных исследований по синтезу наноразмерных объектов исследований. Большинство таких исследований касается тонких пленок $MnSb$ на полупроводниковых подложках. Такие гетероструктуры рассматриваются, как активные компоненты в устройствах спинтроники, в новых типах сенсоров [18].

Разнообразие физических электрических и магнитных свойств $MnSb$, связанных с высокотемпературным ферромагнетизмом, делают это соединение, а также твердые растворы и тройные фазы на его основе важным

объектом исследований. Фундаментальные исследования MnSb помогают понять механизмы взаимодействия магнитных и структурных свойств в других аналогичных пниктидах, что является ключевым для развития новых теорий и моделей, описывающих поведение магнитных материалов. Кроме того, исследования MnSb могут пролить свет на природу ферромагнетизма и его связь с кристаллической структурой, что важно для разработки новых магнитных материалов с улучшенными характеристиками. С прикладной точки зрения, MnSb имеет значительный потенциал для использования в различных технологиях. Магнитооптические эффекты делают его отличным вариантом для использования в магнитооптических устройствах, таких как запоминающие устройства и сенсоры. В области спинтроники, MnSb представляет особый интерес благодаря своим уникальным магнитным свойствам. Устройства спинтроники, основанные на MnSb, могут значительно повысить скорость и энергетическую эффективность современных электронных устройств, предоставляя новые возможности для создания высокопроизводительных компьютеров и систем хранения данных. Значительные магнитооптические эффекты MnSb перспективны для разработки новых типов сенсоров, которые могут найти применение в медицине, аэрокосмической промышленности и других областях.

1.1.1 Фазовая диаграмма системы Mn–Sb и кристаллическая структура соединения MnSb

Бинарная фазовая диаграмма марганец-сурьма (Mn–Sb) была исследована в работе [19] и модифицированы фазовые границы и температуры плавления ферромагнитных фаз MnSb и Mn₂Sb. В работе [19] температуры эвтектических реакций были установлены более точно $L \rightarrow \beta - \text{Mn} + \text{Mn}_2\text{Sb} = 893 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\beta - \text{Mn} \rightarrow \alpha - \text{Mn} + \text{Mn}_2\text{Sb} = 718 \text{ }^\circ\text{C}$. Изучение изменения параметров решетки фазы MnSb типа NiAs-(B8₁) в зависимости от состава, позволило уточнить область гомогенности соединения. На рис.1 представлена уточненная версия фазовой диаграммы Mn-Sb. С момента открытия сплавов Гейслера [20], ферромагнитные марганцевые сплавы, широко исследуются [21]. В работах [22, 23] проведены исследования связи

особенности кристаллической структуры и магнитных свойств соединений $MnSb$ и Mn_2Sb при нормальном, и высоких давлениях. В работах [24, 25] были продолжены исследования бинарной системы $Mn-Sb$. Дополнительно система $Mn-Sb$ рассматривалась в [26]. Представленная фазовая диаграмма была основана на экспериментальных данных нескольких авторов [23, 27]. Оставалось много неопределенностей, в частности, в отношении фазовых границ твердых фаз, таким образом, точные диапазоны стабильности Mn_2Sb и $MnSb$ неизвестны.

В работах [28, 29] по системе $Mn-Sb$ имеет место ряд разногласий относительно фазовых границ и температур реакций. В работе [29] показали диапазон гомогенности фазы $MnSb$ при $700^\circ C$ около 44 и 50 ат.% Sb и температуру перитектического разложения $843^\circ C$.

Терамото и Ван Ран [30] определили область гомогенности в диапазоне 44-49 ат.% Sb при $700^\circ C$ и показали перитектику $840^\circ C$. Уильямс [31] отметил конгруэнтную температуру плавления Mn_2Sb в интервале составов $33,1 \pm 0,3$ ат.% Sb при $919^\circ C$, и эвтектику $L \rightarrow MnSb + Sb$ при 81 ат.% Sb и $570^\circ C$. Эвтектика $L \rightarrow \beta - Mn + Mn_2Sb$ была обнаружена при 27 ат.% Sb и $922^\circ C$ [26].

Структурные фазовые переходы в $MnSb$ могут быть использованы для разработки адаптивных материалов, способных изменять свои свойства в зависимости от внешних условий, что открывает новые возможности для создания интеллектуальных устройств и систем.

Полная фазовая диаграмма $Mn-Sb$ при температуре выше $500^\circ C$, исследованная в работе [19] стандартными экспериментальными методами, представлена на рис.1. На основании полученных результатов проведена дополнительная оценка границ области гомогенности Mn_2Sb и $MnSb$.

Все инвариантные реакции были определены с помощью измерений ДТА и перечислены в таблице 1 [19]. Перитектическое образование $MnSb$, как сообщил Массальский [26], было подтверждено 44,6 ат.% Sb , и было смещено в сторону, богатую сурьмой (Sb), примерно на 4 ат.% при температуре $829 \pm 1^\circ C$.

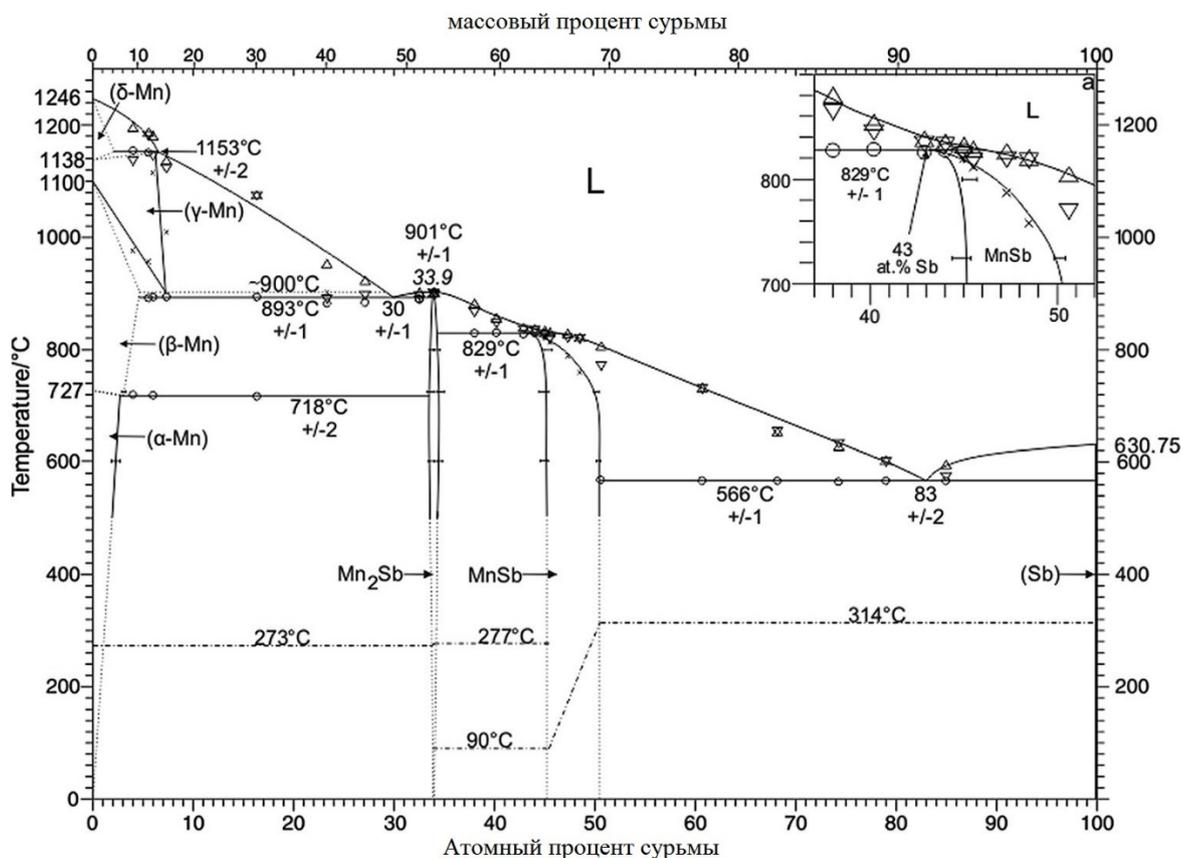


Рисунок 1 - Фазовая диаграмма Mn-Sb согласно результатам работы [19]

Таблица 1 - Инвариантные процессы в системе Mn-Sb

Реакция	состав, at.% Sb			T, °C	Тип реакции
$L + \delta\text{-Mn} \rightarrow \gamma\text{-Mn}$	2	6.1	6.5	1153 ± 2	перитектический
$L \rightarrow \text{Mn}_2\text{Sb}$...	33.9	...	901 ± 1	конгруэнтный
$\gamma\text{-Mn} \rightarrow \beta\text{-Mn} + L$	4.7	8.0	29.2	~ 900	метатектический
$L \rightarrow \beta\text{-Mn} + \text{Mn}_2\text{Sb}$	4.5	30 ± 1	33.8	893 ± 1	эвтектический
$L + \text{Mn}_2\text{Sb} \rightarrow \text{MnSb}$	34.2	43	46.2	829 ± 1	перитектический
$\beta\text{-Mn} \rightarrow \alpha\text{-Mn} + \text{Mn}_2\text{Sb}$	3.1	4.3	33.6	718 ± 2	эвтектический
$L \rightarrow \text{MnSb} + \text{Sb}$	50.5	83 ± 2	99.9	566 ± 1	эвтектический

Структурный фазовый переход в MnSb может быть использован для разработки материалов с регулируемыми свойствами. Это свойство позволяет менять магнитные характеристики материала путем воздействия на его структуру,

что открывает новые возможности для создания адаптивных материалов. Кроме того, MnSb исследуется на предмет его применения в спинтронных устройствах, где спиновые состояния электронов играют ключевую роль. Устройства спинтроники могут значительно увеличить скорость и энергоэффективность современных электронных устройств. Ферромагнетик MnSb с $T_c = 587$ К проявляет гигантский магнитооптический эффект [30, 32]. На Рис. 2 представлены зависимости температуры Кюри от состава Mn.

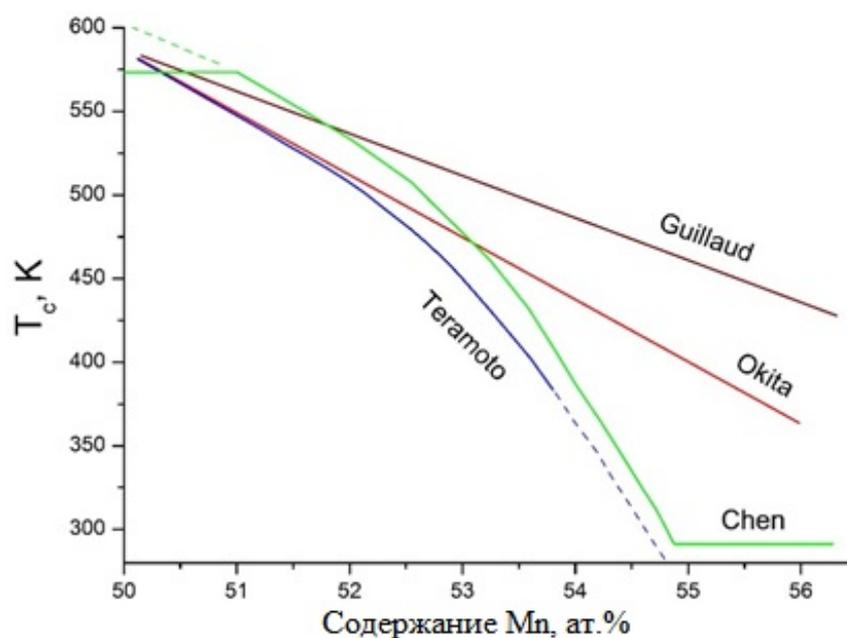


Рисунок 2 - Зависимость температуры Кюри для MnSb от состава, атомных % Mn [12, 27, 30, 32]

Соеhoorn [33], Motizuki [34], Shirai и Tokioka [35] провели расчеты зонной структуры MnSb. Эти расчеты показали большой магнитный момент на атомах Mn и сильную гибридизацию p-d орбиталей. MnSb привлек внимание как ферромагнитный металл, который может быть адаптирован к полупроводникам соединений III-V [36]. Он имеет гексагональную кристаллическую структуру типа NiAs (пространственная группа $P63/mmc$). Обзор свойств фаз со структурой NiAs был дан Кьекшусом и Пирсоном [37]. На рисунке 3 представлена кристаллическая структура антимонида марганца.

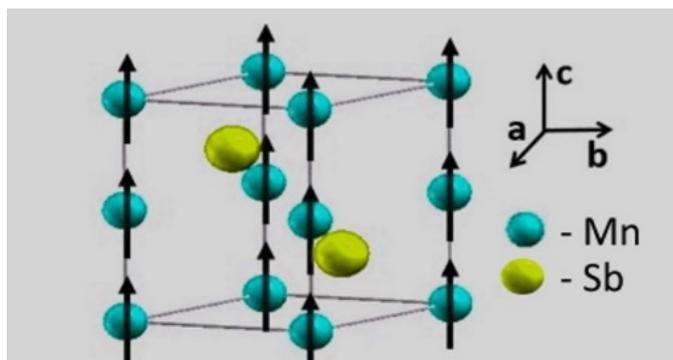


Рис. 3. Кристаллическая структура MnSb.

Позиции атомов в структуре MnSb: Марганец (Mn) занимает позиции 2a (0, 0, 0) и 2c (0, 0, 1/4). Это означает, что атомы Mn находятся в центре элементарной ячейки и в центре верхней части ячейки. Сурьма (Sb) занимает позиции 2b (0, 0, 1/2) и 2d (0, 0, 3/4). Экспериментальные данные ряда авторов по размерам элементарной кристаллической решетки ферромагнитной фазы (MnSb) приведены в таблице 2. На наш взгляд наиболее достоверными являются данные представленные в работах [11,18].

Таблица 2 - Экспериментальные данные о кристаллографических параметрах элементарной решетки кристаллов MnSb

a, Å	c, Å	c/a	ссылка
4.00	5.58	1.395	[38]
4.112	5.740	1.396	[33]
4.12	5.78	1.404	[39]
4.120	5.784	1.404	[40]
4.139	5.782	1.397	[18]
4.13	5.79	1.402	[42]
4.138	5.789	1.399	[41]
4.147	5.785	1.394	[11]

1.1.2 Магнитные и электрофизические свойства MnSb

Антимонид марганца с точкой Кюри около 587-600 К обладает насыщенной намагниченностью 3.55 магнетона Бора на атом марганца. Однако соединение обычно синтезируется с отклонением от стехиометрии с составом $Mn_{1+\delta}Sb$, где $0 \leq \delta \leq 0.22$ [17], и избыточные атомы марганца случайным образом занимают места в кристаллической решетке, причем распределение происходит по положениям (2δ), таким как $1/3$, $2/3$, $3/4$. Это оказывает значительное влияние на структурные, электронные и магнитные свойства соединения. При увеличении δ наблюдается сильное расширение решетки в направлении оси (a) [41] с параметром $a \approx 4.1163 + 10.525\delta$ Å и сильное сжатие в направлении (c) с параметром $c \approx 5.8042 - 0.484\delta$ Å. Это более значимо, так как атомы марганца находятся ближе друг к другу в этом направлении, и ширина d-полосы в основном зависит от межатомного расстояния Mn-Mn в этом направлении.

Избыток атомов марганца вызывает быстрое увеличение электронной удельной теплоемкости с коэффициентом $\gamma \approx 2.8 + 1.5\delta$ мДж/моль/К² и уменьшение насыщенной намагниченности с $M \approx 3.57 - 5.5\delta$ магнетона Бора на атом марганца. Также наблюдается нелинейное уменьшение температуры Кюри, которая достигает $T_c \approx 541$ К при $\delta \approx 0.152$. Это уменьшение температуры Кюри приписывается обменным взаимодействиям, которые являются ферромагнитными в базальной плоскости, но антиферромагнитными вдоль оси c. Оба наблюдаемых изменения параметров решетки, следовательно, способствуют ослаблению ферромагнетизма. Остается некоторая неопределенность относительно происхождения уменьшения намагниченности из-за противоречивых результатов нейтронных исследований по магнитному моменту, связанному с избыточными атомами марганца [42].

Вouwma и его коллеги получили неполяризованные данные нейтронов на $Mn_{1.15}Sb$ и обнаружили, что материал является ферримагнетиком с антипараллельными моментами для атомов марганца на положениях ($2a$ и 2δ) [42]. При 4.2К они сообщают значения моментов $3,65 \pm 0,07$ и $2,3 \pm 0,4$ магнетона Бора на атом марганца, соответственно. Однако поздний результат с использованием

более чувствительного метода поляризованных нейтронов на $Mn_{1.18}Sb$ не показывает момент на межатомных положениях марганца при 293 К [42]. Эти противоречивые результаты могут быть согласованы, если моменты межатомных марганца упорядочиваются ниже комнатной температуры. Спины выравниваются параллельно оси с чуть ниже температуры Кюри и поворачиваются в базальной плоскости при более низких температурах, проходя через наклонную структуру при промежуточных значениях [43]. Присутствие примесной фазы сурьмы в составе кристалла пниктида марганца влияет на величину намагниченности насыщения, приводя к ее незначительному снижению (до ~ 84 ему/г) [44], что ниже наиболее подтверждаемых значений в литературе [11, 12, 18], и, видимо, связано с размером кристаллитов и разделении их положения в единой матрице. В теоретических расчетах для пленок $MnSb$ (0001) было обнаружено возможное увеличение магнитного момента Mn на атом на 25 % до $4.04 \mu_B$ по сравнению с объемным образцом, авторы [45] объясняют сужением d-полосы из-за уменьшения координации, характерного для различных поверхностных систем 3d-переходных металлов. В одной из первых комплексных работ по исследованию намагниченности сплавов Mn_xSb_{100-x} (где доля x варьировалась от 48.2 до 55.3 ат.% Mn) был определен характер изменения намагниченности насыщения на атом Mn: при $0^\circ K$ в магнетоне Бора она уменьшается с увеличением состава Mn. По мнению авторов эти значения хорошо коррелировали с фактом, что избыточные атомы Mn с $2.2\mu_B$ занимают положение В, и эти спины расположены антипараллельно спинам положения А Mn с $3.5\mu_B$. Температурные зависимости намагниченности насыщения и обратной восприимчивости для исследованных составов Mn_xSb_{100-x} представлены на Рис.4. За прошедшие 40 с лишним лет исследований пниктида сурьмы к настоящему времени буквально единичные исследования посвящены исследованию намагниченности насыщения различных стехиометрических составов $MnSb$ без легирования третьим элементом, ввиду чего первые работы [11,12,13] можно считать основополагающими и заслуживающими внимания все исследований сегодняшнего дня.

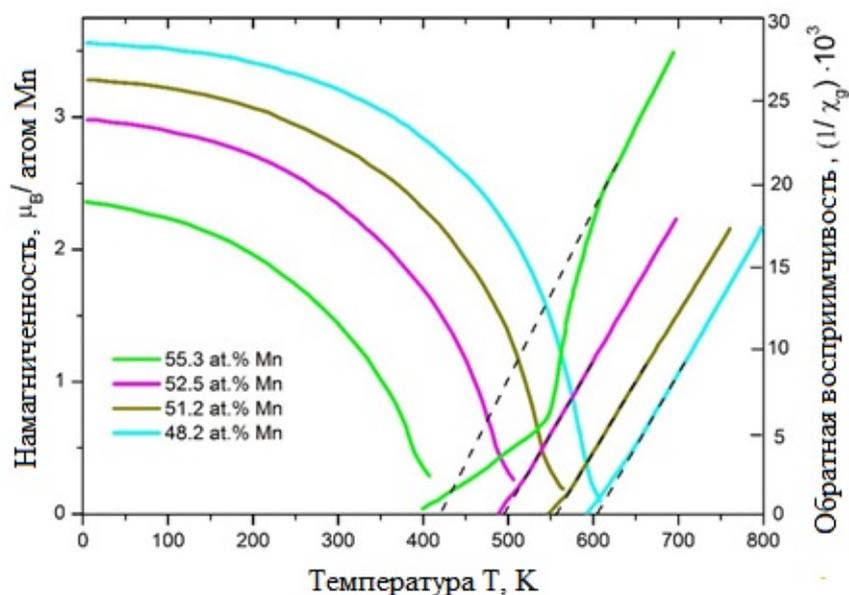


Рисунок 4 - Температурная зависимость намагниченности насыщения и обратной восприимчивости $Mn_{1+x}Sb$ для различных составов Mn [12]

Значение температуры Кюри, значительно превышающее комнатную температуру ($T_c \sim 568$ K) были получены для кристалла, с небольшим отклонением от эквиатомного состава в сторону небольшого избытка Mn (~ 1 ат.%) в исследовании [18].

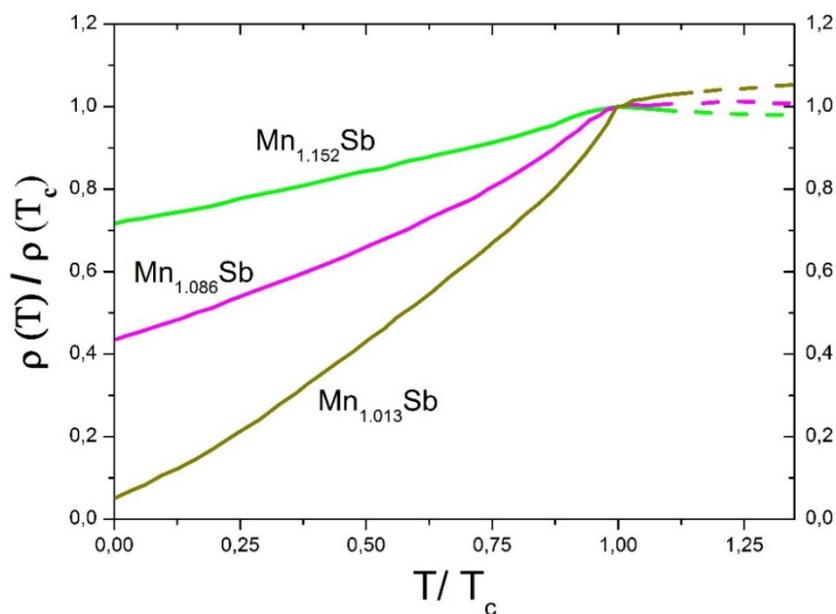


Рисунок 5 - График зависимости снижения удельного сопротивления $Mn_{(1+x)}Sb$ от температуры [46]

1.1.3 Электрическое сопротивление MnSb

Электрическое сопротивление одиночных кристаллов $Mn_{1+x}Sb$ измерялось в диапазоне температур от 4.2К до 680К. На Рис. 5 показано снижение сопротивления по отношению к уменьшенной температуре для трех различных составов кристаллов $Mn_{1+x}Sb$. Данные, касающиеся графика, следующие: сопротивление, полученное в [46], на порядок меньше, чем ранее сообщалось, и сильно зависит от состава и температуры.

Кривые сопротивления в целом воспроизводимы от образца к образцу. Было обнаружено, что максимум сопротивления около температуры Кюри происходит только для образцов с большим избытком марганца. Для образцов близких к стехиометрическому составу, сопротивление в зависимости от температуры аналогично обычно наблюдаемому для чистого переходного металла, такого как Ni или Fe. Другим важным фактором, влияющим на величину удельного сопротивления, является степень кристалличности и без дефектности образца.

Увеличение сопротивления примерно до $4.25 \cdot 10^{-4}$ Ом·см, при 300К и $8 \cdot 10^3$ Ом·см при 4.2К отмечено [45] в образцах с наличием объёмных дефектов и трещин. Магнетосопротивление поликристалла MnSb положительно при низких температурах и не насыщается в исследуемом диапазоне магнитных полей (≤ 40 кЭ). Изменяя концентрацию избыточного марганца ($Mn_{1+x}Sb$) по сравнению с стехиометрическому количеству Mn, изменится температура Кюри с 561-577К до 318К [15].

Подобная настройка T_c до комнатной температуры понижает значение максимальной магнитной энтропии ΔS_M , но производительность хладагента остается устойчивой для исследованных в работе составов, что не должно влиять на общие магнитокалорические характеристики. Основные магнитные и электрофизические свойства кристаллов $Mn_{1+x}Sb$ представлены в таблице 3. Как видно из таблицы максимальными значениями температуры обладают кристаллы по составу близкие к стехиометрии.

Таблица 3 - Физические свойства кристаллов $Mn_{1+x}Sb$, где P_a – магнитный момент на атом Mn

Содержание	T_c , К	P_a , μ_b	Уд.сопр., Ом·см, $\cdot 10^{-4}$	ссылки
MnSb	587-588	3.58		[13], [47]
MnSb	598			[11]
MnSb	600	4.48		[48]
$Mn_{1.013}Sb$	578		1.87	[46]
$Mn_{1.05}Sb$	568	2.848	4.25	[18]
$Mn_{1.058}Sb$	535	3.23		[12]
$Mn_{1.075}Sb$	516		2.52	[46]
$Mn_{1.09}Sb$	510			[41]
$Mn_{1.118}Sb$	484	2.91		[12]
$Mn_{1.13}Sb$	434	2.92		[49]
$Mn_{1.152}Sb$	411		2.33	[46]
$Mn_{1.20}Sb$	397			[11]
$Mn_{1.22}Sb$	332			[11]
$Mn_{1.237}Sb$	390	2.36		[12]

1.1.4 Синтез, магнитные и электрофизические свойства пленок MnSb

В работе [49] сообщается о формировании MnSb на Si (111), покрытом тонким слоем нитрида кремния методом молекулярно-лучевой эпитаксии [МЛЭ]. Наночастицы MnSb имели диаметры от 5 до 30 нм, и при <9 нм они оказались суперпарамагнитными, а когда диаметр ≥ 15 нм являлись ферромагнитными при $T=300K$ [50].

Также в работе [17] авторы сообщают о росте точек MnSb на подложке GaAs методом МЛЭ (диаметр точек около 20-30 нм).

Пленки MnSb привлекают значительный интерес благодаря своему высокому потенциалу в использовании в устройствах спинтроники, основанных на интеграции магнитных или спин-зависимых функций в обычную полупроводниковую электронику [51]. С этим связаны интенсивные усилия

изучения выращивания нанопленок MnSb, на полупроводниковые подложки, например, GaAs и Si методом МЛЭ [52]. Такие ферромагнитные пленки могут выступать в качестве источников инжекции спина в полупроводниковых устройствах спинтроники. Было проведено множество исследований, сосредоточенных на создании магнитных наночастиц. Это было обусловлено рядом технологических применений, например, в записи информации с ультравысокой плотностью [53-55]. Наночастицы MnSb, самоорганизующиеся на подложках GaAs, обладают огромным эффектом магнетосопротивления и поэтому являются перспективными материалами для магниточувствительных переключателей. Очень желательно создавать магнитные наночастицы с контролируемыми размерами в приложениях устройств, поскольку размеры частиц играют важную роль в величинах магнетосопротивления и магнитооптических характеристик [56,57].

Также необходимо создавать магнитные наноструктуры на подложках на основе кремния, чтобы их функции могли быть интегрированы с широко используемыми полупроводниковыми схемами на основе кремния. Пниктиды Mn выращиваются непосредственно на подложках Si, однако это часто приводит к формированию марганцевых силицидов на границе между подложкой и покрытием, которые ухудшают функциональность как подложки, так и магнитного покрытия. Марганцевый антимонид типа NiAs имеет температуру Кюри около 590 К, [54] значительно выше комнатной температуры. Частицы MnSb с средними диаметрами d в диапазоне от 5 до 30 нм получают на Si(111) с тонким буферным слоем SiN_x с $x = 4/3$. В зависимости от d эти частицы MnSb проявляют суперпарамагнитное или ферромагнитное поведение при комнатной температуре. Ферромагнитные материалы, выращенные на тонком слое SiN_x (Рис.6) [49], могут быть использованы для создания инжектора спин-поляризованных электронов в спинтронных устройствах [59].

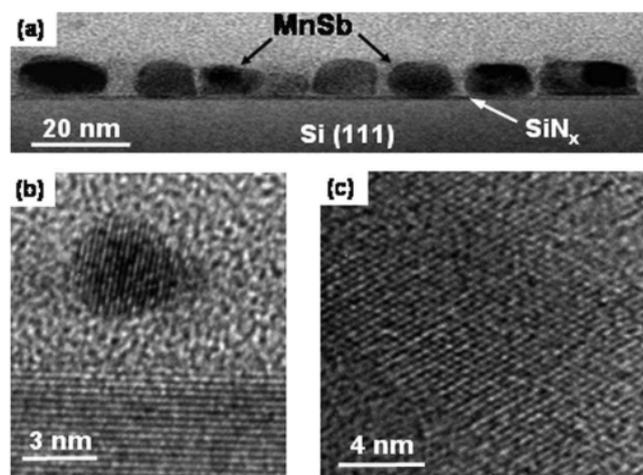


Рисунок 6 – а) ПЭМ-изображения поперечного сечения MnSb, выращенного на SiN_x. Большая площадь образца $d = 15$ нм; изображения кристаллитов MnSb с высоким разрешением диаметром $b = 4$ нм и $c = 15$ нм [45]

Эпитаксиальный рост ферромагнитных материалов на полупроводниках привлекает значительное внимание благодаря потенциальным возможностям применения в электро- и магнитооптических устройствах [51]. Недавно были достигнуты успехи при эпитаксиальном выращивании гетероструктур, объединяющих материалы, отличающиеся по кристаллической структуре, химическим связям, электронным, оптическими и магнитным свойствам [58]. Практическое использование магнитных и магнитооптических свойств MnSb представлено в [12,60,61]. Тонкие пленки MnSb были выращены на ориентированных подложках из галлия и сапфира методом горячего стенового эпитаксиального осаждения [62,63]. Такие пленки имели жесткую ось намагниченности, перпендикулярную плоскости пленки, и проявляли ферромагнитное поведение. В магнитном поле, параллельном плоскости пленки, характеристики эффекта Кюри были практически одинаковы для пленок MnSb, выращенных на подложках GaAs (111) и на сапфировых. Большое вращение эффекта Керра имело место в магнитном поле, направленном как параллельно, так и перпендикулярно плоскости пленки, для пленки MnSb на сапфировой подложке. Кривые вращения Керра в зависимости от магнитного поля в основном

представляют собой гистерезис намагниченности. Ширина гистерезиса увеличивалась с увеличением частоты приложенного поля [46, 64].

Теоретические расчеты электронной структуры MnSb показали, что в области T_c подвижность носителей заряда μ должна составлять не более $\sim 10 \text{ см}^2/(\text{В с})$, а при комнатных температурах $\sim 1 \text{ см}^2/(\text{В с})$. Исходя из этого оценка концентрации носителей заряда в MnSb ($p = (e \rho \mu)^{-1}$, где e – заряд электрона) при $T=300\text{К}$ составляет $p \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$, что выше значений для вырожденных полупроводников и ниже концентрации носителей заряда в обычных металлах [65]. Несмотря на многочисленные исследования пниктида марганца к настоящему времени известно, что только в 3 работах было проведено исследование магнитотранспортных свойств MnSb [18, 66, 67]. Первое исследование [66] проводилось в узком диапазоне магнитных полей, но авторы отметили наличие большого коэффициента Холла выше магнитного насыщения, значения которого положительно $\square 10^{-9} \text{ м}^3/\text{С}$, и уменьшаются с понижением температуры. Совсем другой результат был получен в работе [67], где авторы провели комплекс экспериментальных и теоретических исследований аномального эффекта Холла (АЭХ) в пниктиде марганца в широком диапазоне магнитных полей. На Рис.7 представлена построенная авторами спин-поляризованная структура MnSb, на нем красным цветом отмечена область вокруг высокой точки симметрии. Измеренная в этой работе [67] температура спин-переориентационного перехода [68] составила 120 К. Исследование показало, что отрицательное магнетосопротивление увеличивалось от комнатной температуры до температуры 120 К, а затем уменьшалось и переходило в положительную область при очень низких температурах, ниже 30 К. Причем аномальная холловская проводимость не повторяла температурную зависимость магнетосопротивления до спин-переориентационного перехода, а после его прохождения снижалась, изменяя знак при более низких температурах. Столько нехарактерная температура перехода может свидетельствовать о не полностью стехиометрическом составе (50/50) MnSb. Проведенный в работе [48] анализ и оценка влияния избыточных атомов в

междуузлиях на магнитную структуру пниктида марганца подтверждает заявленное отличие в температуре перехода в работе [67].

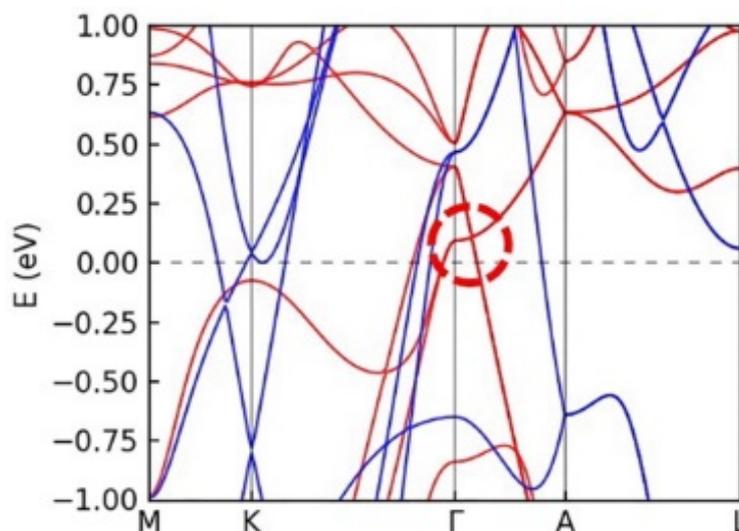


Рисунок 7 - Спин-поляризованная структура электронной полосы соединения MnSb, где красные (мажоритарные) и синие (миноритарные) линии - спиновые состояния [67]

В пленках пниктида марганца, полученных термическим напылением в работе [69] под слоем MnSb (101), толщиной 250-300 нм, сформировался ориентированный нижний подслой Sb (003), при этом T_c сохраняется в диапазоне известных значений для пленок и объемных поликристаллов (314-320 °C), а коэрцитивная сила возрастает до 250-300 Э. Такой рост H_c для пленок по сравнению с $H_c \sim 5$ Э в объемных кристаллах MnSb [70, 43] связан с геометрическим ограничением магнитной системы, и, как следствие, изменением доменной структуры. Аналогичная тенденция к увеличению коэрцитивной силы (до 35 Э при комнатной температуре и до 50 Э при 4.2 К) объёмных композитных кристаллах GaSb–MnSb [72], в которых размеры включений MnSb оказались порядка 10 мкм.

Теоретические расчеты авторов [71] выявляют интерес к материалам спинтроники на примере соединений с цинковой обманкой. Теоретически существует возможность достижения высокой температуры Кюри за счет сдвига уровня Ферми n- или p-типа, и расчетная температура Кюри может достигнуть 1000 К. Кроме исследований стехиометрического состава и составов в области

гомогенности антимонида марганца, проводятся исследования влияния легирования отдельными элементами на структурные, электрические и магнитные свойства MnSb. В разных работах проводилось исследование сплавов MnSb, легированных элементами Co [73, 74]. Для сплава состава $Mn_{1.9}Co_{0.1}Sb$ авторы достигли изменения магнитной энтропии до 5 Дж/кг·К и магнетосопротивление 46% при изменении поля 10 и 50 кЭ, соответственно [73].

На температурных кривых намагниченности для состава $MnSbCo_{0.25}$ наблюдаются два фазовых перехода при 152 К и 292 К, эти значения прежде не были заявлены в литературе для медленно охлажденных образцов [74]. Значения намагниченности насыщения уменьшаются от 102 ему/г при $T=300K$ для MnSb до 41.20 ему/г при 250 К для $MnSbCo_{0.25}$. Также изменение магнитной энтропии около 292 К составляет 2,41 Дж/кг·К при $H = 5T$, т.е. ферромагнитное состояние в сплавах сохранялось даже после добавления 0,25 атома Co на формульную единицу MnSb. При этом увеличивалась спин-поляризованная плотность состояний для легированного состава по сравнению с нелегированным MnSb на уровне Ферми. В работе [73] описан перенос заряда с междоузельного атома Co на минорную спиновую полосу атома Mn. Для легированных Co составов в эпитаксиальных пленках в работе [63] значения коэрцитивной силы для разных составов достигали 570 Э, что также связано с влиянием легирования на ориентацию и размеры нанокристаллитов [52].

Выводы по разделу 1.1

Анализ представленных в обзоре работ, посвященных магнитомягкому ферромагнетику MnSb, обладающему высокой температурой Кюри, показал высокий интерес исследователей, как к объёмным, так и тонкоплёночным образцам. Для объёмных образцов решающими факторами, определяющим их магнитные, электрофизические, магнитокалориметрические и магнитооптические свойства являлись состав и структурное совершенство кристаллов. Изменяя состав в пределах области гомогенности MnSb, можно целенаправленно в широких пределах изменять температуру Кюри и магнитные свойства. На

электрофизические свойства объемных образцов значительную роль влияет структурное совершенство кристаллов, позволяя увеличивать подвижность носителей заряда и изменяя их концентрацию, что во многом позволяет улучшить магнитокалориметрические и магнитооптические свойства. В обзоре рассмотрены работы по легированию MnSb d-элементами, в основном это теоретические расчеты. Из них наиболее интересная работа по изучению влияния допирования железом на магнитные свойства.

На основе теоретических расчетов в работе сделано предположение о существенном увеличении температуры Кюри в случае образования междоузельных и антиструктурных дефектов в подрешетке Fe. Более современные и наиболее многочисленные публикации, посвящены синтезу тонких пленок MnSb, в основном на полупроводниковые подложки, методом молекулярной лучевой эпитаксии. Из них наиболее интересны работы, в которых для уменьшения механических напряжений и устранения возможного образования силицидов марганца, на поверхность кремниевых подложек наносятся нанобуферные слои нитридов кремния. Важным фактором в исследованиях нанопленок являются размерные эффекты. Это ключевой подход при проектировании спин поляризованных структур. Такой подход ярко применен в ряде работ, где было показано изменение магнитного состояния от ферромагнитного до суперпарамагнитного при уменьшении размеров кристаллитов в пленках $\text{MnSb} > 5$ нм.

В настоящее время во многих исследованиях виден возрастающий интерес к пниктидам марганца, как потенциально перспективным материалам, обладающих уникальными магнитокалорическими, магнитооптическими и магниторезистивными свойствами. При этом более значительный интерес представляют исследования, направленные на создание на основе пниктидов марганца структур, обеспечивающих инжекцию спин поляризованных носителей в полупроводниковые материалы, такие как Si и GaAs.

1.2 Магнитотвердые ферромагнитные фазы в системе Ga-Mn

К магнитотвердым ферромагнетикам относятся магнитные материалы с высокой коэрцитивной силой H_C . Они используются для производства постоянных магнитов. Постоянные магниты являются важной основой современных технологий. Они необходимы в производстве транспортных устройствах, приборах биомедицины, в запоминающей аппаратуре и др. Уникальной особенностью постоянных магнитов является способность поддерживать значительную плотность магнитного потока в отсутствие внешнего магнитного поля. Эффективность постоянных магнитов характеризуется величиной максимального магнитного произведения BH_{\max} .

В настоящее время в качестве материалов постоянных магнитов используют сплавы на основе редкоземельных элементов Nd, Pr, Sm. Максимальное значение BH_{\max} магнитного произведения до $477 \text{ кДж} \times \text{м}^{-3}$ было получено для сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Из-за малой доступности и высокой стоимости сплавы, содержащие редкоземельные элементы, как правило применяются для изготовления постоянных магнитов в малогабаритных изделиях. В крупнотоннажном оборудовании, например, в генераторах двигателях, включая устройства транспортировки магнитной левитацией, рассматривают более доступные и дешевые материалы. К таким материалам можно отнести сплавы на основе марганца. Сам марганец является антиферромагнетиком. На основе марганца синтезируют как магнитомягкие MnP , MnAs , MnSb , MnBi так и магнитотвердых магнетики AlMn , GaMn , BiMn . Для получения высокой коэрцитивной силы в магнитных материалах, нужны технологии, оптимизирующие кристаллическую структуру сплавов [75].

1.2.1 Диаграмма состояния Ga-Mn и кристаллические структуры ферромагнитных фаз

На рис.8 представлена диаграмма состояния системы Mn-Ga [76,77]. Фаза λ образуется по перитектике $\text{Ж} + (\delta\text{Mn}) = \lambda$ при $830 \text{ }^\circ\text{C}$, а при $540\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ превращается в фазу η . Фазы ω и β образуются при 410 и $522 \text{ }^\circ\text{C}$ по

перитектическим реакциям. Фаза γ_1 кристаллизуется в гранецентрированной кубической структуре $a=0,8992$ нм (62% ат. Mn). Фаза γ_2 имеет гранецентрированную тетрагональную решетку (пространственная группа $(F4 / mmm)$) с параметрами решетки $a=0,3810$ нм, $c=0,3677$ нм. Фаза γ_3 имеет упорядоченную гранецентрированную тетрагональную решетку типа $CuAuIc$ параметрами решетки, $a=0,27475$ нм, $c=0,36756$ нм [75]. В табл.4 приведены кристаллические структуры фаз системы Ga - Mn.

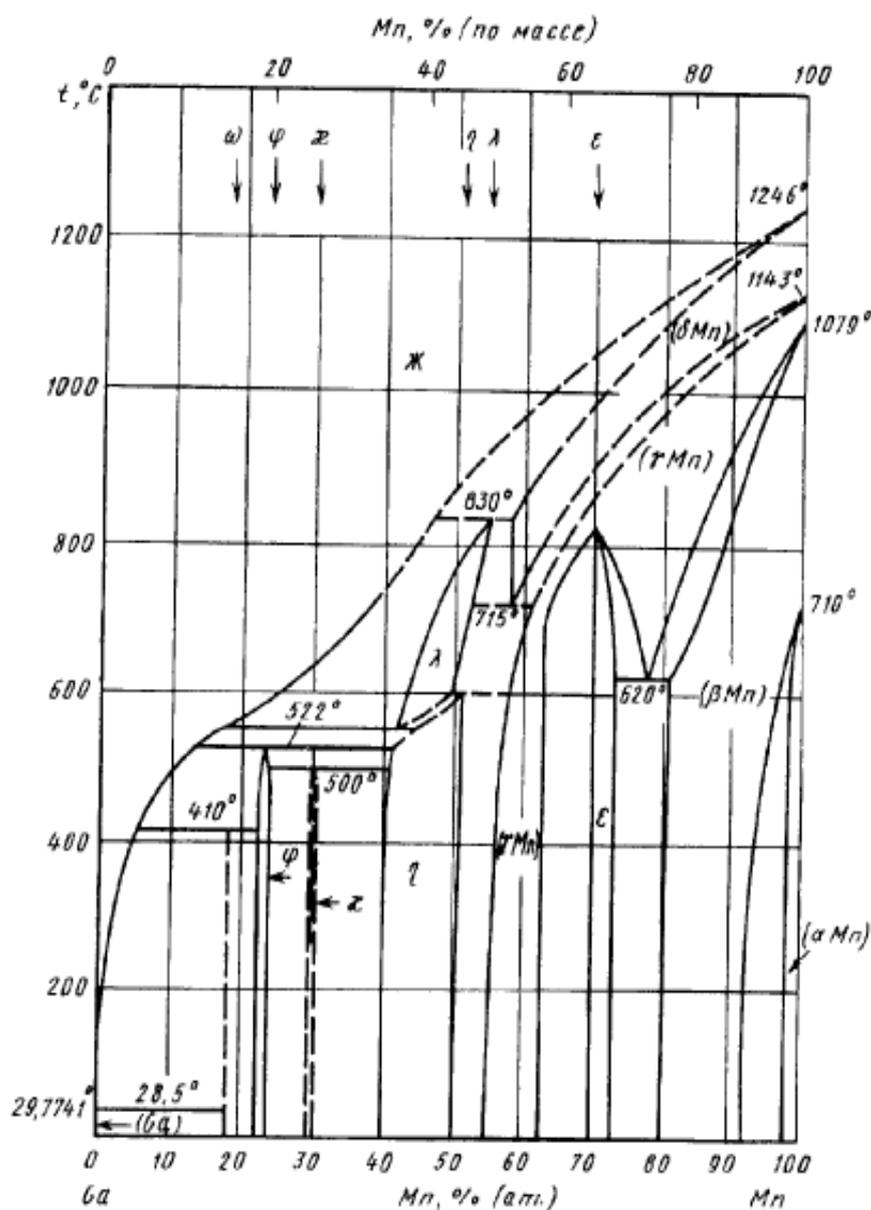


Рисунок 8 - Фазовая диаграмма состояния системы Ga– Mn [76,77]

Таблица 4 - Кристаллические структуры фаз системы Ga - Mn

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, пр.гр.			
			a	b	c
Ga _{5,2} Mn(ω)	-	Ccc2; Ccsm	0,8842	0,8974	0,9940
Ga _{7,7} Mn _{2,3} (ω)	Hg ₄ Ni	I432	0,5597	-	-
Ga ₅ Mn ₂ (κ)	Hg ₅ Mn ₂	tP14; P4/mbm	0,880	-	0,269
Ga ₆ Mn ₇ (λ)	Al ₈ Cr ₅	hR26; R3m	0,88	-	0,68
Ga _{1,15} Mn _{2,85} (ε)	Mg ₃ Cd	P6 ₃ /mmc	0,536	-	0,432

1.2.2 Синтез и магнитные свойства соединений системы Ga-Mn

Магнитные свойства магнитотвердых ферромагнетиков системы Ga-Mn зависят от технологических условий синтеза. В [75] сплавы состава Mn₅₆Ga₄₄ для получения магнитотвердой фазы отжигали при 400-700°C в течение 90 мин и охлаждали со скоростью 0.1 °C⁻¹. Из представленных рентгенограмм на рис. 9 видно, что Mn₅₆Ga₄₄ в основном состоят из ферромагнитной фазы L1₀δ.

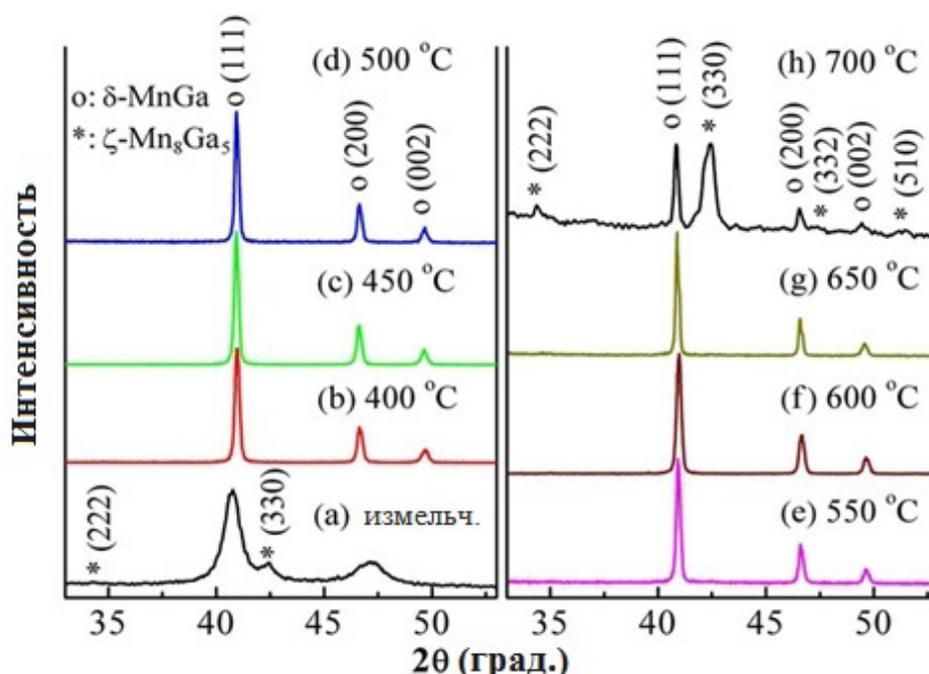


Рисунок 9 – Рентгенограммы Mn₅₆Ga₄₄ (a) после отжига при (b) - 400°C, (c) - 450°C, (d) - 500°C, (e) - 550°C, (f) - 600°C, (g) - 650°C, (h) - 700°C

Параметры решетки a и c δ -фазы составляли, соответственно, 3.893–3.897 и 3.668–3.680 Å соответствовали значениям данных работы [78]. Увеличение отношения c/a с увеличением температуры отжига указывало на улучшение степени химического упорядочения фазы δ -MnGa в отожженных образцах (рис.10). Термомагнитные кривые образца показаны на рис. 11. Видно, что фаза δ -MnGa имеет температуру Кюри 356°C.

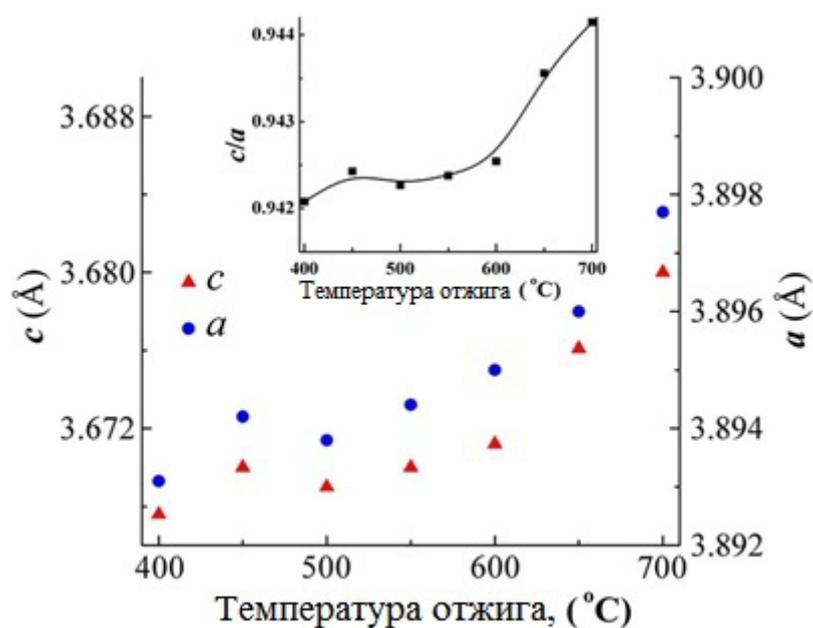


Рисунок 10 – Зависимости параметров кристаллической структуры δ -фазы от температуры отжига

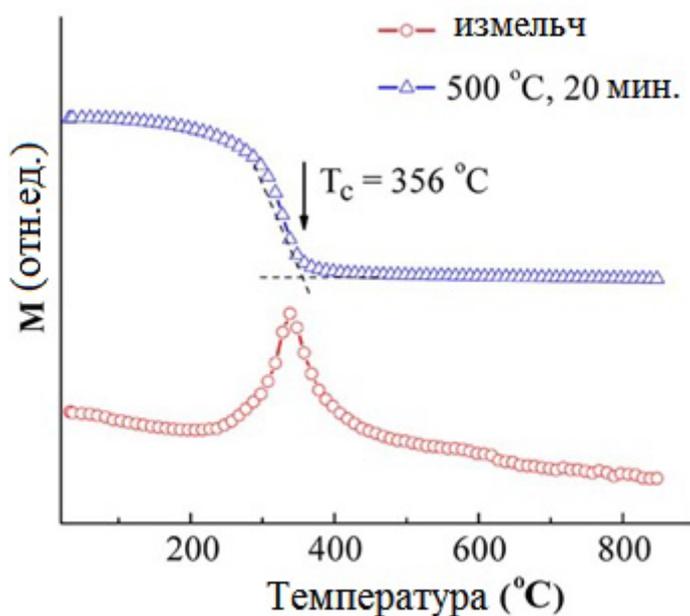


Рисунок 11 – Термомагнитные кривые образца после измельчения с последующим отжигом при 500°C в течение 20 мин

Измельченный сплав состава $Mn_{56}Ga_{44}$ имел низкие значения коэрцитивной силы $H_c = 0,6$ кЭ, остаточной намагниченности $M_r = 0,14$ ему/г и намагниченности насыщения $M_s = 1,8$ ему/г. Отжиг резко увеличил магнитотвердые свойства порошков Mn-Ga после размола. Увеличение H_c объясняется улучшением кристалличности и химического упорядочения ферромагнитной фазы δ -MnGa. Термический анализ состава $Mn_{55}Ga_{45}$ представлен на рис. 12. При нагреве закаленной λ -фазы появляется большой экзотермический пик с 358 °С. Согласно РФА этот пик связан с превращением фазы λ в фазу $L1_0$. При охлаждении от 600 °С небольшой экзотермический пик 335 °С, может быть связан с температурой Кюри фазы $L1_0$.

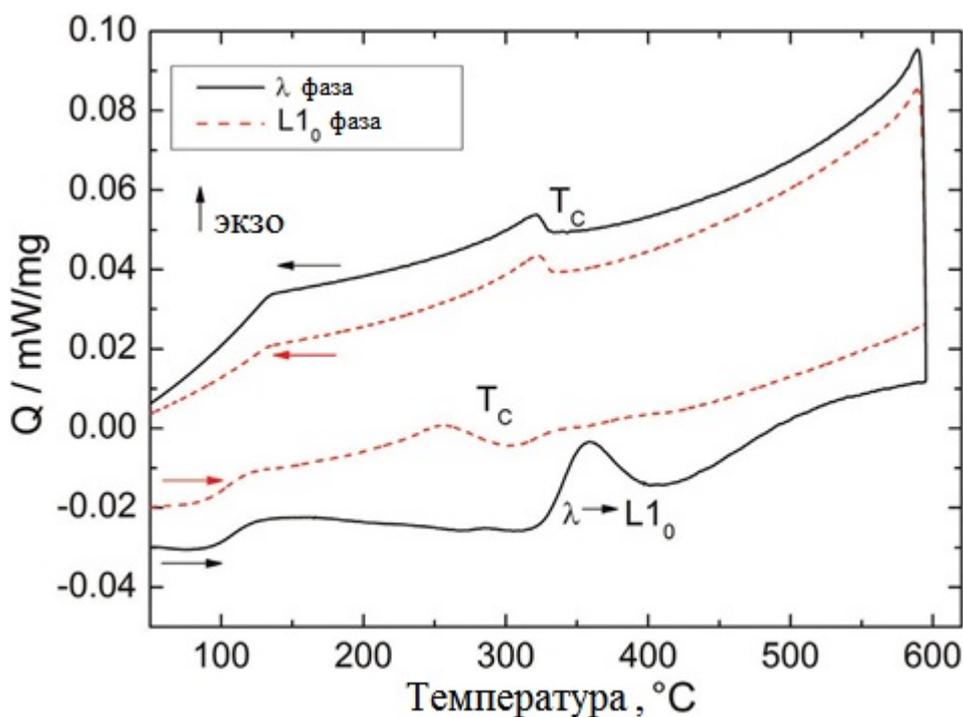


Рисунок 12– Измерение ДСК сплава $Mn_{55}Ga_{45}$, показали переход фазы λ (черная) в фазу $L1_0$ (красная, пунктирная)

Исследование стабильности фазы $L1_0$ для сплавов составов 55–65 ат.% Mn (рис.13) показало, что при нагреве температуры выше 655 °С $L1_0$ трансформировалась в λ .

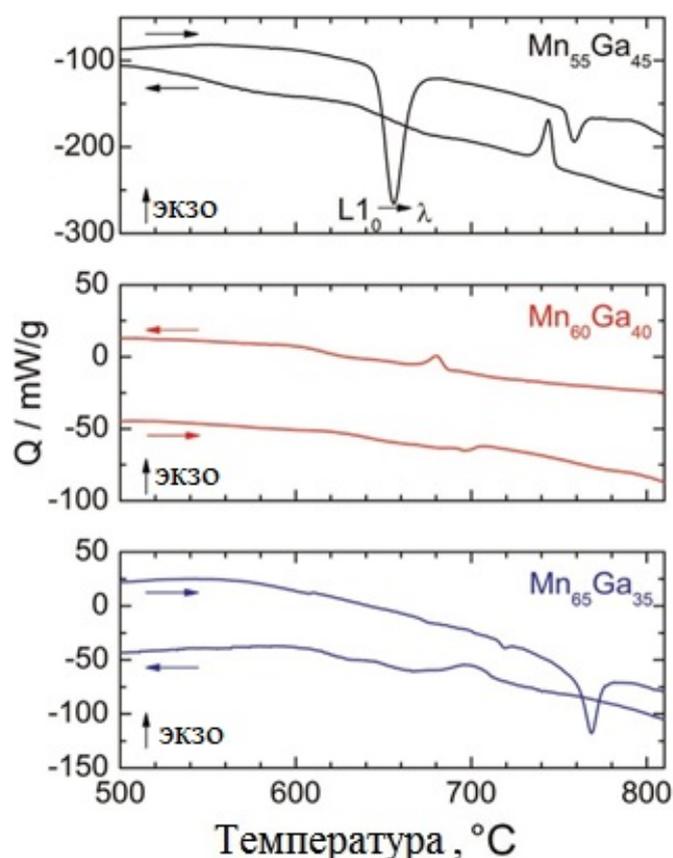


Рисунок 13 – ДСК сплавов Mn55Ga45 (вверху), Mn60Ga40 (вверху) и Mn65Ga35 (внизу). Стрелки указывают направления процесса нагрева и охлаждения

В [79] сплав состава GaMn был получен из Ga чистотой 99,999 вес %, и Mn чистотой 99,9 вес%. Синтез проводили в кварцевых ампулах при $T=1023$ К. Рост чистого образца GaMn затруднен в соответствии с характеристиками бинарной фазовой диаграммы Ga – Mn.

Выводы по разделу 1.2

Анализ данных по синтезу и магнитным свойствам фаз в системе Ga – Mn показал, что высоким значением BH_{max} обладает фаза δ -MnGa, в пределах области гомогенности, отожженная в интервале температур 400-600°C. Однако эта фаза является метастабильной и плавиться по перитектике. Синтез, как объемных так и пленочных образцов с высоким воздержанием δ -MnGa представляется целесообразно проводить используя стабилизаторы снижавшие \square температуру

ликвидуса ниже температуры перитектики $\sim 700^\circ\text{C}$. Такими стабилизаторами могут быть устойчивые соединения галлия, с низкими температурами плавления и не образующие с марганцем тройные соединения, в частности антимонид галлия.

1.3 Синтез и электрофизические свойства полупроводникового соединения GaSb

Полупроводниковые соединения группы III-V являются базовыми материалами для оптоэлектроники и микроэлектроники. Они широко используются как материалы для создания детекторов видимого и ИК диапазонов спектра, лазеров, светодиодов, солнечных элементов, в микроволновых устройствах, и интегральных схемах электроники [80]. В последние годы в качестве материалов инфракрасной фото электроники применяются сверхрешетки InAs/GaSb на подложках из антимонида галлия [81]. Для создания таких подложек, активно развивается синтез структурно совершенных GaSb монокристаллов. Полупроводники группы III-V обладают высокой подвижностью носителей заряда и значительными длинами свободного пробега электронов, и на ряду с применением их в высокоскоростных электронных и длинноволновых фотонных устройствах в настоящее время рассматриваются их возможности использования в устройствах в спинтроники [82,83]. Например, при легировании d элементами полупроводников группы III-V были получены разбавленные магнитные полупроводники с температурой Кюри 120К. Интерес вызывает также использование полупроводников группы III-V в качестве матриц при создании спин поляризованных структур, например, в сочетании с пниктидами Mn (MnP, MnAs и MnSb).

1.3.1 Диаграмма состояния системы Ga-Sb

При обычных давлениях в системе Ga-Sb имеет место конгруэнтно-плавящая фаза GaSb, которая обладает крайне узкой областью гомогенности. С этой фазой граничат две эвтектиками: Ga+GaSb и GaSb+Sb (рис.14). Точки плавления элементов Ga и Sb составляли, соответственно, $29,7741^\circ\text{C}$ и $630,755^\circ\text{C}$. Расчётная

температура ликвидуса системы Ga-Sb, со стороны галлия, представлена на рис.15 [84]. Рассчитанные температуры ликвидуса хорошо согласуются с экспериментальными [85,86].

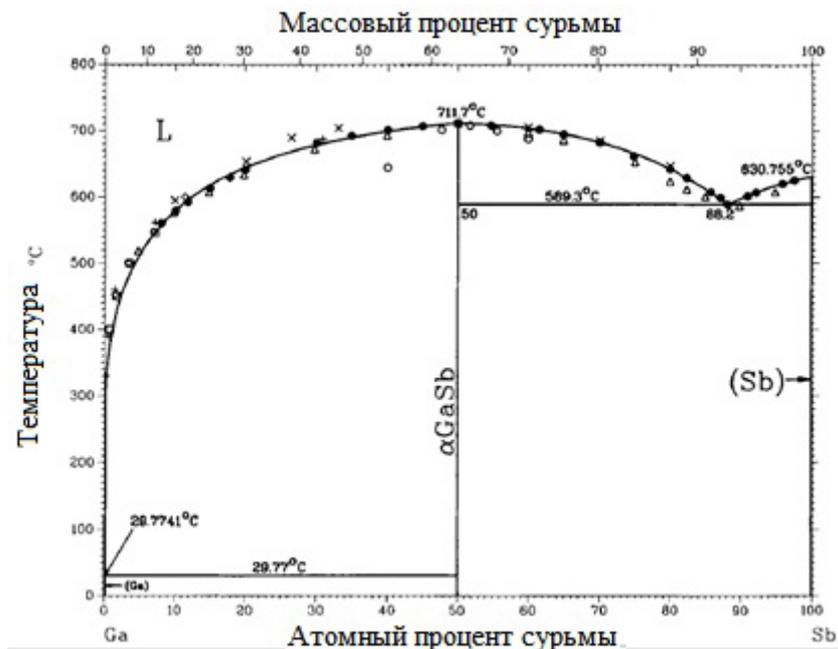


Рисунок 14 - Диаграмма состояния системы Ga-Sb

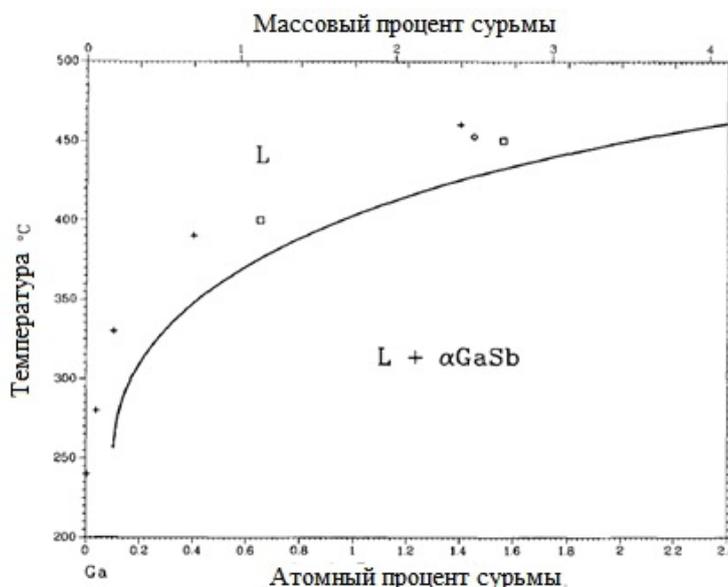


Рисунок 15 – Расчетные температуры ликвидус системы Ga-Sb

В работе [85] ликвидус определялся путем растворения GaSb в Ga и измерения потери веса кристалла для определения ликвидуса. Этот метод хорошо

работает при высоких содержаниях GaSb, при низких концентрациях может приводить к ряду ошибок

В работах [87] и [88] с помощью прецизионных измерений параметров решетки было показано, что область гомогенности GaSb чрезвычайно мала.

Антимонид галлия принадлежит к тому же семейству полупроводников что и InAs, AlSb и InSb [89]. Это позволяет готовить однородные сверхрешетчатые структуры большой площади избежав термических напряжений и дефектов [90].

В работах [85-87] сообщается, что при высоких давлениях α GaSb переходит в другую аллотропную форму, β GaSb. На рис. 16 приведена фазовая диаграмма P-T для фазы GaSb, с тройной точкой при 385 С ~ и 56,5 кбар.

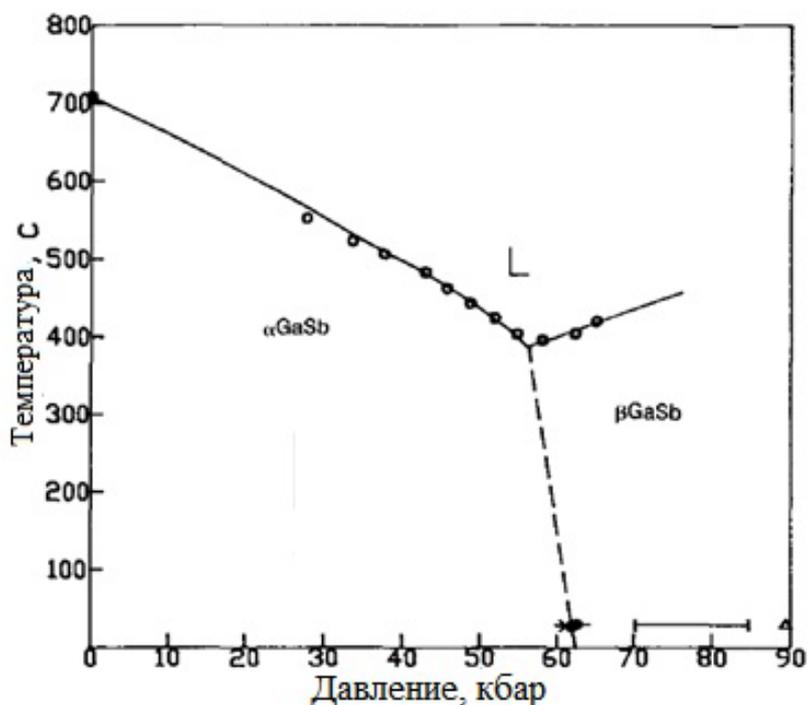


Рисунок 16 - Фазовая диаграмма P-T для региона Ga-Sb

1.3.2 Кристаллическая структура GaSb

Данные по кристаллической структуре и параметрам решетки в системе Ga-Sb приведены в табл.5.

Таблица 5 - Данные кристаллической структуры фаз системы Ga-Sb

Фаза	Состав, ат% Sb	Прост. группа	Обозначение структурного отчета
Ga	0	Cmca	A11
GaSb	50	F43m	B3
β GaSb	50	14amd	A5
Sb	100	R3m	A7

В работе [88] измерены параметры кристаллической решетки GaSb в зависимости от температуры.

На рис. 17 и 18 приведено сравнение расчетных и экспериментальных значений энтальпии смешения и активности Ga в жидких сплавах.

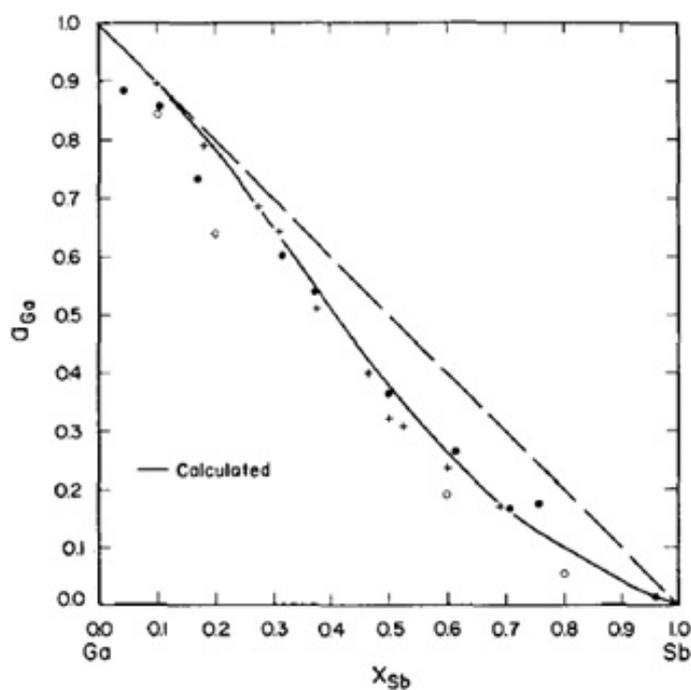


Рисунок 17 - Расчетная и экспериментальная активность Ga в жидких сплавах

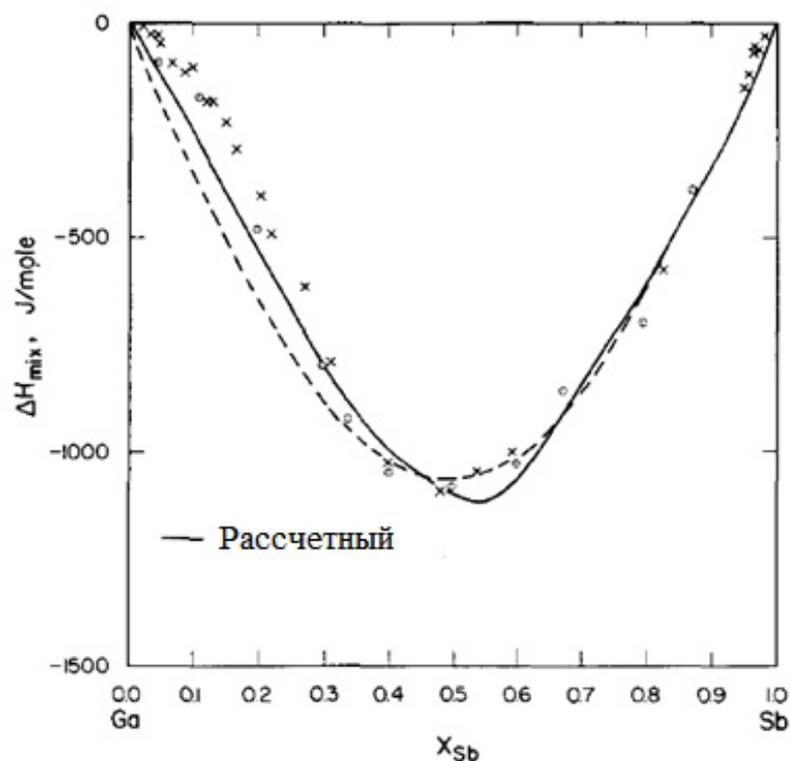


Рисунок 18 - Расчетная и экспериментальная энтальпии смешения в жидких сплавах системы Ga-Sb

1.3.3 Оптические и электрические свойства GaSb

Антимонид галлия является потенциальным материалом для применения в оптоэлектронике. В работе [91] представили всесторонний обзор технологии выращивания монокристаллов и GaSb и их структурные, оптические и электрические свойства.

На рис. 19 представлены данные фотолюминесценции нелегированного GaSb [92]. Полученный сигнал при 810 мэВ относится экситону, а линия излучения при 795,5 мэВ была идентифицирована как возникающая от связанного экситона [93].

Линии А, В и С интерпретировались как переходы из зоны проводимости на три акцепторных уровня.

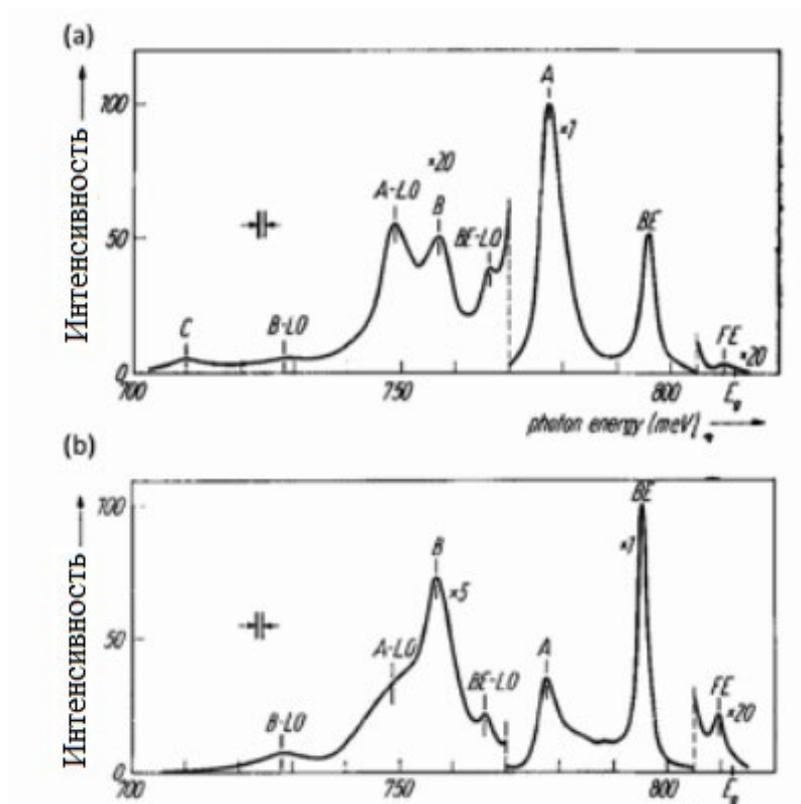


Рисунок 19 - Экспериментальные данные по фотолюминесценции (ФЛ) соединения GaSb:

(а) GaSb выращенного из расплава со стехиометрическим составом;

(б) GaSb, выращенного из расплава с избытком сурьмы

Энергии ионизации акцептора, обозначаемые EA, EB и EC, составляли 34,5, 55 и 102 мэВ соответственно [92].

В другом исследовании для снижения концентрации дефектов использовались буферные слои [94]. Структурно совершенные слои GaSb, выращенный методом МЛЭ демонстрировали высокую подвижность носителей заряда [95].

Выводы по разделу 1.3

Анализ литературных данных показал, что полупроводниковое соединение GaSb является хорошо изученным материалом и применяется в основной в оптоэлектронике, в качестве материала подложек. Для данной работы был

необходим в качестве прекурсора высокочистый поликристаллический антимонид галлия.

Синтез такого прекурсора наиболее целесообразно проводить из высокочистых элементов: галлия и сурьмы, взятых в стехиометрическом соотношении вакуумно-ампульным методом.

1.4. Фазовая диаграмма системы GaSb - MnSb

Интерес к системам полупроводник – ферромагнетик обусловлен возможностями создания новых материалов электроники и магнетоэлектроники, например, в интегральных схемах с разделением и бесконтактным управлением высокочастотными магнитными импульсами на функциональные свойства интегральных устройств.

Особый интерес вызывают композиты систем полупроводник – ферромагнетик для такой группы материалов спинтроники как гранулированные структуры [96-101].

Первоначально характер взаимодействия между антимонидами галлия и марганца изучался [102]. Более детально исследование системы GaSb–MnSb было проведено в [103]. Система была исследована комплексом методов физико-химического анализа.

Экспериментальное исследование системы GaSb–MnSb было выполнено до 55 мол. % MnSb. Синтез сплавов проводили при температуре 800–820°C, так как при более высоких температурах MnSb плавится по перитектике.

По результатам ДТА, РФА и микроструктурных исследований была построена диаграмма состояния системы MnSb - GaSb (рис.20).

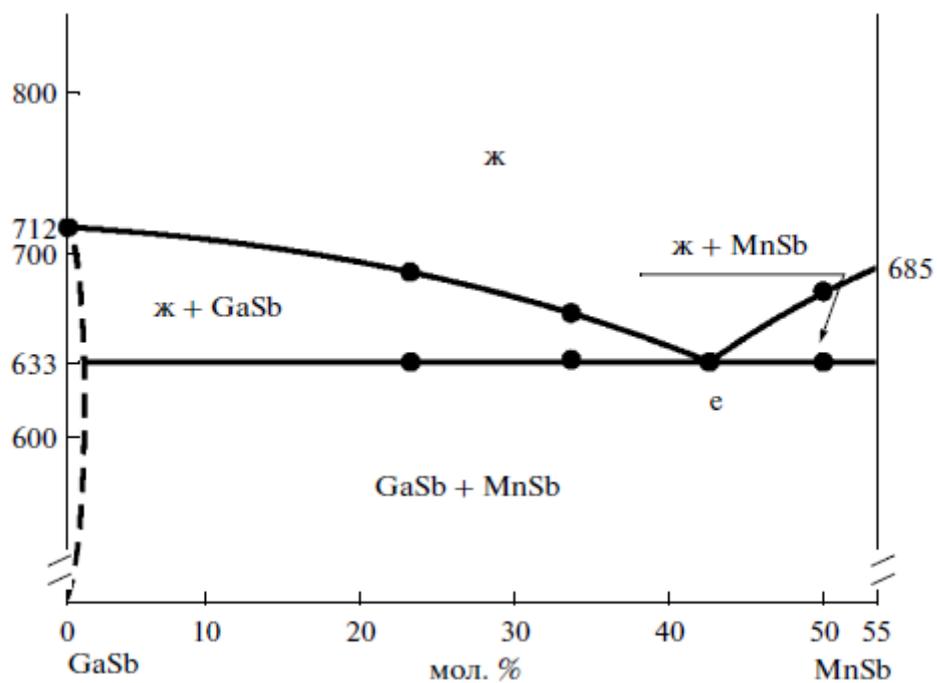


Рисунок 20 - Фазовая диаграмма системы GaSb - MnSb

На микроструктурах всех синтезированных сплавов наблюдали только фазы MnSb, GaSb и эвтектику (рис. 21).

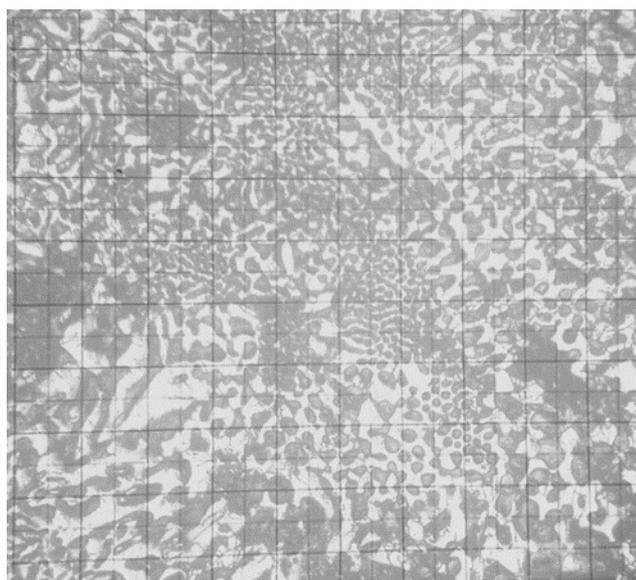


Рисунок 21 - Микроструктура эвтектического состава системы GaSb – MnSb

Выводы по разделу 1.4

Согласно диаграмме состояния, сплавы системы **GaSb – MnSb** - двух фазные, отличаются малой взаимной растворимостью и могут быть выбраны в качестве прекурсоров для создания гранулированных структур, в интервале до 50мол% . Для работы со сплавами составов с выше этой концентрации ферромагнитной фазы необходимо проведение дополнительных исследований, подтверждающий эвтектический характер взаимодействия.

Выводы по результатам анализа литературных данных

Анализ литературных данных позволил детализировать задачи исследований для решения основной цели диссертации: «Разработка физико-химических основ технологии магниточувствительных материалов в системах ферромагнетик – полупроводник, где ферромагнетики MnSb и GaMn, полупроводник GaSb. Синтез композитных сплавов в этих системах, изучение влияние состава и технологических режимов на электрические и магнитные свойства, оценка возможности создания спин поляризованных гранулированных структур с высокой магнитной чувствительностью».

Задачи исследования:

1. Синтезировать, идентифицировать и изучить магнитные и электрические свойства объемных и тонкоплёночных образцов магнитомягкого ферромагнетика антимонида марганца MnSb.

2. Синтезировать двух фазные сплавы, состоящие из магнитомягкого ферромагнетика MnSb и полупроводникового соединения GaSb. Провести их идентификацию, особенно в области высоких концентраций ферромагнетика, с целью уточнения фазовой диаграммы состояния системы MnSb – GaSb.

3. Используя высокоскоростную кристаллизацию расплавов приготовить гранулированные структуры в системе MnSb – GaSb. Исследовать влияние наноструктурирования на магнитные и электрофизические свойства гранулированных структур.

4. Изучить характер взаимодействия между магнита твердой фазой GaMn и

полупроводником GaSb, определив область составов стабилизации метастабильной магнитотвердой фазы GaMn.

5. Выполнить триангуляцию на основе комплекса методов физико-химического анализа тройной системы магнитотвердый ферромагнетик GaMn, – магнитомягкий ферромагнетик MnSb, – полупроводник GaSb для создания соответствующей трех фазной гранулированной структуры.

ГЛАВА 2 Методики синтеза и исследования

2.1 Методики получения исследуемого материала

2.1.1 Метод ультразвуковой очистки

Один из основных этапов получение объемных и пленочных образцов это подготовительный этап. Туда относятся подготовка исходных материалов, подложек (для пленочных образцов) и ампул (для объемных образцов). Главная задача подготовительного процесса непосредственно связана с очисткой. Т.е. очистка исходного материала, подложек и ампул от всяких загрязнений. Следовательно, процесс очистки не представляется возможным без ультразвуковой технологии. Поэтому первый раздел главы методики посвящен данной технологии, начиная от истории появления до ее принципа работы и области применения.

Принцип ультразвуковой очистки заключается в ультразвуковых волнах, генерируемых в воде, для создания достаточного количества «кавитационных пузырьков» и высвобождения энергии для завершения операции очистки [104]. Ультразвуковая частота обычно использует диапазоны выше 20 кГц, т. е. частицы вибрируют более 20 000 раз в секунду [105]. Как уже упоминалось выше, принцип основан на «физическом эффекте», создаваемом ультразвуком для очистки поверхности от грязи. В то же время активное соединение перекиси водорода, вырабатываемое ультразвуком, инактивирует, когда ультразвуковая волна распространяется в жидкой среде, она создает механические колебания и акустический поток, тем самым преобразуя акустическую энергию в механическую [106]. В то же время кавитация, вызванная изменениями температуры и давления, также вызовет химические изменения, которые ускоряют эффективность очистки [107]. Когда турбулентная микроциркуляция создается вблизи твердой поверхности, создается микроструя со скоростью приблизительно 110 м/с и высокой ударной силой, что приводит к плотности столкновения до 1,5 кг/см² [108]. На рисунке 22 показан процесс ультразвуковой очистки кавитационных пузырьков.

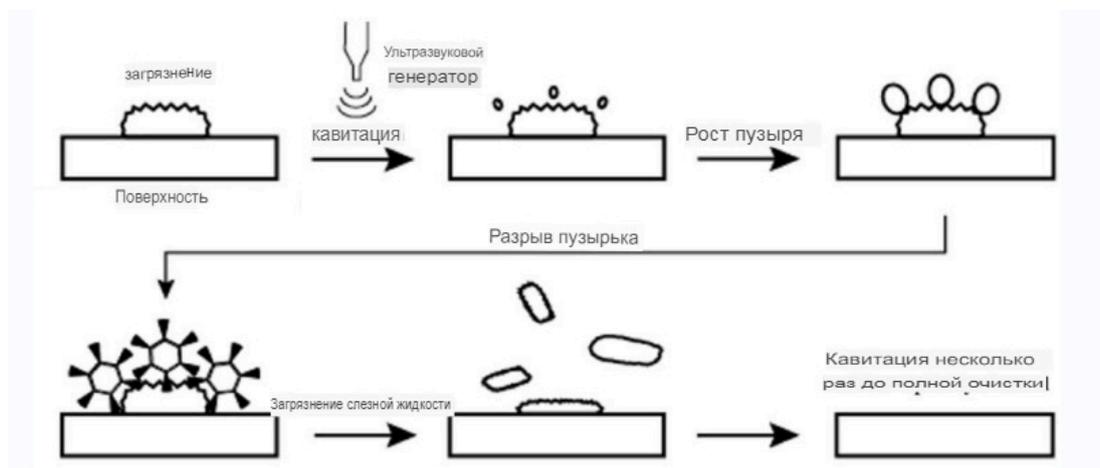


Рисунок 22 - Процесс ультразвуковой очистки

Ультразвуковое очистное оборудование оснащено чистящими ваннами, ополаскивающими ваннами, механическими сливными клапанами и т.д.



Рисунок 23 – Внешний вид ультразвукового очистителя

Вода является наиболее распространенной средой для ультразвуковой очистки, ультразвуковая очистка редко применяется с использованием только воды. Химические добавки улучшают процесс очистки, не только усиливая способность воды удалять загрязнения, но и изменяя свойства полученного чистящего раствора для усиления процесса кавитации и имплозии. Большинство

чистящих химикатов можно успешно использовать с ультразвуком. Некоторые из них разработаны специально для использования с ультразвуком.

Эффективность чистящего химиката также связана с температурой. Хотя эффект кавитации максимален в жидкости при определенной температуре, оптимальная очистка часто происходит при более высоких или более низких температурах из-за влияния температуры на эффективность чистящего химиката. Как правило, каждый химикат лучше всего работает при рекомендуемой для него температуре процесса, независимо от влияния температуры на ультразвук, но это не всегда так. Ни в коем случае чистящий химикат не следует использовать при температурах выше рекомендуемого верхнего предела, поскольку некоторые компоненты химии могут разделиться, сделав химию неэффективной.

Рисунок 24 показывает, что максимальный эффект ультразвука достигается при 71 °С, эффект чистящей химии продолжает улучшаться по мере повышения температуры выше 71 °С. Оптимальная рабочая температура в этом сценарии находится между 71 °С и температурой кипения жидкости.

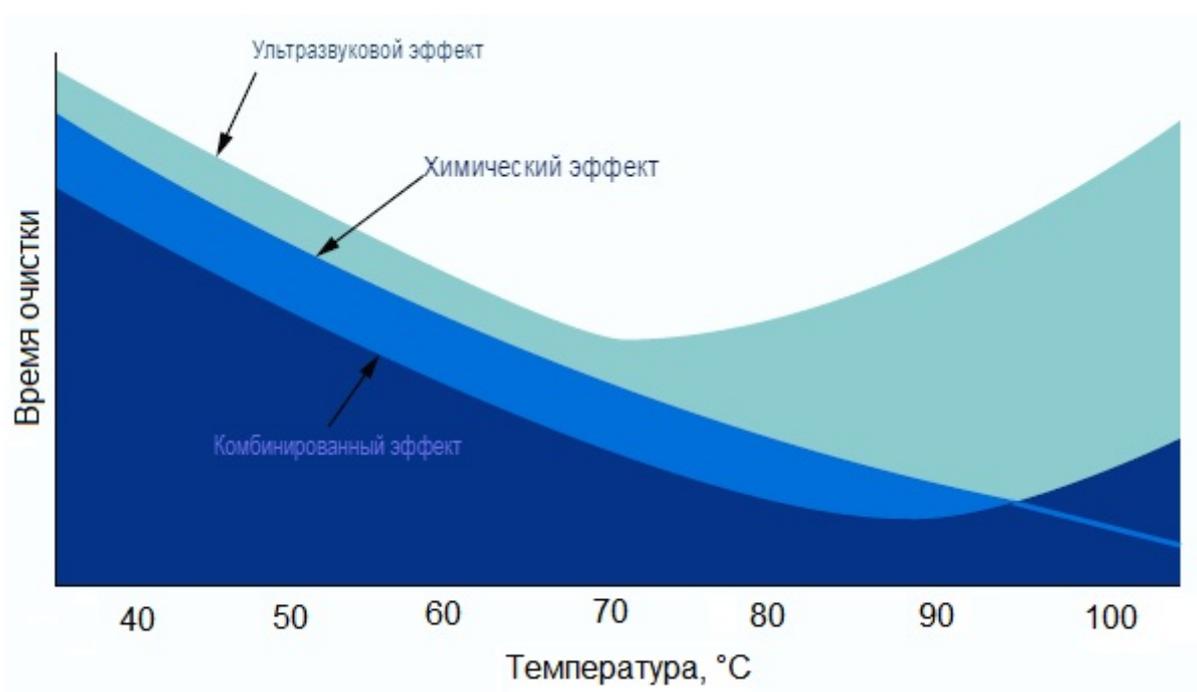


Рисунок 24 - Эффективность очистки химическим и ультразвуковым воздействием в зависимости от температуры

Дегазация чистящих растворов важна для достижения удовлетворительных результатов очистки. Свежие растворы или растворы, которые не использовались в течение значительного периода времени, должны быть дегазированы перед тем, как приступить к очистке. Жидкости, которые полностью дегазируются при одной температуре, могут не быть полностью дегазированными при повышении температуры. Этот эффект в некоторой степени зависит от истории циклического изменения температуры жидкости. Дегазация происходит быстрее при добавлении чистящей химии, нагревании жидкости и применении ультразвуковой энергии, которая заставляет образовываться небольшие пузырьки газа (неразрушенные кавитационные пузырьки). Время, необходимое для дегазации, значительно варьируется в зависимости от емкости резервуара, температуры раствора, мощности ультразвука и частоты, может составлять от нескольких минут для небольшого нагреваемого резервуара до часа и более для большого нагреваемого резервуара.

Можно с уверенностью сказать, что ультразвуковая очистка *никогда не* выполняется в пустом резервуаре для очистки. Перед выполнением очистки всегда должен быть предмет, который нужно очистить. Можно легко продемонстрировать, что загрузка для очистки является существенным фактором, который следует учитывать при оценке производительности системы очистки, и его нельзя упускать из виду. Вес, площадь поверхности, базовый материал, загрязняющее вещество, размещение, корзина или стойка для деталей, химия и перемешивание влияют на интенсивность и распределение кавитации и, как следствие, на эффективность очистки.

Существует множество применений ультразвуковой «очистки», где полезный эффект ультразвуковой кавитации и имплозии может быть не полностью связан с очисткой. В некоторых случаях выгода, полученная в результате «очистки» поверхностей, может быть больше связана с текстурированием поверхности или каким-либо другим пока еще не открытым или непонятным механизмом. Стабилизация поверхностей для предотвращения осыпания частиц может быть одним из таких эффектов. Вероятно, существуют и другие, которые,

если их понять и использовать, могли бы расширить применение ультразвуковой очистки или тесно связанной технологии.

Переход ультразвуковой очистки на бытовой рынок, например, для стирки одежды и посуды, долгое время считался возможностью, но так и не стал реальностью. В случае стирки одежды прошлые исследования показали, что применение ультразвуковой технологии было эффективным для удаления загрязнений с определенных тканей и переплетений в высокотехнологичных приложениях. Однако это преимущество существовало только в том случае, если ткань удерживалась относительно натянутой и была представлена таким образом, чтобы гарантировать, что между близко расположенным преобразователем и самым удаленным слоем ткани, подлежащим обработке, было не более нескольких промежуточных слоев. При мытье посуды использование ультразвуковой технологии затруднено тем фактом, что для очистки с помощью ультразвука предметы должны быть погружены в жидкость. Погружение, как правило, требует значительно больше моющего раствора, чем в современных бытовых посудомоечных машинах, которые качают жидкость из небольшого резервуара на дне камеры очистки через вращающиеся распылительные форсунки [104].

2.1.2 Методика получения тонких пленок

Технология физического осаждения из паровой фазы (Physical vapor deposition - PVD) состоит из методов испарения, ионного осаждения и распыления. Она используется для осаждения *пленок и покрытий* или *самонесущих форм*, таких как листы, фольга и др. Эти методы имеют широкое применение в значительных сегментах машиностроения, химической, ядерной, микроэлектронной и др.

В процессе распыления, схематически проиллюстрированном на рисунке 25, положительные ионы газа (обычно ионы аргона), полученные в тлеющем разряде (давление газа 20–150 мторр), бомбардируют мишень, выбивая группы атомов, которые затем переходят в паровую фазу и осаждаются на подложке.



Рисунок 25 - Основной процесс напыления

Скорости осаждения для различных процессов указаны в Таблице 6.

Таблица 6 - Скорости осаждения для различных процессов PVD

Испарение (Å/мин)	100–250 000
Ионное покрытие (Å/мин)	100–250 000
Распыление (Å/мин)	25–10 000

Конденсация инертного газа (IGC) — это процесс, в котором испаряемый материал быстро охлаждается до твердой фазы путем взаимодействия с газом-конденсатором [109]. Давление является наиболее важным параметром, который влияет на размер частиц. Теплопроводность инертного газа также имеет вторичный эффект. Гелий обычно выбирают из-за его самой высокой теплопроводности среди всех благородных газов и обеспечения более высокой скорости охлаждения.

Температура, необходимая для испарения, может быть достигнута за счет джоулевого нагрева, хотя источники термической плазмы, лазерной абляции и искровой абляции работают таким же образом. Атомы металла, вытекающие из

источника, быстро теряют свою энергию при столкновении с атомами газа-носителя. Процесс зародышеобразования происходит однородно в паровой фазе, а длина свободного пробега при столкновении очень мала, т. е. порядка 100 нм. Поскольку пересыщение паров металла вызвано столкновением атомов металла с атомами газа, величина переохлаждения определяет пересыщение и, следовательно, процесс зародышеобразования.

Типичное вакуумное оборудование состоит из: камера, вакуумные насосы, вакуумметры, источники испарения, держатели подложки и т. д. Вакуумная камера – состоит из колокола или прямоугольной коробки для экспериментального или серийного производства. Ниже представлен внешний вид вакуумной установки, которая применялась в данной работе рис.26.



Рисунок 26 – Установка вакуумно-универсального поста ВУП-5

Наблюдения за степенью вакуума в данном исследовании производилось вакуумметрами мерадат ВИТ и ВИТ-2П (рис.27).

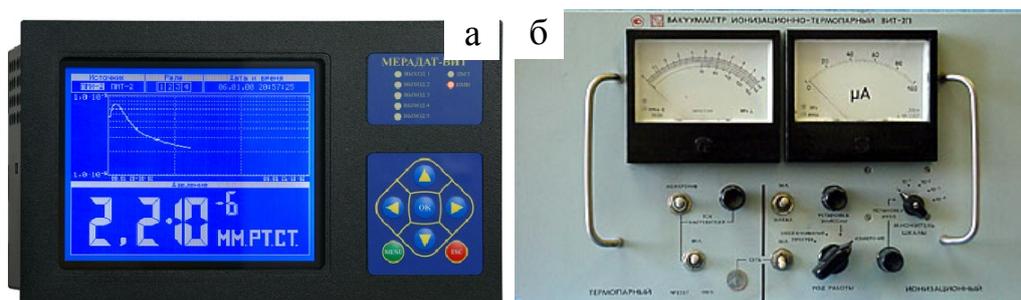


Рисунок 27 – Внешний вид вакуумметров

где, а) Мердат ВИТ, б) Вакуумметр ионизационно-термопарный ВИТ-2П.

Держатели подложек могут быть очень простыми для неподвижных плоских подложек. Нагрев подложек может осуществляться нагревателями (спиралями), действующими в качестве источника тепла. Иногда подложки нагреваются напрямую сканирующим или диффузным электронным лучом.

Испарители классифицируются по способу нагрева. Очень важно отметить, что не представляется возможным испарить каждый материал из любого из типов источников, по следующим причинам:

- Химическое взаимодействие между исходным материалом и испарителем приведет к появлению примесей в осадке.

- Реакция между металлическим источником (например, лодочкой W или Ta) и испарителем (Ti) может произойти. Во многих случаях при высоких температурах два металла могут взаимно растворяться друг в друге, что приводит к разрушению источника

Простейшими источниками пара являются нагреваемые сопротивлением провода и металлических пластин различных типов, показанные на рисунке 28.

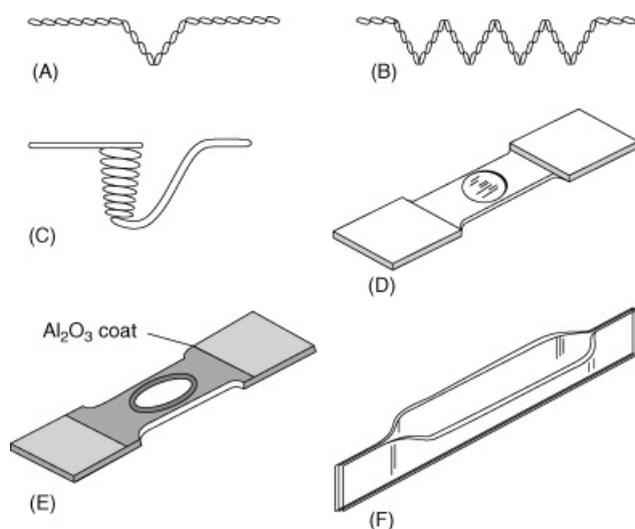


Рисунок 28 - Источники из проволоки и металлической фольги:

(A) источник в виде шпильки; (B) проволочная спираль; (C) проволочная корзина (в нашем случае); (D) ямчатая фольга; (E) ямчатая фольга с покрытием из оксида алюминия; (F) тип каноэ [110].

Обычно испарители изготавливаются из тугоплавких металлов, вольфрама, молибдена и тантала. Их свойства приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Свойства тугоплавких металлов

Свойство	Вольфрам	Молибден	Тантал
Температура плавления (°С)	3380	2610	3000
T (°С) для $p^* = 10^{-6}$ торр	2410	1820	2240
Удельное электрическое сопротивление, 10^{-4} Ом·см			
При 20 °С	5.5	5.7	13.5
При 1000 °С	33	32	54
При 2000 °С	66	62	87
Тепловое расширение (%)			
От 0 до 1000 °С	0,5	0,5	0.7
От 0 до 2000 °С	1.1	1.2	1.5

Платина, железо или никель иногда используются для материалов, которые испаряются ниже 1000 °С. Источники в виде шпилек и проволочных спиралей используются путем прикрепления испаряемого вещества к источнику.

Многожильная проволока для нити предпочтительнее, поскольку она увеличивает площадь поверхности. Максимальное количество, которое может удерживаться, составляет около 1 г.

Источники с углублениями и корзинчатые лодочки могут удерживать до нескольких граммов.

Поскольку электрическое сопротивление источника мало, рекомендуются низковольтные источники питания мощностью 1–3 кВт.

Основное применение проволочных корзин — испарение гранул или стружки материалов, которые либо сублимируют, либо не смачивают проволоку при плавлении.

Скорость испарения из таких источников может значительно варьироваться из-за локальных условий изменения температуры, смачивания, горячих точек и т. д.

2.1.3 Методика получения плотных объемных кристаллов

Получения объемных кристаллов в данной диссертационной работе, осуществлялись вакуумно-ампульным методом [111-113]. Соответственно, подготовка ампул является начальным этапом для синтеза объемных образцов

Чертеж и внешний вид, использованных кварцевых ампул в данной работе представлены на рисунке 29, справа внешний вид отграфитизированной ампулы.

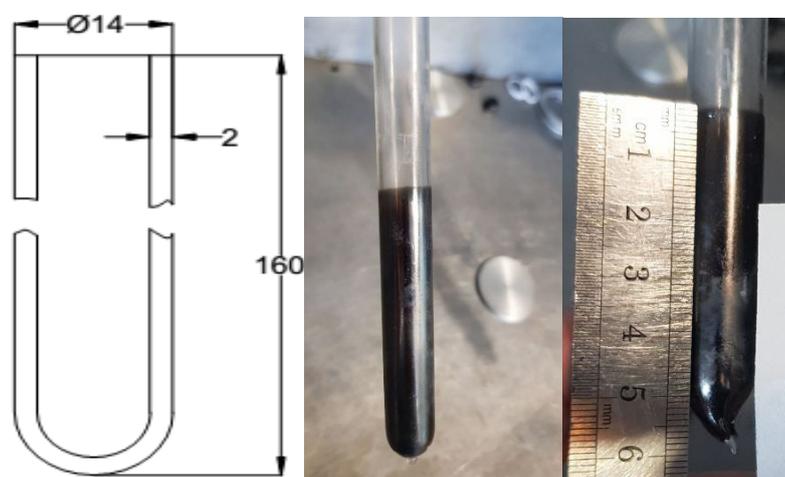


Рисунок 29 – Чертеж и внешний вид ампулы для синтеза

Ампулы очистились следующим образом:

Сначала их загружали в стаканчик из фторопласта и туда заливали царскую водку. После этого в стакан была залита вода и до температуры, в которой царская водка начинает кипеть, была нагрета. После того как начала кипеть царская водка, она была оставлена в процессе кипения в течение 30 минут.

В процессе испарения царская водка попадёт в конденсатор и в нем с помощью текучей холодной воды охлаждается. Когда она охлаждается, начинает конденсироваться на стенах конденсатора и втекает в низ в ампулы.

Следующий этап подготовки ампул – это графитизация. Графитизация заключается в образовании тонкого слоя пленки углерода (графита) во внутренней стенке ампулы, которая предотвращает взаимодействие материала ампулы (кварца) с марганцем. Для этого заливаются несколько капель ацетона в очищенную ампулу и закрывается. Затем ампула нагревается, в результате чего капли ацетона начинают испаряться и образующиеся пары углерода внутри ампулы конденсируются на стенках. Перевернув ампулу верх-дном постепенно нагревается сверху вниз при высокой температуре $\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом вата, с помощью которой закрывали горлышко ампулы, не снимается, чтобы избежать попадания кислорода внутри ампулы, т.к. кислород приводит к обратному процессу графитизации (т.е. разграфитизации). При постепенном движении огня сверху-вниз наблюдается образования тонкой черной пленки во внутренних стенках ампулы (внешний вид на рис.29).

После графитизации начинается навеска исходных материалов. Навеска металлов проводилась на аналитических весах с точностью $1 \cdot 10^{-4}\text{ г}$. Внешний вид весов представлен на следующем рисунке (рис.30).



Рисунок 30 - Внешний вид аналитических весов Shimadzu AUX-220

Следом за навеской, начинается откачка и отпайка ампулы. Процесс откачки и отпайки ампул происходит следующим образом: ампула устанавливается в откачной пост и запускается установка.

Ниже представлена внешний вид установки откачного поста, который снабжен форвакуумным и диффузионным насосом, рис.31.



Рисунок 31 - Внешний вид вакуумного откачного поста ВП-5

Запайка осуществляется следующим образом: верхнюю часть откачанной ампулы, отплавляется с помощью кислородно-пропановой горелки.

Синтез объемных образцов осуществлялся с помощью двух типов печей:

- муфельная печь
- печь с вибрационным двигателем.

Внешний вид этих печей представлены на следующих рисунках 32-33.



Рисунок 32 - Печь муфельная ПМ-14М1



Рисунок 33 - Печь с вибрационным двигателем

Справа от печи представлен вибрационный двигатель, на котором установлен держатель ампул. Данная печь использовалась для синтеза объемных кристаллов, с целью повышения степени перемешивания исходных материалов. Принцип

заклучался в следующем: вибрационный двигатель запускался каждые пол часа, когда расплав был в режиме выдержки при температуре 850С.

2.2 Методики исследования полученных материалов

2.2.1 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ (РФА) или рентгеновская дифракция (XRD) является важным и широко используемым методом характеристики материалов.

Материалы состоят из атомов, расположенных в кристаллических микроструктурах [114]. В твердых телах внешние факторы, такие как температура, скорость охлаждения во время затвердевания и давление, сильно влияют на периодическое расположение атомов в структуре. Твердотельные соединения можно разделить на аморфные, монокристаллические и поликристаллические материалы на основе внутреннего расположения атомов [115]. Распределение форм кристаллов, ориентаций и размеров в поликристаллическом материале сильно влияет на его свойства [113]. Природа около 95% твердых материалов является кристаллической [116], и Международный центр дифракционных данных (ICDD) поддерживает базу данных кристаллов и порошков [117].

Рентгеновские лучи имеют длины волн, сопоставимые с атомными размерами, и поэтому интенсивности рентгеновской дифракции или дифракционные картины используются для получения информации об атомных структурах. РФА (XRD) — как неразрушающий метод может использоваться для изучения широкого спектра материалов, включая минералы, полимеры, пластики, металлы, полупроводники, керамику и солнечные элементы [118]. Этот метод также широко используется в энергетике, аэрокосмической промышленности, микроэлектронике и других отраслях [119].

Хотя рентгеновская кристаллография имеет довольно широкое применение в промышленности, она остается сложной областью изучения. Было проведено несколько литературных исследований по применению XRD и немногочисленных обзоров по технической информации о кристаллических структурах и XRD. Харт [120] проанализировал различные методы измерения угла Брэгга на основе

информации, связанной с общими принципами XRD и расположением кристаллов в исследуемом материале. Было обнаружено, что методы монокристаллов являются распространенными во многих терминах, для случая $\Delta d > 10^{-4}$ · Фьюстер [121] оценил несколько методов измерения параметров решетки. Это исследование показало, что тип расположения кристаллов играет важную роль в выборе соответствующих методов измерения. Магнер и др. [122] изучали роль XRD в измерении содержания остаточного аустенита в термообработанных сталях для обеспечения качества продукции. Они исследовали историческое развитие методов, приложений и технологий XRD с начала 1930-х годов, связанных с сохранением аустенита. Йеше и др. [123] исследовали процедуры измерения расстояния между решетками. Они синтезировали руководящие принципы для исследования монокристаллов с размерами более 200 мкм. Всеобъемлющий ресурс для понимания основ рентгеновской дифракции и метода рентгеновского порошка для начинающих приведен здесь [124]. Обращение к этим исследованиям дает некоторое базовое понимание рентгеновской дифракции соответствующим инженерам.

При падении лучей на материалы, они рассеиваются электронами, вращающимися вокруг ядер атомов, и рассеянные волны интерферируют друг с другом. Природа интерференции может быть конструктивной или деструктивной в зависимости от направления и типа взаимодействия волн [125]. Здесь стоит отметить, что упорядоченное расположение (периодичность) атомных структур в твердых телах вызывает конструктивную интерференцию. Поэтому очевидно, что необходимо четко интерпретировать графики рентгеновской дифракции кристаллических веществ. Между периодичностью и дифракцией существует сильная корреляция, т. е. более высокие углы дифракции наблюдаются при более короткой периодичности и наоборот [125].

Знание об атомном номере и атомном положении внутри ячейки определяется интенсивностью пика дифракции [126].

Как уже было упомянуто выше рентгеновская дифракция является мощным неразрушающим методом исследования материалов, имеющим широкое

применение в таких основных областях, как определение структуры и размера кристаллов, идентификация фаз, кристаллографическая ориентация, определение параметров решетки, плотности дислокаций, остаточного напряжения/деформации, фазового превращения и коэффициента теплового расширения [126].

Существует уникальный набор межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей для каждого кристаллического материала, который служит его отпечатком [116]. Следовательно, XRD используется для определения интенсивностей дифракции и положений пиков образца. XRD дает превосходную информацию в качественном, количественном и структурном анализе кристаллических материалов. Его метод подгонки полного спектра уточнения Ритвельда может быть использован для выявления структурной и содержательной информации всех фаз, присутствующих в образце.

Однако метод XRD дает представление о кристаллических структурах; он не раскрывает никакой подробной информации об аморфных материалах — это ограничение. Таким образом, XRD является полезным методом для идентификации и количественной оценки кристаллических фаз. Хотя недавнее использование синхротрона позволило провести более широкие исследования в области аморфных или плохо кристаллизованных твердых тел [127].

Физические и химические свойства материалов зависят от расположения атомов в кристаллической структуре. Параметры решетки могут существенно влиять на свойства материалов. Положение атомов в кристаллах определяется интенсивностью дифракционных пиков. Таким образом, измерение положения пика из дифрактограммы можно использовать для определения параметров решетки [124].

Как обсуждалось выше, важно иметь информацию об основной кристаллической структуре материала для его эффективного использования в реальных приложениях. Важными параметрами, которые требуются для идентификации кристаллической структуры, являются число атомов в элементарной ячейке, координационное число и коэффициент упаковки этих

атомов, а также параметры решетки и узлы решетки атомов в элементарной ячейке кристаллической структуры. Рентгеновская дифракция помогает найти этот набор информации, который затем используется для идентификации кристаллической структуры. Когда сумма индексов Миллера (т.е. $h + k + l$) главных дифракционных плоскостей равна четному числу, кристаллическая структура минералов считается имеющей структуру ОЦК. С другой стороны, когда все индексы Миллера (h, k, l) дифракционных плоскостей являются все четными или все нечетными числами, кристаллическая структура идентифицируется как ГЦК [128]. Кристаллы минералов можно уточнить с помощью метода, предложенного Ритвельдом в 1969 году [129]. Этот метод уточняет теоретический профиль линии на основе подхода наименьших квадратов относительно измеренного профиля. Он уточняет линию наименьших квадратов до тех пор, пока она не совпадет с измеренной.

Также Рентгеновская дифракция может быть полезна для определения размера частиц. Принцип, согласно которому уменьшение размера зерна или кристалла приводит к увеличению ширины дифракции, что также известно, как уширение пика, используется для определения размера зерна или частиц. Таким образом, расширение пика XRD является показателем того, что небольшой кристаллит не содержит достаточно плоскостей, пригодных для создания полной деструктивной интерференции. Размер частиц можно оценить с помощью следующего уравнения Шеррера [130]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

где,

D - размер частицы,

K - постоянная Шеррера = 0,9

λ - представляет собой длину волны рентгеновской дифракции,

B - обозначает полную ширину на уровне половины максимума (FWHM), измеренную в радианах

θ - угол дифракции.

Информация о фазовой идентичности по обе стороны фазовой границы предоставляется рентгеновской дифракцией, что делает ее продуктивным инструментом для изучения фазового превращения материалов.

Рентгеновская дифракция также помогает в исследованиях остаточного напряжения и деформации, позволяя измерять межплоскостное пространство через высокие дифракционные пики образца. Затем эта информация выявляет распределение угловой деформации решетки, что становится основой анализа остаточного напряжения [131].

Дислокация, нерегулярность, образованная внутри кристалла, вызывает дефект решетки, который отображается равным расширением пиков рентгеновской дифракции. Термин плотность дислокаций относится к длине дислокационных линий на единицу объема кристалла. Увеличение деформации и уменьшение размера зерна приводят к увеличению плотности дислокаций [132].

Физические свойства материалов, такие как механические, электронные и оптические свойства, в значительной степени зависят от коэффициента теплового расширения, особенно при повышенных температурах. Коэффициент расширения материалов надежно оценивается с помощью высокотемпературной рентгеновской дифракции. Основным принцип, лежащий в основе этой техники рентгеновской дифракции для измерения коэффициента, - это анализ порошковой рентгеновской дифракции по методу Ритвельда [133].

С повышением температуры наблюдаются повышенные атомные колебания вокруг их среднего положения, из-за чего интенсивность рентгеновских лучей уменьшается [133]. Следовательно, значения параметров решетки зависят от температуры, что делает важным регистрацию картины рентгеновской дифракции образца при каждой заданной температуре во время операций нагрева или охлаждения.

Анализирующий прибор XRD является дорогостоящим и требует значительных капитальных затрат, в то время как расходы на техническое обслуживание и эксплуатацию меньше, чем у других аналогичных

диагностических приборов. Внешний вид оборудования, с помощью которого проводились рентгенофазовые исследования представлен на рис.34.



Рисунок 34 – Внешний вид дифрактометра Bruker D8 Advance

XRD требует, чтобы материалы были измельчены в виде порошка, поэтому даже десятые доли грамма драгоценных материалов (или минералов) необходимо измельчать для анализа XRD. Другое ограничение связано с доступностью стандартных файлов неорганических соединений ($hkls$, d -интервал), поскольку он, вероятно, считается необходимым инструментом для обработки данных XRD. Иногда при анализе XRD обнаруживается препятствие из-за наложения пиков, что еще больше усложняет процесс для отражений под большими углами. Более того, индексация неизометрических кристаллических структур для определения элементарной ячейки и пространственной группы является сложным процессом.

Использование рентгеновских дифракционных приборов удобно для пользователя, однако, крайне опасные последствия рентгеновского облучения требуют особого внимания. Поэтому важно, чтобы как случайные пользователи, так и обученный персонал учитывали основные меры безопасности, чтобы

избежать любого прямого и вторичного воздействия радиации. Вредные эффекты рентгеновского облучения накапливаются и могут привести к постоянным и серьезным травмам, таким как ожоги.

2.2.2 Дифференциально-термический анализ (ДТА) и дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК)

Наблюдение за изменениями в материалах при нагревании легло в основу экспериментальной химии и технологии. Знания, полученные в ходе многочисленных испытаний, позволили усовершенствовать и более полно документировать производство металлов, гончарных изделий и стекла [134].

Экспериментальное исследование разности электрических потенциалов, возникающей при разной температуре соединений разнородных металлов, было впервые проведено Зеебеком в 1821 году [135]. Это термоэлектрический эффект, а датчиком является термопара, возможно, самый важный компонент для дифференциального термического аналитического оборудования и управления печью, поскольку можно производить надежные, прочные, воспроизводимые термопары, которые имеют хорошо установленные соотношения температура-термоэлектрическая ЭДС, охватывающие очень большой диапазон температур. Ле Шателье [136] установил жизнеспособность термопар для измерения температуры и часто считается автором первой программы термоаналитических исследований, когда он напрямую определил скорость изменения температуры образца для воды, серы, селена и золота и др.

Ле Шателье и др. [136] показали, что физические и химические события, которые происходили при нагревании материала, можно было записать, измеряя температуру образца как функцию времени. Значительное улучшение этой техники было сделано Робертсом-Остином в 1899 году [137]. Будучи химиком Королевского монетного двора в Лондоне, он сконструировал устройство для непрерывной записи выходных данных платиновой/платинородиевой термопары,

что позволило впервые опубликовать автоматически записанные непрерывные кривые охлаждения.

Разработка и применение температурно-временных и Кривые зависимости дифференциальной температуры от времени были рассмотрены Берджессом [138] в 1908 году.

Термохимическая природа событий, происходящих в режиме нагрева или охлаждения, была узнаваема из экспериментов Ле Шателье по температуре и времени. Например, при нагревании глинистого галлуазита «слабый» эндотермический эффект был отмечен уменьшением роста температуры со временем между 150 и 200 °С, второй эндотермический эффект проявился при 700 °С, а экзотермический эффект последовал при 1000 °С, представляя собой больший рост температуры по сравнению со временем.

Это предполагает, что термометрические и дифференциальные термометрические измерения можно связать с определением теплоты перехода и реакции. Джоуль [139] был первым, кто применил принцип «двойного калориметра» в 1845 году, сравнивая калориметр образца с эталонным калориметром, насколько это было возможно. Поскольку Джоуль также провел много исследований эффектов нагревания электрическим током, его можно назвать «дедушкой» ДСК.

Очевидно, что правильно откалиброванная термопара покажет температуру, при которой происходит тепловое событие. Берджесс [138] признали, что также существует связь между площадью пика ДТА и изменением энтальпии, связанным с термическим событием. Рабочие, возможно, не сразу поняли, что такие факторы, как масса образца, скорость нагрева, положение термопары и атмосфера, оказывают заметное влияние на измеренную кривую ДТА.

Ранние эксперименты были проведены Ле Шателье с использованием аппарата, для фотографической регистрации разницы температур, а в России исследователи широко использовали пирометр Курнакова [140].

Простейшим прибором, используемым для ДТА, является аппарат, в котором образец и эталон удерживаются в трубках или отверстиях в блоке, а термопары

вставляются непосредственно в образец и эталон. Блок нагревается проволочной печью, а скорость нагрева печи контролируется простым программным обеспечением. Также использовались такие вариации, как размещение образцов в тиглях, установленных на отдельных керамических стержнях и окруженных воздухом или другим газом. Если требуется получить лучшие количественные характеристики от системы ДТА, то необходимо устранить влияние свойств образца, таких как его объем, усадка и проводимость, а также влияние термопары на теплопроводность и любую потерю материала. Для этого выводить тепло реакции за пределы образца через специальный кусок материала, на котором можно измерить разницу температур. Площадь пика тогда зависит исключительно от произведенного тепла реакции и от калибровки прибора, который больше не содержит свойств образца. Эти принципы проектирования использовались многими работниками при создании своих систем «Voersma DTA» [141].

Установка на которой проводилось ДТА исследования образцов данной диссертационной работы представляет собой следующий вид, рис. 35.

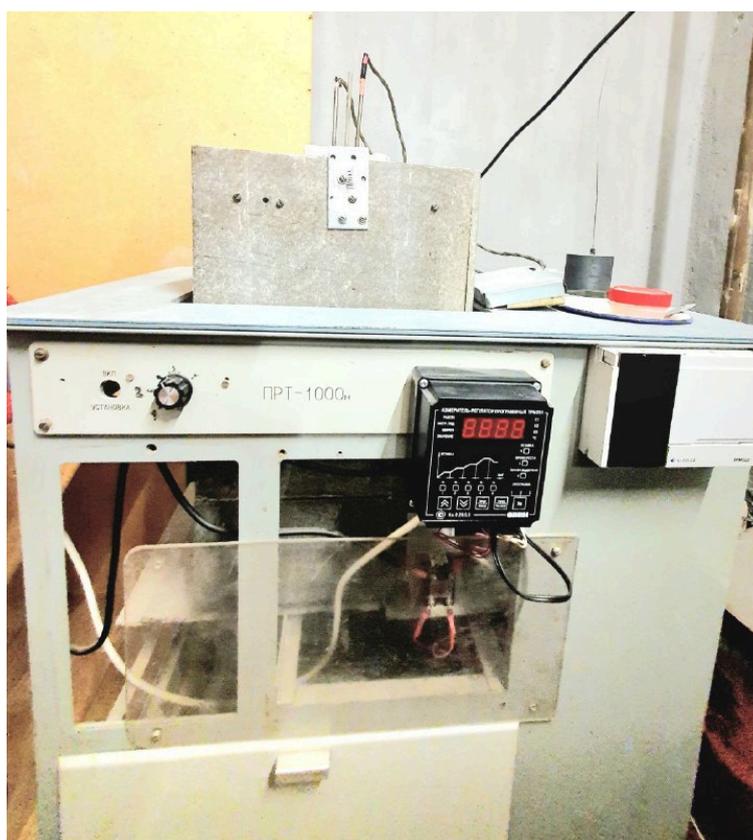


Рисунок 35 - Внешний вид установки ДТА

Уотсон, О'Нил, Джастин и Бреннер [142] описали в 1964 году «Дифференциальный сканирующий калориметр для количественного дифференциального термического анализа». Самая ранняя работа такого типа была написана Сайксом [143], Эйро [144] и др. Эйро называл свой метод «дифференциальным энтальпийным анализом» и измерял дифференциальную мощность как функцию температуры. Клербро, Харгривз, Митчелл и Уэст [145] описывают прибор для измерения запасенной энергии деформированного образца с использованием двух небольших нагревательных элементов, один из которых расположен внутриобразец, другой внутри отожденного образца равной массы. Во время нагревания образцы поддерживаются при одной и той же температуре и окружены экраном, постоянно регулируемым до этой температуры. Сохраненная энергия рассчитывается на основе измерений разницы в мощности, подаваемой на образцы дифференциальным ваттметром. Коммерческий дифференциальный сканирующий калориметр, описанный Уотсоном и др. [142] имеет отдельные держатели образцов и эталонов, каждый со своим собственным платиновым резистивным датчиком температуры и нагревателем, тесно встроенным в держатели. Средняя температура контролируется программистом, который затем регулирует мощность, подаваемую на нагреватели образцов и эталонов. Контур управления дифференциальной температурой определяет любую разницу между образцом и эталоном и подает дифференциальную мощность для ее исправления с учетом необходимого направления и величины. Сигнал из этой части прибора напрямую обеспечивает ординатный сигнал как дифференциальную мощность, AP , в зависимости от запрограммированной температуры T .

Преимущества этой новой концепции, позже получившей название «ДСК с компенсацией мощности», заключались в том, что любой используемый калибровочный коэффициент представлял собой постоянный электрический коэффициент и не менялся в зависимости от образца, массы образца, скорости нагрева или температуры.

Любой калориметрический прибор типа дифференциальной температуры теперь называется «ДСК теплового потока».

Прибор представляет собой дифференциальный сканирующий калориметр и может быть одного из двух типов: ДСК с тепловым потоком или ДСК с компенсацией мощности, в зависимости от используемого метода измерения.

В приборе ДСК теплового потока разница температур между образцом и эталоном регистрируется после соответствующей калориметрической калибровки как прямая мера разницы в скорости теплового потока или разницы в мощности.

В приборе ДСК с компенсацией мощности разница в мощности, подаваемой на образец и эталон, для поддержания их температур как можно более близкими к одинаковым измеряется напрямую.

От простейшего ДТА до самого последнего, самого сложного DSC, улучшения могут быть сделаны путем присоединения к компьютеру. Управление температурной программой, сглаживание экспериментальных данных и расчет дифференциалов кривых или интегралов пиков лучше всего выполнять с использованием современного компьютера.

Форма и размер типичной кривой ДТА или ДСК определяются как средой, окружающей образец и эталонные материалы, так и механизмом, контролирующим реакцию, и характеристиками материала образца. Рисунок 36 показывает теоретическую кривую ДТА или DSC для материала, который плавится. Во время плавления реакция должна закончиться на пике, когда весь материал расплавится и когда реакция, ответственная за поглощение тепла, прекратится, так что кривая должна резко вернуться к базовой линии, как на кривой b. Чаще всего полученная кривая напоминает кривую a с относительно медленным возвращением к базовой линии. Часто возникают дополнительные осложнения, в том смысле, что кривая возвращается не к исходной базовой линии, а к некоторой другой произвольной линии выше или ниже ее, как показано на Рисунок 37 [146]. Ситуация может быть еще более сложной, например, когда конечная базовая линия имеет не только другой уровень, но и другой наклон.

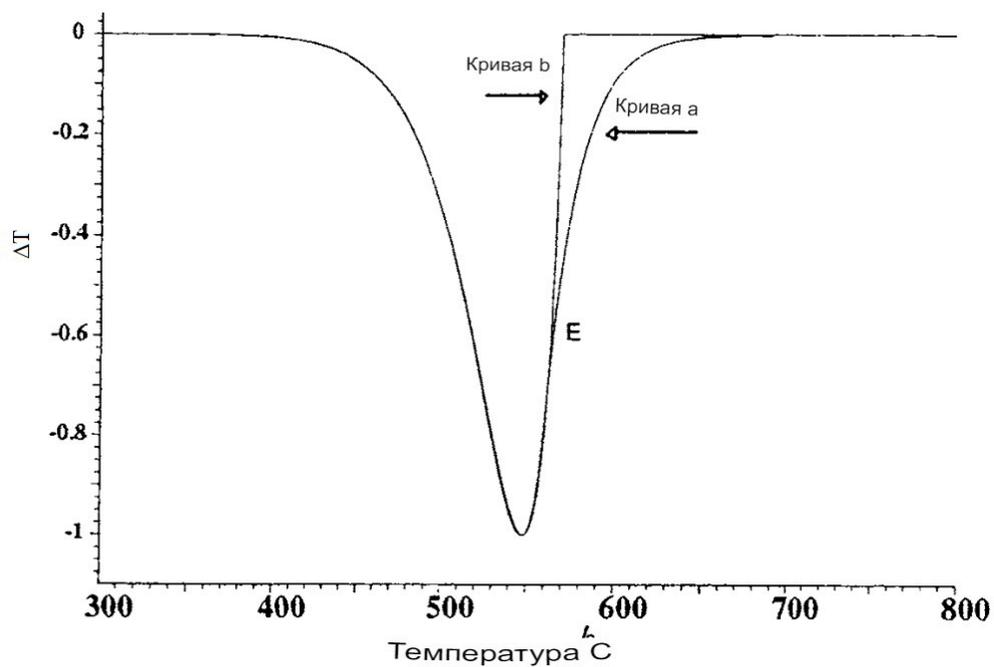


Рисунок 36 - Кривые ДТА/ДСК а) практическая кривая; б) теоретическая кривая

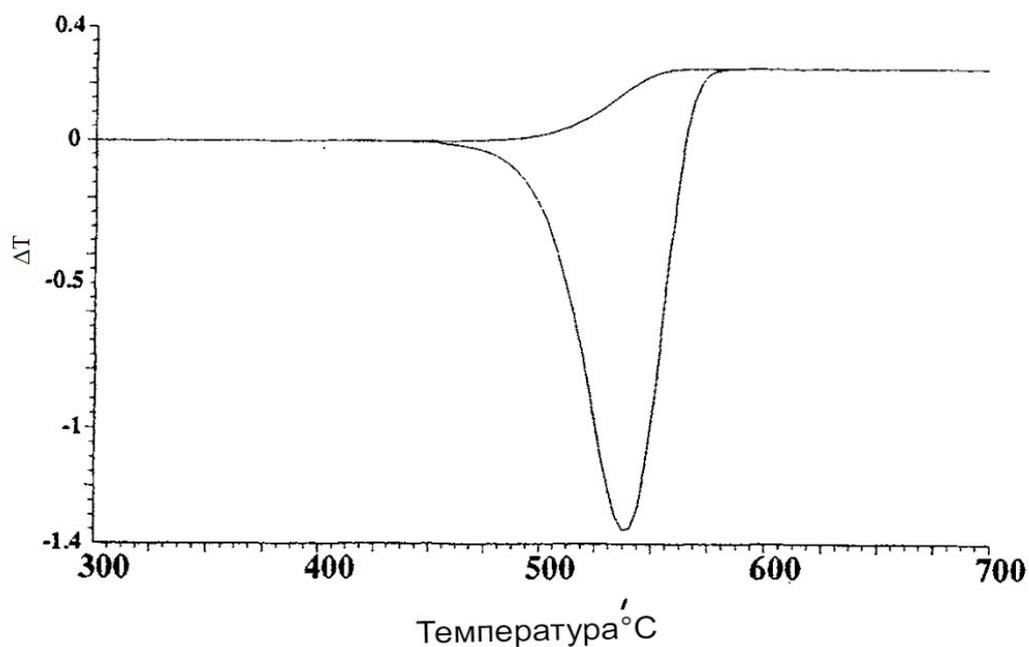


Рисунок 37 - Кривая разницы температур, измеренная термопарами внутри материала при изменении теплопроводности

Все эти эффекты можно объяснить с помощью теории DTA и DSC. Однако полная теория DTA или DSC чрезвычайно сложна, включая передачу тепла образцу от источника тепла, в то время как тепло также генерируется или поглощается

внутри образца химическим путем. Различные теории, разработанные для ДТА и тесно связанной с ней теории теплового потока DSC, рассматриваются и в конечном итоге распространяются на DSC с компенсацией мощности.

Атмосфера играет важную роль в формировании кривой ДТА или DSC, особенно когда реагирующий образец выделяет газ. Если такой газ не уносится, это создает обратное давление на реакцию и может, в некоторых случаях [147] изменять ход реакции. Независимо от того, выделяется газ или нет, разумно иметь поток газа через систему в любое время, чтобы гарантировать, что условия максимально однородны во всех экспериментах. Если образец и эталонные материалы содержатся в тиглях в газовом пространстве, а температура измеряется под тиглями, площадь пика будет зависеть от теплопроводности газового пространства.

Эффект размера образца на проведение анализа на ДТА, и использование очень больших образцов не рекомендуется. Исключением является случай, когда изучаются объемные образцы, состоящие из множества материалов с различным размером зерна. В этом случае нелегко получить репрезентативный небольшой образец, но проблемы теплопередачи, связанные с более крупными образцами, могут быть более репрезентативными для коммерческого процесса и, следовательно, могут быть оправданы.

Датчиками температуры, наиболее часто используемыми в тепловых приборах, являются термопары и платиновые термометры сопротивления. Таблица 7а показывает приблизительное сравнение их характеристик.

Таблица 7а - Температурная реакция датчиков ДТА и ДСК: (а) Термопары [148]

Датчик	Код	Диапазон/°C	α	$10^3 \beta$	$10^6 \gamma$	Q/(мкВ/К)
Cu-Константан	T	-100 до 400	38.6	89.1	-79,1	53
Хромель-Алюмель	K	от 0 до 1000	39.4	11.7	-12.0	40
Pt-10%Rh,Pt	S	от 0 до 1500	6.77	7.38	-2,57	8.5
Pt-13%Rh,Pt	R	от 0 до 1500	6.68	9.88	-3,29	9.0
W-26%Re,W	Bt	0 до 2300	5.23	22.3	-8,65	9.3

Q — скорость изменения ЭДС в зависимости от температуры. Она меняется с температурой и указана для температур около 200°C.

Таблица 76 - Температурная реакция датчиков ДТА и ДСК: (b) Платиновый датчик сопротивления [148]

Материал	тип	Диапазон/°C	$10^3 \alpha$	$10^6 \beta$	$10^{12} \gamma$	Чувствительность
Платина	RTD	от 0 до 1600	3.96	-0,56	-0,012	0,00374

Чувствительность термометрических датчиков представлена их термометрической мощностью Q , которая представляет собой скорость изменения ЭДС в зависимости от температуры. Из таблицы видно, что датчик типа К более чем в четыре раза чувствительнее при этой температуре, чем датчик типа R, и это может позволить изготовить более чувствительную сборку датчика. Следует также отметить, что выход термопары может меняться со временем из-за химического воздействия, физических изменений и диффузии через интерфейс.

Приведенные выше факторы относятся к холодному спаю, поддерживаемому при 0°C, но иногда используется эквивалентная схема для компенсации холодного спая. Это может включать поддержание термопары при достаточно низкой температуре с помощью охлаждения Пельтье или использование блока, поддерживаемого при более высокой постоянной температуре, например $50,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, или электронную схему компенсации.

Выбор датчика температуры зависит от потребностей экспериментатора. Помимо термометрической чувствительности необходимо учитывать устойчивость к химическому воздействию, диапазон температур и механическую стабильность.

Простейшие датчики ДТА имеют химически стойкие термопары, непосредственно погруженные в образец и эталонный материал, поддерживаемые в твердом блоке с симметрично расположенными отверстиями.

В качестве альтернативы образец и эталон могут быть помещены в трубки или тигли из стекла, керамики или инертного металла. Эти трубки имеют

правильные размеры, чтобы плотно входить в отверстия в блоке, и достаточно большие, чтобы позволить термопарам быть размещенными в центре каждой из них. Этот тип датчика обеспечивает наилучшую чувствительность для измерения температур образца и эталона, поскольку он находится в непосредственном контакте с ними.

Методы DTA и DSC измеряют разницу в сигнале датчика между образцом и эталонным материалом. Хотя образец может быть практически любым химическим веществом от минерала, полимера до биологического материала, эталон должен быть инертным в исследуемом диапазоне температур, не реагировать на тигель или термопару и, желательно, иметь схожие с образцом тепловые свойства.

Наиболее часто используемые в ДТА минералов и неорганических веществ эталонные материалы — это α -оксид алюминия, Al_2O_3 (который необходимо нагреть примерно до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления адсорбированной воды), диоксид титана, TiO_2 или карборунд, SiC . Они имеют теплопроводность в диапазоне от 3 до $40\text{ Вт м}^{-1}\text{ К}^{-1}$ в диапазоне температур до $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Для органических и полимерных образцов, которые имеют довольно низкую теплопроводность, силиконовое масло и диоктилфталат с теплопроводностью от 0,1 до 0,2 могут быть использованы в качестве эталонных материалов. Иногда чистый растворитель может быть использован в качестве эталона для образцов в растворе.

Для образцов, которые могут реагировать с металлическими тиглями, можно, хотя и неудобно, запечатать образец в стеклянной ампуле. Удобно вводить образец, жидкий или твердый, в стеклянный сосуд с суженным горлом, который затем можно запечатать от ампулы. Запечатанные контейнеры для образцов для работы под высоким давлением имеют большую массу, чем обычно, и результаты следует сравнивать с калибровками, проведенными в тех же условиях и, желательно, при более низких скоростях нагрева.

Если поведение образца изучается только в условиях повышения температуры, много полезной информации может быть потеряно. Фазовое поведение некоторых органических веществ, например, жидких кристаллов, может

включать метастабильные состояния, обнаруживаемые только при охлаждении. Явления стеклования очень зависят как от скорости нагрева, так и от скорости охлаждения. Важно, чтобы любой прибор DTA или DSC также мог контролировать охлаждение.

Охлаждение можно усилить, установив вентилятор для обдува узла воздухом. Это подходит только до температуры около 40°C. Различные системы охлаждения использовались для проведения измерений DTA или DSC при температурах ниже температуры окружающей среды. Ранние примеры были рассмотрены Redfern [149]. Очень простой способ — поместить всю печь и блок датчиков в охлаждаемое пространство. Это, вероятно, полезно только для температур до -20°C или около того.

Циркуляция охлаждающей жидкости вокруг корпуса печи имеет несколько преимуществ. Она может быть включена в систему управления для лучшего контроля низкой температуры или может использоваться для более быстрого понижения температуры печи для достижения более быстрого оборота образцов. Благодаря специальной конструкции она также может поддерживать безопасные температуры чувствительных частей аппарата.

Простой и эффективный способ охлаждения — прикрепить сосуд Дьюара к теплопроводящему корпусу печи и сенсорного блока, а затем охладить его, заполнив жидким азотом для температур до -190°C или ацетоном/твердым CO₂ до примерно -70°C. Похожая система использует массивный холодный палец, термически соединенный с корпусом датчика и погруженный в охлаждающую ванну большой емкости, расположенную под анализатором и содержащую жидкий азот или другой хладагент.

2.2.3 Микроструктурный анализ. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Металлографический анализ важен при изучении металлических материалов, поскольку он предоставляет данные, связанные с такими свойствами, как предел текучести, предел прочности на разрыв и удлинение. Эти характеристики оказывают влияние на свойства материала [150].

Многие пользователи, занимающиеся изучением сырой, стали или готовой стальной продукции, нуждаются в обеспечении качества. Большинство пользователей представляют иностранные государственные и частные организации, такие как Международная организация по стандартизации (ISO), Американское общество по испытаниям и материалам (ASTM). Важно соответствовать утвержденным стандартам, находя точность анализа всех возможных значений указанных параметров для получения обеспечения качества.

Чтобы обеспечить более чистый, бездефектный готовый продукт, производители оценивают чистоту и целостность металлических компонентов и жидкостей. В результате анализ чистоты с использованием микроскопа является важным этапом рабочего процесса в современных производственных процессах, особенно для коробок передач, турбин и двигателей, которые собираются с использованием различных компонентов от разных поставщиков. Характеристики материала с допусками на посадку определяют качество, долговечность и жизненный цикл конечного продукта. Дефект в одном компоненте может привести к отказу всего конечного продукта.

Размер частиц и размер зерна являются наиболее значимыми физическими свойствами образцов. Расчет размера частиц является обычной практикой во многих отраслях промышленности, а также часто является решающим параметром при производстве многих продуктов [150].

Микроструктура влияет на многие существенные макроскопические свойства металлических материалов. Микроструктура имеет прямую связь с критическими механическими свойствами, такими как прочность на разрыв,

удлинение, тепловые и электрические свойства. Знание взаимосвязи между микроструктурой и макроскопическими свойствами важно для производства и изготовления материалов, и это можно быстро сделать с помощью анализа ультрамикроскопических изображений [150]. Ультрамикроскоп, т. е. микроскоп с разрешением более 100х, имеет систему освещения, которая позволяет просматривать мельчайшие частицы, когда диаметр частицы меньше или равен длине волны видимого света (около 500 нм).

Необходимо анализировать микроструктурные свойства металла для лучшего контроля качества продукции и понимания продукта, ингредиентов и процессов. Его можно использовать для улучшения характеристик продукта, оптимизации эффективности производственных процессов, устранения неполадок в производстве и поставках, что приводит к увеличению выпуска или повышению доходности и позволяет производителю опережать конкурентов.

В настоящем исследовании микроструктурный анализ образцов проводился на оптическом микроскопе ериquant. Ниже представлен внешний вид данного микроскопа, рис. 38.

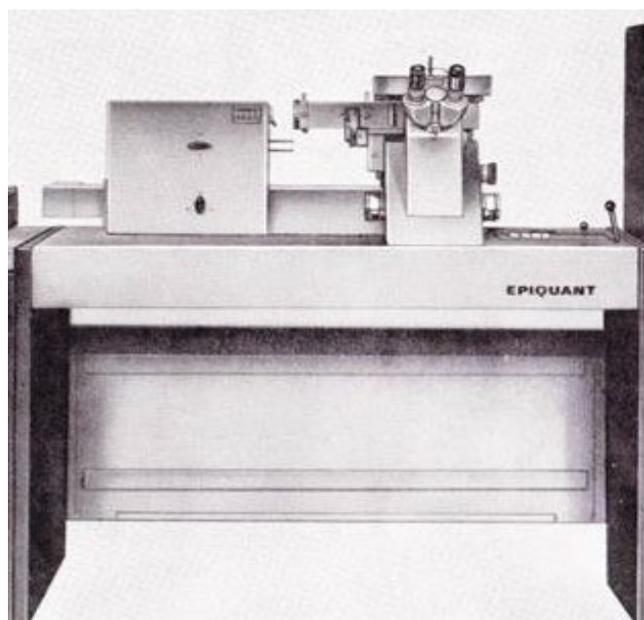


Рисунок 38 - Внешний вид оптического микроскопа Eriquant

Микроструктурный анализ включает в себя различные типы анализа [151], которые обсуждаются ниже:

- Анализ размера включений, пористости и оценки поверхности
- Определение размера зерна
- Анализ частиц.

Такие свойства стали, как твердость, обрабатываемость и коррозионная стойкость, зависят от включений. Чем выше стандарт стали, тем менее серьезными являются включения. В результате управление качеством требует анализа и регистрации неметаллических и металлических включений.

Субстрат, химические, механические и металлургические свойства различных видов стали классифицируются, оцениваются и определяются с использованием стандартов ASTM. Эти стандарты стали помогают металлургическим лабораториям, нефтеперерабатывающим заводам, производителям продукции и другим конечным пользователям стали для надлежащей обработки стали и ее вариантов для обеспечения качества [152].

Внутренние границы большинства металлов, называемые «границами зерен», имеют кристаллическую природу. Атомы внутри каждого растущего зерна металла или сплава выстраиваются в определенную схему в зависимости от кристаллической структуры образца. Хорошо известно, что по мере уменьшения размера зерна образца механические свойства улучшаются для достижения желаемого размера зерна, состав сплава и обработка должны тщательно контролироваться. После подготовки металлографического образца размер и распределение зерен в данном сплаве анализируются для определения целостности и качества образца. Размер и распределение зерен изучаются для определения способности компонента выдерживать экстремальные условия. Для выявления зернистой структуры образец необходимо правильно подготовить и сфотографировать с 100-кратным увеличением.

Наиболее значимым физическим свойством образца частиц является размер частиц. Отрасли проводят измерение распределения размеров частиц как одного из наиболее важных параметров. Успех бизнеса по производству металла зависит от качества продукта, которое можно измерить с помощью размера частиц, количества, распределения формы и влияния этих параметров на продукты.

Процент площади частиц, размер, диаметр и соотношение сторон черных частиц необходимо проанализировать для всех изображений, чтобы определить качество продукта.

Традиционные методы определения размера зерна в значительной степени зависят от ручных процессов, что делает их трудоемкими и подверженными ошибкам. Для автоматизированного количественного металлографического анализа и определения размера зерна методы цифровой обработки изображений и распознавания образов являются важнейшими инструментами.

Обработка изображений обычно используется в металлографическом микроструктурном анализе. Эффективность исследований должна быть значительно улучшена. Когда изображения имеют низкий контраст и плохо определенные границы, определение границ зерен затруднено. Было реализовано много новых алгоритмов обработки изображений, что привело к значительным изменениям в определении размера зерна, но все еще есть некоторые недостатки, которые необходимо устранить. Наиболее распространенной проблемой является то, что универсальность текущих методов очень плоха из-за различий в характеристиках металлографических изображений различных сплавов. Существует ряд методов измерения формы и размера частиц, таких как лазерная дифракционная калибровка частиц, динамическое рассеяние света и автоматический анализ изображений с помощью микроскопа.

Исследователи сталкиваются со многими проблемами, такими как получение микроскопических изображений с требуемым увеличением и высоким разрешением. Металл имеет изменчивую микроструктуру и, следовательно, реконструкцию границ зерен, и это становится чрезвычайно сложным при обычном процессе анализа изображений. Кроме того, обработка изображения требует хороших алгоритмов фильтрации, коррекции скругления краев, интеллектуального алгоритма для анализа частиц [153].

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ):

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) является мощным инструментом в областях материаловедения и других направлений, благодаря

своему огромному потенциалу для предоставления уникального понимания микро- и наномасштабных миров.

Идея использования электронной микроскопии восходит к предыдущему столетию, когда Руска и Кнолл проводили свои эксперименты в 1932 году [154]. Этот прибор был назван просвечивающим электронным микроскопом (ПЭМ), исходя из его рабочего принципа и применения, в котором электроны пропускались через тонкие образцы для увеличения за пределами уровней оптических микроскопов того времени. В 1938 году Фон Арденн добавил к ПЭМ сканирующую катушку, открыв эру сканирующей просвечивающей электронной микроскопии [155]. Она обеспечивала увеличение $8000\times$ с разрешением 50–100 нм при 23 кэВ. Арденн разработал лабораторный прибор с различными функциями, который стал стандартом для разработки и изобретения новых систем СЭМ. Новое объяснение СЭМ для анализа толстых образцов было представлено Зворыкиным, Хиллером и Снайдером в 1942 году [157]. Было обнаружено, что эмиссия вторичных электронов может быть использована для топографического контраста. Оутли и МакМуллан разработали электростатическую линзу для СЭМ в 1952 году. Смит понял роль обработки сигнала в улучшении микрографий СЭМ и заложил основу для нелинейного усиления сигнала. Другим вкладом Смита было создание сканирования с двойным отклонением для модернизации системы сканирования [156]. Уэллс разработал новую стереоскопическую пару для исследования третьего измерения на микрографиях СЭМ в 1953 году. Работа Эверхарта и Торнли указала на разработку вторичного детектора, который служил инструментом для улучшения отношения сигнал/шум и общего увеличения собранных сигналов. Другое полезное достижение в развитии SEM относится к изобретению энергодисперсионного спектрометра (EDS). Система используется совместно с SEM с 1968 года и использует твердотельные детекторы для измерения рентгеновских лучей [156]. SEM развивался с появлением современного оборудования. Данилатос изучал влияние окружающей среды на анализируемые образцы в 1991–1993 годах, что привело к разработке экологического сканирующего электронного микроскопа (ESEM) для исследования поверхности

образца, будь то сухой или влажный. Среди этих достижений в СЭМ самым последним является создание цифровых изображений, которые затем отображаются на компьютерах для анализа. В настоящее время большинство приборов СЭМ имеют современное программное обеспечение для анализа полученных данных и системы EDS, которые используют компьютерное программирование для оценки состава различных элементов, присутствующих в образце [156]. Использование современного программного обеспечения обеспечивает улучшенный количественный анализ и преобразует интенсивность рентгеновского излучения в химический состав образца за относительно короткий промежуток времени.

Качественный анализ материалов обычно проводится с помощью традиционной оптической микроскопии (ОМ), также известной как световая микроскопия (СМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и методов инфракрасной спектроскопии [151]. Характеристики материалов и их взаимосвязи широко анализируются с помощью ОМ и может получить максимальное полезное увеличение в 1000 раз [157]. Длина волны излучения изображения может быть дополнительно уменьшена для лучшего разрешения (т. е. более высокого полезного увеличения). ОМ использует свет в качестве излучения изображения, в то время как электронная микроскопия использует электроны для увеличения образца. Электронные пучки ускоряются с высокими энергиями (от 2 кэВ до 1000 кэВ, что представляет собой меньшие длины волн от 0,027 нм до 0,0009 нм) в электронных микроскопах.

Бомбардировка атомов образца пучками электронов высокой энергии может привести к различным возможным взаимодействиям (рисунок 39), которые зависят от толщины образца.

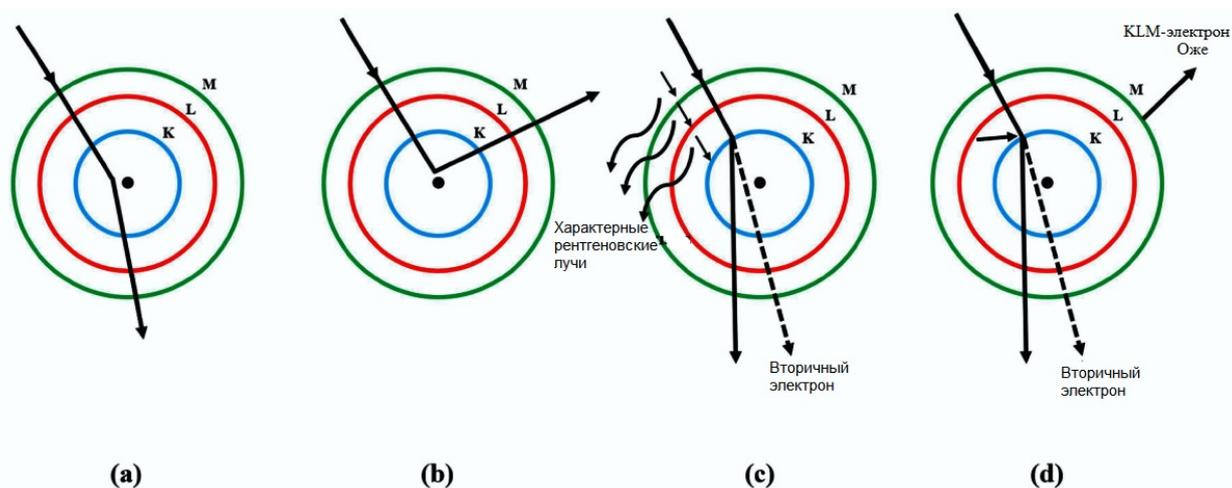


Рисунок 39 - Различные возможные взаимодействия электронов высокой энергии с атомами. Атомные оболочки обозначены К, L, М. Падающая частица показана сплошной стрелкой:

- (a) Малоугловое рассеяние: падающие электроны испытывают очень малую потерю энергии, и они рассеиваются на следующий слой атомов; (b) высокоугловое (или обратное) рассеяние; (c) испускание характеристических рентгеновских лучей и вторичный электрон; (d) испускание оже-электрона и вторичного электрона

Электроны могут передаваться непоглощенными через образец, если его толщина очень мала, и могут использоваться для формирования изображения в просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [158]. Напротив, в случае более толстых образцов электроны не передаются, а частицы (электроны, фотоны, рентгеновские лучи и т. д.), выходящие с поверхности образца, предоставляют морфологическую и структурную информацию. Низкоэнергетические пучки электронов в диапазоне от 0,1 кэВ до 30 кэВ проникают в образец на глубину от нескольких до десятков нанометров. Среднеэнергетические пучки в диапазоне от 30 кэВ до 1000 кэВ проникают на глубину от десятков нанометров до микрометров, в то время как высокоэнергетические пучки, которые обычно превышают 10 000 кэВ, могут проникать в образцы на глубину от нескольких микрометров до миллиметров. Полученные информационные сигналы используются в СЭМ для предоставления информации о характеристиках образца [157].

СЭМ можно использовать для анализа кристаллической структуры, топографии поверхности, электрического поведения и химического состава приблизительно 1 мкм верхней части образца. Поведение образца в различных условиях можно исследовать с помощью СЭМ, поскольку можно применять различные специализированные этапы, такие как холодные, горячие или механические испытания [159]. Например, катодоллюминесценция (излучение света) очень хорошо работает при температурах, близких к абсолютному нулю, по сравнению с комнатной температурой. Формируемые изображения гораздо менее шумны из-за света, излучаемого холодным образцом. По аналогичным причинам просвечивающая электронная микроскопия используется для образцов, охлажденных до криогенных температур, и известна как криогенная электронная микроскопия (Cryo-EM) [160].

SEM имеет дополнительные преимущества перед оптическим микроскопом. Например, SEM имеет мощное полезное увеличение в 1 000 000 раз и может достигать нанометрового масштаба. Это позволяет проводить углубленное исследование образца по сравнению с ОМ. Гладкость поверхности влияет на качество микрографий, полученных с помощью ОМ, поскольку ОМ с большим увеличением обладает очень малой глубиной резкости. SEM, с другой стороны, имеет большую глубину резкости, что обеспечивает одновременную фокусировку на поверхности образца, независимо от шероховатости поверхности. SEM имеет возможность выйти за рамки анализа топографии поверхности, предоставляя информацию о химическом составе, кристаллической структуре и электрических свойствах [161].

Уверенность в анализе может быть дополнительно получена путем переключения между различными методами визуализации, что позволяет проводить взаимную корреляцию полученной информации. SEM также выгоден по сравнению с ТЕМ в нескольких аналитических сценариях.

СЭМ может работать с образцами большего размера (пластины диаметром 200 мм, в то время как специально адаптированные СЭМ могут работать и дальше) по сравнению с ТЭМ, который может анализировать только до 2,3 мм или 3 мм.

СЭМ является неразрушающим аналитическим методом, в то время как процесс подготовки образцов в ТЭМ делает его разрушающим методом. Время, необходимое для подготовки образца для СЭМ, также меньше по сравнению с методом ТЭМ [162].

Типичные энергии падающих электронов, возникающих из электронных пушек в СЭМ, обычно находятся в диапазоне от 2 кэВ до 40 кэВ [163]. Инструменты СЭМ можно классифицировать на основе диапазона энергии, который зависит от типа и природы образца и анализа, например, СЭМ низкого напряжения, стандартный СЭМ, СЭМ высокого разрешения и СЭМ с полевой эмиссией. Электронные пушки также выбираются на основе предполагаемого применения, и для СЭМ обычно используются три типа электронных пушек.

Первый тип — это электронная пушка с вольфрамовой нитью, которая нагревается более 2500 °С, что приводит к тепловой эмиссии электронов с ее кончика. Второй тип электронной пушки — это нить из гексаборида лантана, которая производит термоионную эмиссию, с преимуществами более длительного срока службы и более яркого пучка электронов из большего максимального тока пучка [164]. Эти электронные пушки относительно дороже обычных пушек с вольфрамовой нитью. Автоэмиссионные пушки являются третьим типом электронных пушек и известны как эмиттеры электронов с холодным катодом, поскольку в этом процессе не задействован нагрев. Они работают с приложением очень сильного электрического поля к тонко заостренной игле, что приводит к получению самого яркого луча с очень малым отклонением в энергии электронов. Поскольку автоэмиссионные пушки требуют давления 10–10 Торр для сохранения иглы, стоимость СЭМ с этими пушками становится высокой.

Электронный пучок уменьшается до тонкого зонда двумя или тремя электромагнитными конденсорными линзами. Сканирующие катушки используются с тонкими зондами для сканирования по выбранной области поверхности образца. Электроны, исходящие из зонда, проникают в образец в каплевидном объеме (рисунок 40).

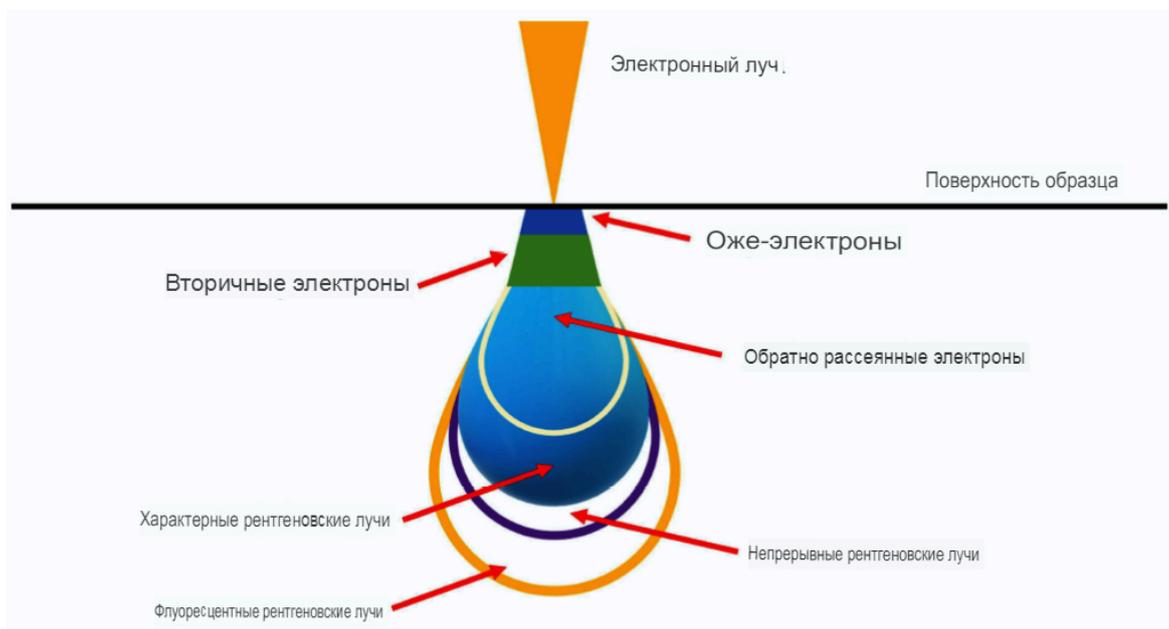


Рисунок 40 - Различные уровни проникновения электронов через поверхность образца

Общие размеры этого объема определяются различными факторами, такими как энергия электронного пучка и атомные массы составляющих элементов, присутствующих в образце. Более высокая энергия и более легкие атомные массы элементов, как правило, приводят к увеличению глубины проникновения внутрь образца. Угол падения не оказывает существенного влияния на глубину проникновения; скорее, он влияет на угол отклонения, рассеяния и другие электронные взаимодействия при прохождении луча через образец. Образование вторичных, оже- и обратно рассеянных электронов происходит из-за взаимодействия электронного пучка с поверхностью образца. Оно также сопровождается производством характеристического, континуального и флуоресцентного рентгеновского излучения (Рис. 40).

Упругое взаимодействие между электронным пучком и образцом приводит к отражению электронов назад (называются обратно рассеянными электронами). Эти электроны используются для создания изображений с высоким разрешением составных элементов, присутствующих в образце. Неупругие столкновения приводят к появлению электронов с относительно низкой энергией, исходящих из атомов образца, которые известны как вторичные электроны и полезны при

исследовании топографии поверхности образца. Оже-электроны испускаются, когда возбужденные атомы высвобождают энергию, и являются характерными для элементов образца. Эти электроны помогают понять элементный состав образца. Когда электронный пучок вытесняет электрон из внутренней оболочки атома, его место занимает другой электрон из более высоковалентной оболочки, что приводит к небольшой потере энергии в виде рентгеновского фотона. Он считается характеристическим рентгеновским излучением и помогает в исследовании конкретного элемента, из которого он испускается. Электростатическая сила, испытываемая высокоэнергетическим падающим электронным пучком из-за присутствия атомных ядер, приводит к отклонениям/ускорениям/замедлениям электронов. Это приводит к образованию континуального рентгеновского излучения (также известного как тормозное излучение или рентгеновское излучение Бремса) с непрерывным спектром от низких до высоких энергий. Континуальное рентгеновское излучение не способствует первичному элементному анализу; однако оно помогает в изучении взаимодействия между образцом и электронным пучком. Флуоресцентное рентгеновское излучение является подмножеством характеристического рентгеновского излучения, возникающего в результате заполнения внутренней оболочки электронами внешней оболочки (Рис.39). Характеристическое рентгеновское излучение испускается из вакансии, оставленной выброшенным электроном внутренней оболочки, в то время как флуоресцентное рентгеновское излучение возникает, когда электрон внешней оболочки заполняет вакансию. Флуоресцентное рентгеновское излучение вносит ценную элементную информацию в дополнение к той, которая предоставляется основным характеристическим рентгеновским излучением. Они также помогают в изучении фонового излучения в рентгеновском спектре [157].

Сигналы производства электронов и рентгеновского излучения собираются различными детекторами, присутствующими в камере образца СЭМ. Сигналы от каждого детектора подаются на монитор, а прямоугольный рисунок параллельных сканирующих линий синхронизируется с электронным лучом [157]. СЭМ с полевой

эмиссионной пушкой (FEG-SEM) может создавать изображения вторичных электронов высокого разрешения благодаря интенсивному электронному лучу и способен достигать разрешения в субнанометровом и нанометровом масштабе [157].

Для получения высококачественных и точных изображений SEM очень важен этап подготовки образца. Анализ SEM подвержен искажениям, артефактам и другим проблемам в случае неправильной подготовки образца. Интересующий образец может быть твердым материалом, биологическим образцом или принадлежать к любой другой области анализируемого объекта. Материал образца крепится на заглушке или держателе с помощью клейкой проводящей двухсторонней ленты или с помощью других методов крепления. Заглушки SEM представляют собой электропроводящие площадки. Для проводниковых или полупроводниковых материалов не требуется специальной подготовки образца. Для изоляционных материалов изображение искажается зарядкой образца; поэтому для получения четкого изображения необходим путь проводимости к земле [157]. Если образец влажный, перед этапом анализа SEM он должен быть полностью сухим. Влага может вносить эффекты зарядки, тем самым искажая качество изображения. Для интересующих материалов без или с более низкой электропроводностью наносится тонкое покрытие из металла, такого как золото, платина, палладий и хром, чтобы предотвратить эффекты зарядки [165]. Образцы можно обрезать, сломать или разрезать, чтобы подвергнуть интересующую поверхность электронному лучу и сделать геометрию и размер образца подходящими для анализа SEM.

Изображения SEM формируются с использованием различных сигналов, собранных детекторами, присутствующими в камере сбора. Каждый сигнал предоставляет различные типы информации об изображении для образца. Вторичное электронное изображение (SEI) является широко используемым режимом визуализации в SEM, который создает изображения путем обнаружения вторичных электронов. Он предоставляет топографическую информацию, такую как текстура поверхности, формы и особенности. Изображение обратно

рассеянных электронов (BSEI) создается путем обнаружения обратно рассеянных электронов, возникающих на поверхности образца из-за взаимодействия с первичным электронным пучком [157].

Когда высокоэнергетические электроны совпадают с образцом, некоторые материалы имеют тенденцию излучать свет, и визуализация этого сигнала считается катодолюминесцентной визуализацией (CLI) [166]. Люминесцентные свойства и дефекты материала образца выявляются с помощью изображений CLI. Электрические свойства материалов изучаются с помощью техники электронного пучка-индуцированного тока (EBIC) [167]. Она специально используется для полупроводниковых материалов с локализованными носителями заряда. Пара электрон-дырка в полупроводниковом материале создается с помощью первичного электронного пучка. При приложении внешнего напряжения созданные носители заряда начинают двигаться в ответ на действующее электрическое поле, указывая на измеряемый ток, который используется для исследования электрических свойств материалов. Эта техника также ценна для идентификации дефектов, границ зерен и других микроструктурных особенностей, влияющих на электрическое поведение. Электрическая функциональность полупроводниковых приборов изучается с помощью контрастной визуализации напряжения (VCI), которая показывает изменения электрического потенциала или напряжения на поверхности образца [157].

Когда электронный луч, испускаемый пушкой, проникает и взаимодействует с объемом под поверхностью образца, генерируются рентгеновские лучи. Это общеизвестный принцип в физике: замедление электронов из-за их попадания в кулоновское поле образца приводит к потере энергии электронов и испусканию фотонов.

Схема количественной оценки достигается путем измерения интенсивности рентгеновского излучения. Многие проблемы, относящиеся к полю электронного зонда, были решены с развитием энергодисперсионной спектрометрии (EDS). В настоящее время различные исследования включают SEM-EDS для качественного и полуколичественного анализа в различных предметных областях [168].

Система обнаружения рентгеновского излучения (которая представляет собой твердотельный детектор) разделяет характеристические рентгеновские лучи различных элементов, присутствующих в образце. Затем программное обеспечение системы EDS анализирует энергетический спектр для определения амплитуд конкретных элементов, и электрические сигналы генерируются из соответствующих энергий фотонов. Это приводит к качественному и количественному определению карты химического состава элементов, присутствующих в образце.

Качество изображений SEM в публикациях имеет важное значение для четкой коммуникации и интерпретации. Оно также важно для обеспечения воспроизводимости и избежания помех в будущих направлениях исследований. Размытые изображения SEM также вызывают ограничения в извлечении количественных данных и проблемы для рецензентов при анализе, интерпретации и понимании результатов. Изображения с низким разрешением в научных работах появляются по нескольким причинам, некоторые из которых могут быть непреднамеренными, в то время как другие являются результатом ограничений или ограничений исследовательского процесса. Распространенные причины наличия изображений SEM низкого качества в работах могут включать (но не ограничиваются) ограничения инструмента, условия выборки, ограничения ресурсов, включая время и бюджет, обработку и получение изображений, размер выборки, объем статьи, сжатие изображения, исторические или устаревшие данные, хранение данных и размер файла. Для получения сфокусированных и четких изображений SEM для эффективной передачи информации следует правильно использовать инструмент стигматора в инструменте SEM.

2.2.4 Магнитооптические (МО) исследования

Взаимодействие света с веществом зависит от магнитного состояния среды и включает электронную структуру вещества. Такое взаимодействие между электромагнитным излучением и магнитно-поляризованными материалами приводит к «магнитооптическим» эффектам. Эти эффекты сыграли важную роль в

ранней истории электромагнетизма, обеспечив экспериментальную поддержку электромагнитной теории света, а также классической и квантовой теории материи, включая движения электронного спина и спин-орбитальную связь. В 1845 году Майкл Фарадей обнаружил, что поляризация линейно поляризованного светового луча вращается при распространении через среду, которая помещена в магнитное поле, параллельное направлению распространения [169]. Этот эксперимент был одним из первых, который указал на тесную связь между магнитным полем и светом. Более того, он инициировал исследование материалов, демонстрирующих оптические перекрестные эффекты, в которых быстрая манипуляция световым лучом в смысле его интенсивности или его поляризации может быть реализована с помощью внешних полей. Кроме того, эффект Фарадея и его аналог в отражении, магнитооптический эффект Керра (МОКЕ), широко используются для обнаружения намагниченности материалов [170]. МОКЕ предлагает уникальный инструмент для определения поверхностной намагниченности тонких пленок с еще более высокой чувствительностью, чем сверхпроводящие квантовые интерферометрические устройства (SQUID). В настоящее время кристаллы, демонстрирующие большие магнитооптические эффекты, широко используются в оптических изоляторах (вращатели Фарадея, оптические циркуляторы), волноводах и оптических хранилищах данных [170].

В 1845 году Майкл Фарадей наблюдал вращение плоскости поляризации линейно поляризованного света, распространяющегося через кусок свинцово-боросиликатного стекла, помещенного в магнитное поле, тогда как Джон Керр наблюдал в 1876–1878 годах вращение плоскости поляризации линейно поляризованного света при отражении от поверхности куска железа с поляризацией либо в плоскости, либо перпендикулярно плоскости. Завершающая история открытия и непрерывного прогресса магнитооптики была представлена в [171].

Фарадей показал, что линейно поляризованный свет будет претерпевать поворот плоскости поляризации при прохождении через среду, в которой магнитное поле приложено вдоль направления распространения. Таким образом,

продольное магнитное поле приводит к тому, что среда становится оптически активной [172].

Эффект Керра был открыт в 1877 году [173]. Он возникает, когда линейно поляризованная электромагнитная волна отражается от металлической поверхности в присутствии электрического или магнитного поля (МОКЕ). Поляризация отраженной волны становится эллиптической, а вращение поляризации пропорционально как намагниченности M , так и толщине среды. Его микроскопическое происхождение (эффект Зеемана) основано на спин-орбитальном взаимодействии [174].

Магнитооптические эффекты классифицируются на следующие [175]:

- Эффект Фарадея, который описывается круговым двулучепреломлением, что вызывает поворот плоскости поляризации (т.е. эллиптичности поляризованного света, Рис.41 (а)). Где M – вектор намагниченности, k – волновой вектор.

- Эффект Фохта обусловлен линейным двулучепреломлением света, т.е. различием показателей преломления для линейно поляризованного света (Рис.41 (б)).

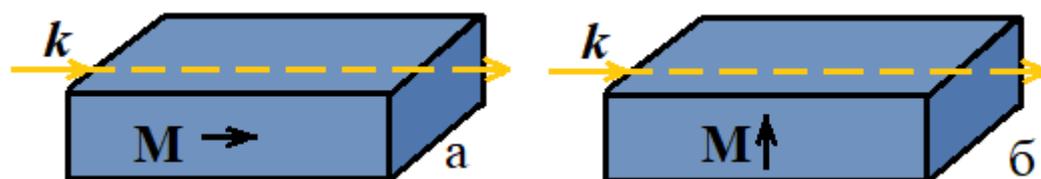


Рисунок 41 - Магнитооптический эффект Фарадея (а) и магнитооптический эффект Фохта (б)

- Полярный (Рис.42 (а)) и меридиональный (Рис.42 (б)) эффекты Керра проявляются во вращении плоскости поляризации и превращении линейно поляризованной волны в эллиптически поляризованную.

- Экваториальный (Рис.42 (в)) эффект Керра состоит в изменении интенсивности и сдвиге фаз линейно поляризованного света, отраженного от намагниченного образца.

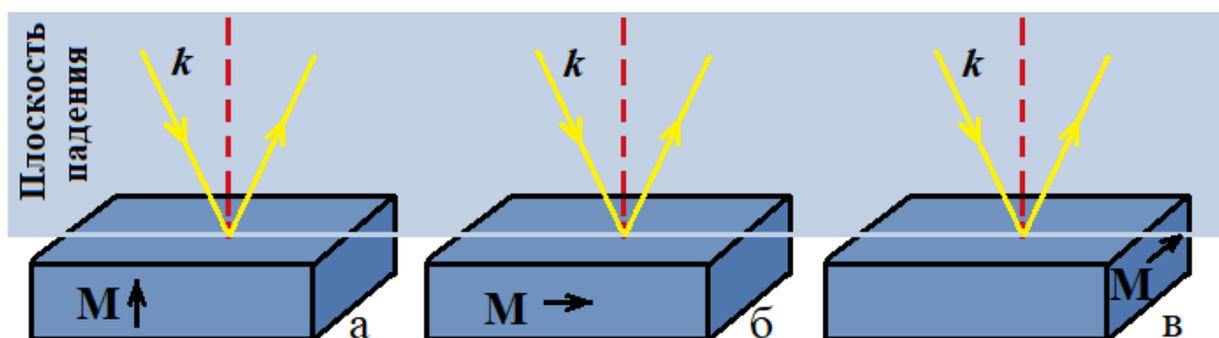


Рисунок 42 - Магнитооптический эффект Керра: полярный (а), меридиональный (б) и экваториальный (в)

Магнитооптические явления делятся в зависимости от направления света относительно вектора намагниченности.

- **Продольные явления:** В этом случае вектор намагниченности располагается в плоскости, совпадающей с направлением падения света. К этой категории относятся такие явления, как полярный и меридиональный эффекты Керра, а также явление Фарадея.

- **Поперечные явления:** Здесь вектор намагниченности расположен в плоскости, перпендикулярной направлению света. Среди поперечных эффектов можно выделить экваториальный эффект Керра (ЭЭК) и эффект Фохта.

Магнитооптические эффекты известны по крайней мере 175 лет, их практическое применение недавнее, и большинство из них появилось только в последние три десятилетия. Это объясняется необходимостью измерения свойств света с высокой точностью. Наиболее распространенными приложениями являются:

- определение средней эффективной массы свободных носителей [176];
- обнаружение магнитных примесей;
- динамические исследования роста пленки;
- МО фильтры как атомные линейные фильтры;
- МО-устройства: МО-память, МО-датчики магнитного поля, МО-модуляторы и интегрированные оптоэлектронные устройства, такие как оптические циркуляторы, изоляторы и

коммутаторы; • Магнитооптические приводы, использующие термомагнитную запись и МО-сенсорику записываемой информации, со сроком хранения не менее 50 лет; • МО-микроскопия; • Спинтроника.

Спинтроника или магнитоэлектроника — это недавно возникшая область, которая объединяет малогабаритные магнитные элементы с обычной полупроводниковой электроникой для получения устройств с новой или улучшенной функциональностью [177]. Эта новая технология использует как собственный спин электрона, так и связанный с ним магнитный момент, в дополнение к его фундаментальному электронному заряду, в твердотельных устройствах. Преимуществами спинтронных устройств являются магнитные датчики, энергонезависимость, повышенная скорость обработки данных, сниженное энергопотребление и повышенная плотность транзисторов по сравнению с обычными полупроводниковыми устройствами [177]. В этой области исследований особенно важными материалами являются разбавленные магнитные полупроводники (DMS). В этих материалах ионы редкоземельных или переходных металлов заменяют значительное количество собственных ионов в решетке полупроводника [178]. Это открывает возможности для нового поколения устройств, объединяющих стандартную микроэлектронику со спин-зависимыми эффектами, которые возникают из-за взаимодействия спина носителя и магнитных свойств материала [179].

Большинство устройств в спинтронике, созданных до сих пор, основаны на металлических тонких пленках, но их нелегко соединить с обычными полупроводниками из-за очень большого несоответствия сопротивлений. Ферромагнитный полупроводник может быть интегрирован со стандартной полупроводниковой технологией. Ожидается, что если ферромагнетизм и электронный транспорт могут быть связаны в полупроводниках, эффект магнетизма будет значительно сильнее, чем явления, наблюдаемые в металлах [179]. Новая область полупроводниковой спинтроники стремится использовать спин носителей заряда в полупроводниках. Широко ожидается, что новые функциональные возможности для электроники и фотоники могут быть получены,

если инжекцию, перенос и обнаружение спина носителя можно будет контролировать выше комнатной температуры. Среди этого нового класса устройств есть спиновые транзисторы, работающие на очень низкой мощности, оптические излучатели с закодированной информацией через их поляризованный световой выход, быстрая энергонезависимая полупроводниковая память и интегрированные магнитные/электронные/фотонные устройства (электромагнетизм-на-чипе) [179]. Несколько методов могут быть использованы для обнаружения спина электронов, МО-эффектов, баллистической спиновой фильтрации и нелокального спинового клапана [180].

2.2.5 Методики измерений электрических и магнитных свойств

Электрические свойства материалов различны; некоторые из них являются хорошими проводниками электричества (например, металлы), тогда как некоторые другие являются хорошими изоляторами (например, пластики). Не существует единого метода или прибора, который может измерять электрические свойства всех типов материалов. Электрические свойства являются ключевым физическим свойством всех материалов. Основное внимание в этом разделе уделяется описанию ряда различных экспериментальных методов измерения удельного электрического сопротивления. Мы начнем с основных понятий электропроводности, а затем классифицируем материалы по удельному электрическому сопротивлению. Эта классификация относится к проводникам, полупроводникам и изоляторам.

Одной из важнейших электрических характеристик твердого материала является его сопротивление протеканию электричества. Удельное электрическое сопротивление (ρ) и электропроводность (σ) определяются как обратные величины. Удельное электрическое сопротивление является обратной величиной проводимости. Это означает, что высокое удельное сопротивление равно низкой проводимости [181]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

Ниже описывается электрическое сопротивление для протекания электричества с помощью простой микроскопической модели без учета квантового поведения электронов. На рис. 43 показана эта модель. Хотя это не идеальная модель, ее можно использовать для лучшего понимания основных концепций удельного сопротивления [182].

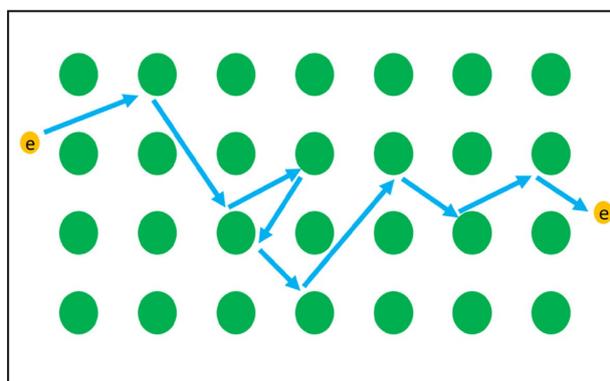


Рисунок 43 - Простая микроскопическая модель протекания электричества без учета квантовой механики

Как видно на рис.43, движение электронов указывает на прошедшее электричество через материал. Фактически, обычно через материал одновременно протекает много электронов, и для простоты объяснения в этой модели рассматривается только один электрон, а также твердый материал состоит из неподвижных атомов. Когда твердый материал подвергается воздействию внешней силы (электрической мощности), электрон стремится двигаться с противоположного направления своего электрического заряда. Происходит столкновение свободных электронов с атомами (зеленые круги). Эти столкновения, как правило, замедляют движение электронов. Если атомы вызывают наименьшее количество рассеивания электронов, то материал имеет меньшее удельное сопротивление.

Материалы с большим количеством электронной дисперсии имеют высокое удельное сопротивление. В приведенной модели предполагается, что свойства материала однородны во всех областях. Удельное электрическое сопротивление (ρ) можно определить следующим образом [181]:

$$E = \rho \cdot J \quad (3)$$

где E — электрическое поле (В/м), J — плотность тока в A/m^2 , а ρ — удельное сопротивление (Ом·м).

Электрическое поле E определяется напряжением V , деленным на расстояние l , на котором приложено напряжение [181]:

$$E = \frac{V}{l} \quad (4)$$

Теперь рассмотрим объемный образец, как показано на рис.44. Плотность тока J определяется по формуле [181]:

$$J = \frac{I}{A} \quad (5)$$

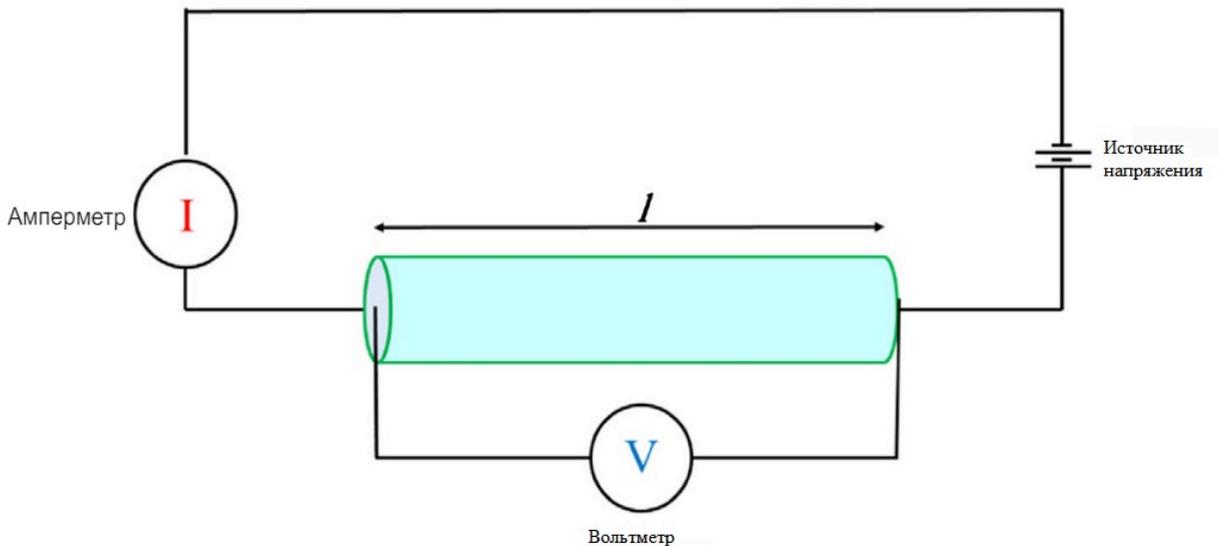


Рисунок 44 - Простая техника измерения удельного сопротивления

где A равно площади поперечного сечения, по которому течет ток. Объединяя уравнения (3), (4) и (5) и преобразуя, получаем [181]:

$$V = \frac{I \cdot \rho \cdot l}{A} \quad (6)$$

Из закона Ома, R равно напряжению на образце, деленному на ток:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{A} \quad (7)$$

Объединяя уравнения, получаем:

$$I = \frac{V}{R} \quad (8)$$

где I — ток (А), текущий через образец, V — напряжение (В), приложенное к образцу, а R — сопротивление (Ω).

Классификация материалов на основе удельного сопротивления:

Фактически, один из способов классификации твердых материалов — это классификация их в соответствии с тем, как материал переносит электричество из себя. Материалы можно классифицировать как изоляторы, полупроводники и проводники. Металлы с удельным сопротивлением порядка 10^{-7} (Ом·м) являются хорошими проводниками. Медь и алюминий являются хорошими примерами проводников. На другом полюсе находятся материалы с очень высоким удельным сопротивлением, в диапазоне от 10^{10} до 10^{20} (Ом·м); это электрические изоляторы. Стекло, дерево и пластик являются примерами изоляторов, которые не проводят ток. Полупроводниковые материалы имеют промежуточное удельное сопротивление от 10^{-4} до 10^6 (Ом·м). Они классифицируются между проводниками и изоляторами. Кремний и германий являются примерами полупроводников [183].

Во всех проводниках, полупроводниках и многих изоляционных материалах величина электропроводности сильно зависит от числа электронов, доступных для участия в процессе проводимости. Только электроны, которые существуют в зоне проводимости, могут участвовать в процессе проводимости. Однако не все электроны в каждом атоме будут ускоряться в присутствии электрического поля. Число электронов, доступных для электрической проводимости в конкретном материале, связано с расположением электронных состояний или энергетических уровней, а также с тем, как эти состояния заняты электронами [183].

На рис.45 показаны три возможные зонные структуры в твердых материалах. В проводниковых материалах существует перекрытие между валентной зоной и зоной проводимости в электронной зонной структуре. Поэтому между валентной зоной и зоной проводимости нет запрещенной зоны. Это перекрытие заставляет электроны легко перемещаться из валентной зоны в зону проводимости.

Небольшое количество приложенной внешней энергии обеспечивает достаточно энергии для перемещения электронов валентной зоны в зону проводимости.

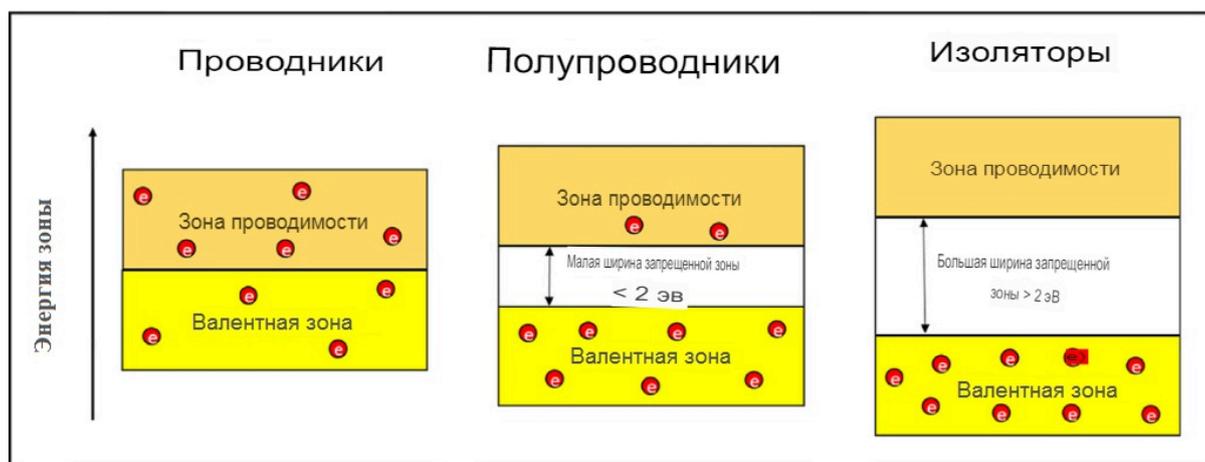


Рисунок 45 - Тип структуры материала на основе структуры энергетических зон

Следовательно, большее количество электронов валентной зоны может легко перейти в зону проводимости. Это делает большое количество электронов доступным для электрической проводимости. Когда электроны валентной зоны перемещаются в зону проводимости, они становятся свободными электронами, которые делают проводимость возможной [183].

В электронной зонной структуре материалов-изоляторов запрещенная зона относительно велика (> 2 эВ), заполненная валентная зона отделена от пустой зоны проводимости. Из-за большой ширины запрещенной зоны переход электрона из валентной зоны в зону проводимости в изоляторах невозможен. Эти материалы не могут пропускать электроны и поэтому называются изоляторами. Также изоляторы при высокой температуре или, когда они подвергаются высокому напряжению могут проводить электричество; эта проводимость материалов-изоляторов встречается редко и называется пробоем изолятора [183].

Зонная структура полупроводников похожа на зонную структуру изоляторов, за исключением того, что запрещенная зона относительно узкая (< 2 эВ). При низкой температуре валентная зона полностью занята электронами, а зона проводимости пуста, поскольку электроны в валентной зоне не имеют достаточно

энергии для перехода в зону проводимости. Поэтому полупроводник ведет себя как изолятор при низкой температуре. Однако в таких материалах энергия, обеспечиваемая теплом при комнатной температуре, достаточна для подъема электронов из валентной зоны в зону проводимости. При повышении температуры число электронов валентной зоны, перемещающихся в зону проводимости, также увеличивается. Это показывает, что электропроводность полупроводника увеличивается с повышением температуры. Следует отметить, что полупроводники имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления [183].

Распространенные типы измерений сопротивления

Для измерения электрического удельного сопротивления необходимо измерить напряжение и ток. Сопротивление и удельное сопротивление имеют разное значение. Удельное сопротивление зависит от типа материала, в то время как сопротивление зависит от того, сколько материала присутствует. В общих чертах, сопротивление — это способность материала противостоять потоку электрического тока и выражается в Омах (Ом). Удельное сопротивление рассчитывается путем измерения сопротивления. Единицей удельного сопротивления является омметр (Ом·м). Например, удельное сопротивление чистой меди составляет $1,68 \cdot 10^{-8}$ (Ом·м), но сопротивление куска меди зависит от размера испытываемого образца. Три наиболее распространенных измерения сопротивления:

- Поверхностное удельное сопротивление или сопротивление слоя
- Объемное удельное сопротивление
- Контактное сопротивление

Поверхностное сопротивление:

Поверхностное сопротивление или сопротивление слоя — это измерение сопротивления на поверхности материала, контактирующего с электродами. В простой форме для измерения поверхностного сопротивления используются два электрода одинакового размера, находящиеся в хорошем контакте с поверхностью образца. Расстояние между электродами равно ширине электрода. Этот тип

измерения очень применим для измерения электрического сопротивления плоских материалов. Независимо от размера электродов единицей поверхностного сопротивления является ом на квадрат ($\Omega/\&$) или только Ω . Чтобы избежать путаницы с объемным сопротивлением (которое выражается в единицах ом), сопротивление слоя выражается в ом на квадрат ($\Omega/\&$). На рис.46 показана конфигурация теста для поверхностного сопротивления. В этом методе поверхностное сопротивление рассчитывается по формуле:

$$\rho = \frac{R \cdot l}{W} \quad (9)$$

где ρ — поверхностное сопротивление, l — расстояние между двумя электродами, R — измеренное сопротивление, а W — ширина образца.

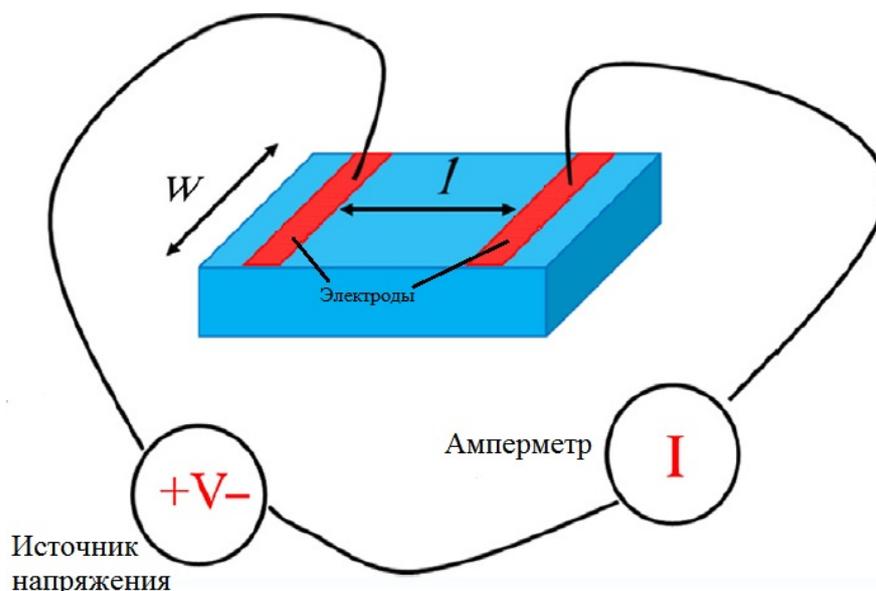


Рисунок 46 - Простой метод измерения поверхностного сопротивления

Объемное сопротивление:

Объемное сопротивление — это измерение сопротивления между двумя электродами, которые размещены на двух концах образца. Единицей объемного сопротивления является Ом·м. В этом методе электроды контактируют с обеими сторонами материала. Простейшая конфигурация измерения объемного сопротивления показана на рис.47.

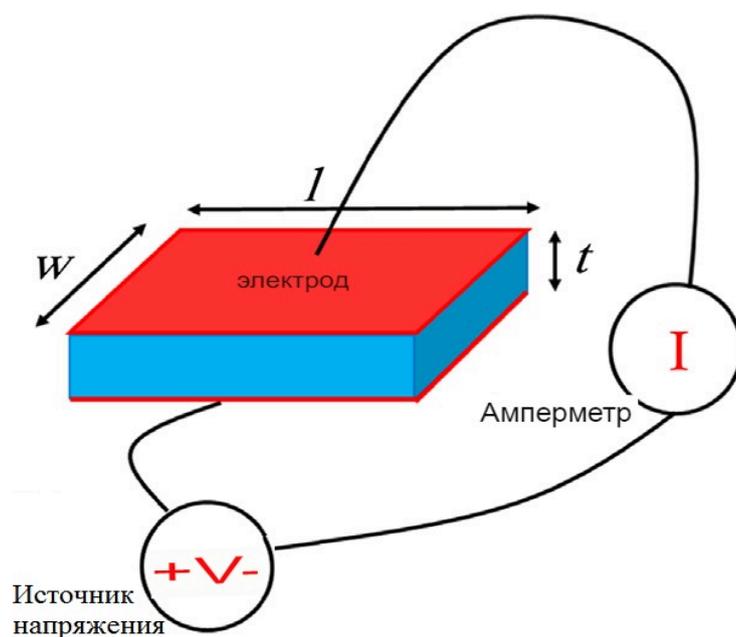


Рисунок 47 - Простой метод измерения объемного удельного сопротивления.

В этом методе объемное сопротивление рассчитывается из:

$$R = \frac{R \cdot W \cdot l}{t} \quad (10)$$

где, ρ — объемное сопротивление, R — измеренное сопротивление, W — ширина образца, t — толщина образца, l — длина образца.

Контактное сопротивление:

Чтобы лучше понять контактное сопротивление, мы намерены использовать простой пример. Предположим, что у нас есть сплошной образец с постоянным размером и формой стержня. Сначала мы измеряем сопротивление этого образца. Затем разрезаем образец на две равные части и сжимаем две равные части механическим давлением. Опять же, измеряется сопротивление. Если предположить, что длина материала не изменяется, измеренное сопротивление всегда будет больше исходного значения. Причиной этого повышенного сопротивления является создание контактного сопротивления между контактными поверхностями. Обсуждение контактного сопротивления очень важно в местах, где материалы, находящиеся в контакте друг с другом, отвечают за передачу

электронов. Хорошим примером этого случая является контактное сопротивление между газодиффузионным слоем (ГДС) и биполярной пластиной в топливных элементах с полимерной электролитной мембраной. Контактное сопротивление на самом деле является измерением качества электрического соединения или сопротивления току через замкнутую пару контактов.

Существуют несколько методов измерения электрического удельного сопротивления материалов, в частности двухзондовый и четырехзондовый методы. На этом разделе подробно рассматриваются особенности и отличия этих методов

Метод двух зондов:

Метод двух зондов является простым и хорошо известным методом измерения удельного сопротивления. Возможно, примером этого метода является использование цифрового мультиметра для измерения сопротивления. Удельное сопротивление материала можно получить, измерив сопротивление и учитывая геометрию образца, как показано на рис.48. Физические размеры образца при испытании можно измерить с помощью соответствующего прибора, например, штангенциркуля. Провода будут подключены к двум сторонам образца [181,184].

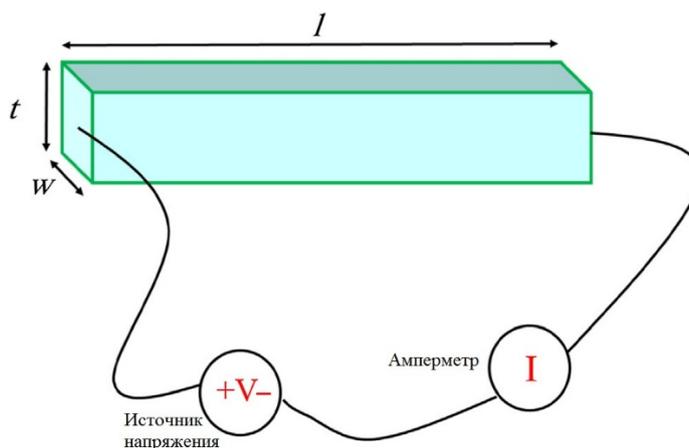


Рисунок 48 - Двухзондовый метод измерения удельного сопротивления

Величина тока I , протекающего через образец, измеряется амперметром, который последовательно соединен с образцом и источником напряжения. Падение напряжения должно быть незначительным. Причиной названия этого метода с двумя зондами является то, что зонды подключены к образцу в двух точках [184].

На практике метод с двумя зондами часто ненадежен. Обычно между контактными областями зондов и образца имеется некоторое контактное сопротивление или сопротивление, которое существует в измерительном оборудовании (сопротивление выводов). Эти дополнительные сопротивления делают измерение удельного сопротивления ненадежным при измерении низкого сопротивления. Кроме того, неподходящие контакты между электродами и образцом приводят к возникновению других ошибок, которые приводят к увеличению сопротивления по сравнению с фактическим сопротивлением образца. Далее будет выражено, что метод четырех зондов позволяет преодолеть многие из этих проблем.

Метод четырех зондов

В этом методе четыре зонда подключаются к образцу, как показано на рис.49.

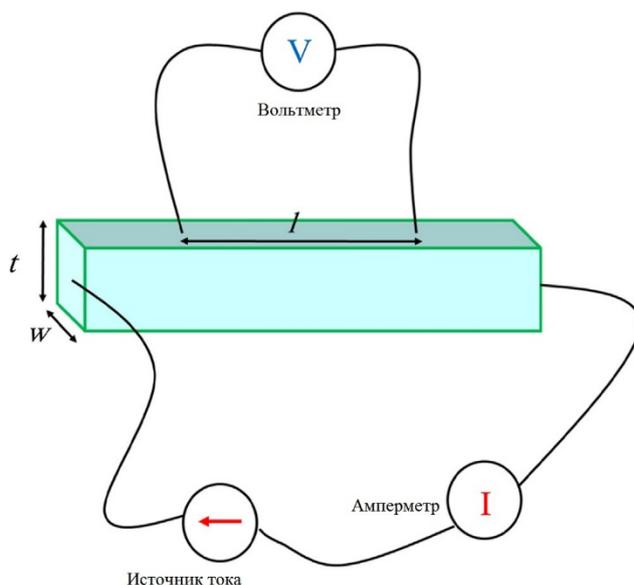


Рисунок 49 - Метод четырех зондов для измерения удельного сопротивления

В обычном типе источник тока создает постоянный ток через конец образца, а ток, прошедший через образец, измеряется амперметром. Одновременно вольтметром измеряют напряжение V , создаваемое на внутренней части образца [181,184]. На рис.49 показан метод измерения четырех зондов на стержне материала.

Измерение сопротивления четырехзондовым методом выглядит следующим образом [181]:

$$\rho = \frac{V \cdot W \cdot t}{I \cdot l} \quad (11)$$

где ρ — удельное сопротивление (Ом·м), V — измеренное напряжение (В), W и t — ширина и высота образца (м), I — ток, проходящий через образец (А), а l — расстояние между двумя внутренними контактами зонда вольтметра (м)

Причиной названия четырехзондового метода является то, что зонды подключаются к образцу в четырех точках. Следует отметить, что в этом методе общая длина образца не требуется, и для измерения сопротивления используется только длина l между двумя зондами вольтметра [181,184].

Разница между двухзондовым и четырехзондовым методами Измерения сопротивления часто выполняются с использованием двухзондового метода, который является наиболее распространенным методом измерения сопротивления.

Хорошим примером этого метода является портативный цифровой мультиметр. Мультиметр подает очень слабый постоянный ток на испытываемый образец и измеряет падение напряжения на образце и отображает результаты в Омах.

Основная проблема такого измерения заключается в том, что общее сопротивление выводов невозможно исключить из измерения, и это делает измерение ненадежным для измерения низкого сопротивления.

Как видно на рис.50, VM — это падение напряжения на сопротивлениях выводов, а (VR) — падение напряжения на испытуемом образце. Кроме того, существует небольшая разница между VM и VR , но эта небольшая разница может вызвать значительную ошибку [184].

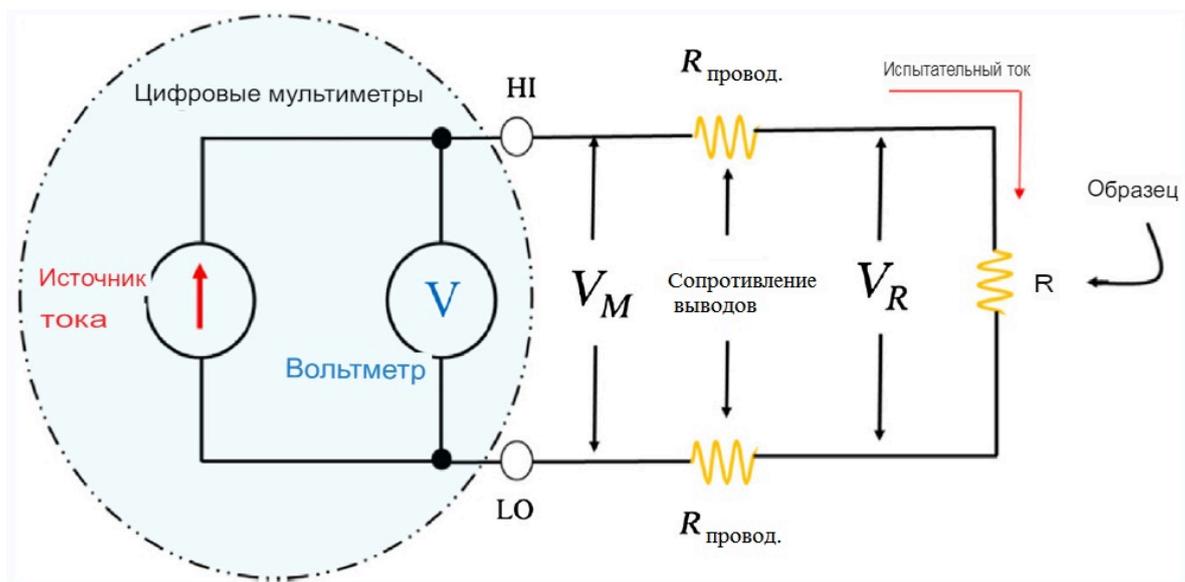


Рисунок 50 - Конфигурация измерения сопротивления двумя зондами [184]

Метод с четырьмя зондами является предпочтительным методом для измерения низкого сопротивления, поскольку он снижает влияние сопротивления тестового вывода. Хорошим примером этого метода является миллиомметр или микроомметр, в котором ток и напряжение подаются в две отдельные цепи (источник и измерительные цепи). На рис.51 показана конфигурация этого метода.

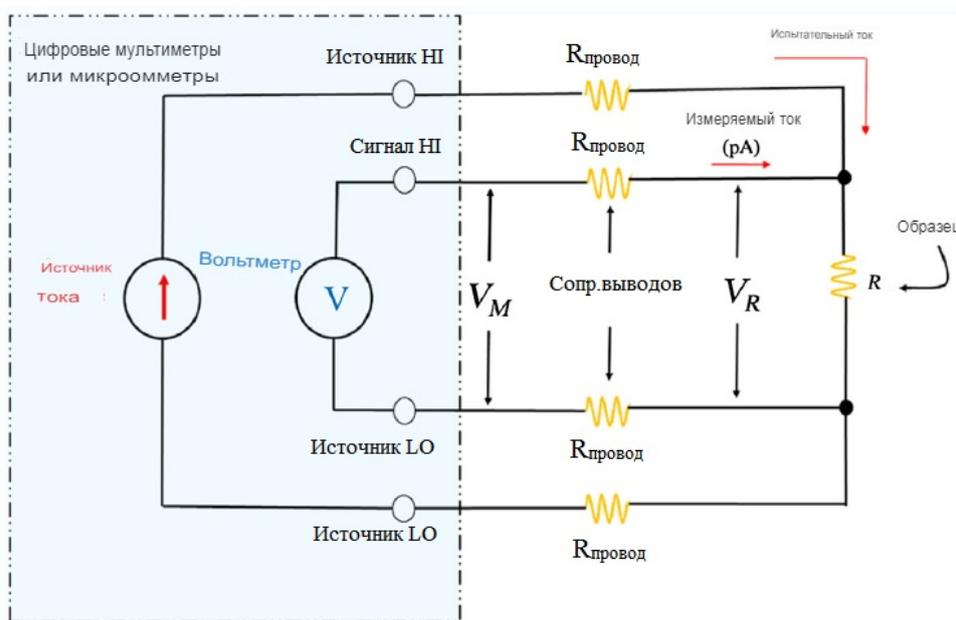


Рисунок 51 - Конфигурация измерения сопротивления четырьмя зондами [184]

В этой конфигурации исходная цепь подает ток на испытуемый образец через один набор измерительных выводов (силовой вывод), в то время как напряжение (V_M) на образце измеряется через второй набор выводов (измерительные выводы). Падение напряжения на измерительных проводах пренебрежимо мало, а измеренное напряжение (V_M) по сути совпадает с напряжением (V_R) на образце при испытании (R). Измеренное сопротивление в четырехзондовом методе намного точнее, чем в двухзондовом методе [184].

Измерение удельного сопротивления полупроводника является одним из наиболее распространенных электрических испытаний. Здесь представляется два метода измерения электрического сопротивления полупроводников. Использование этих методов в основном основано на методе постоянного тока.

В методе постоянного тока требуются источник постоянного тока и высокоточный вольтметр (обычно с входным сопротивлением около 10^{14} Ом). Внутреннее сопротивление источника тока должно быть намного ниже сопротивления образца, чтобы измерение было линейным. Сопротивление материала рассчитывается с использованием закона Ома, ток от источника постоянного тока протекает через образец, а падение напряжения измеряется высокоточным вольтметром. Используя этот метод, можно измерить сопротивление до 10^{14} Ом. Из измерения сопротивления определяется удельное сопротивление на основе физических размеров испытуемого образца. Следует отметить, что падение напряжения на амперметре пренебрежимо мало, и все напряжение появляется на образце [185].

Учитывая все вышеприведенные материалы литературного обзора по методам измерения электрических свойств, в данном исследовании для тонких пленок использовали двухзондовый метод, а для объемных кристаллов были использованы четырехзондовый метод. Схематическое подключение, по которой измеряли электрические свойства материалов представлена на рисунке 52.

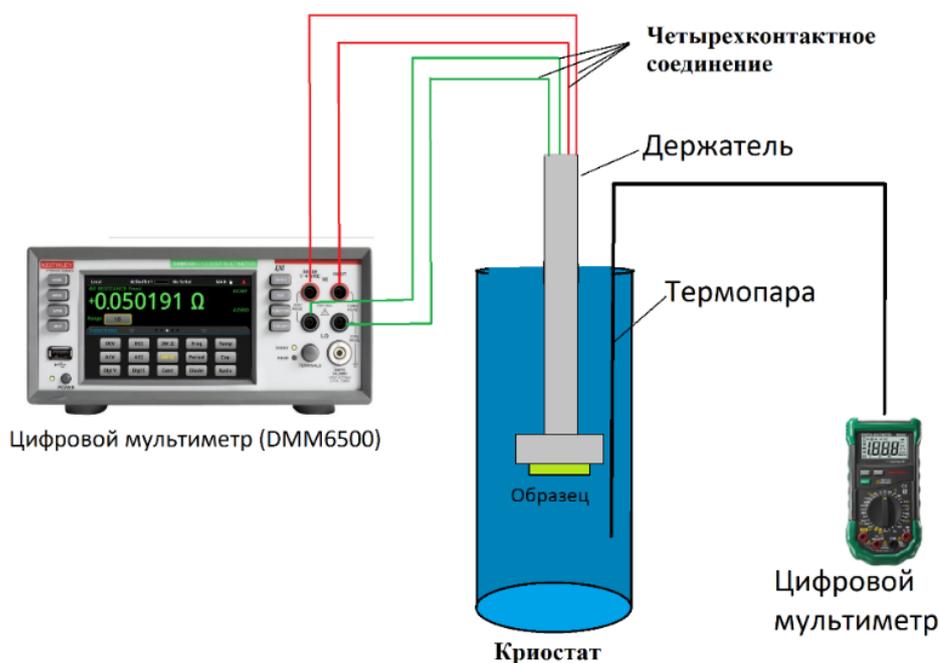


Рисунок 52 – Схема подключение по которой измеряли электрические свойства материалов в данном исследовании

Экспериментальные методы, позволяющие избежать ошибок в двух- и четырехзондовых методах:

- Одним из важных вопросов при измерении электрического сопротивления является снижение возможных ошибок во время тестирования. Эти ошибки могут быть связаны с измерительной аппаратурой, омическим сопротивлением, калибровкой, установочным приспособлением, соединениями, использованием неподходящих методов и оборудования и т. д. Описание экспериментальных методов, позволяющих избежать ошибок во время измерений представлено ниже:

- При низкоомных измерениях измерительные выводы имеют некоторое сопротивление и могут вызывать значительную ошибку, если сопротивление выводов достаточно велико. Иногда сопротивление выводов может достигать сотен миллиом. Это может привести к неправильному измерению. Использование нулевой функции или нулевой функции приборов, коротких выводов и четырехзондовых измерений, если это возможно, может помочь уменьшить ошибки сопротивления выводов [186].

- Нагрев устройства является одной из распространенных ошибок, которая может значительно повлиять на измеренное значение сопротивления для материалов с низким сопротивлением, особенно материалов, чувствительных к температуре. Рассеивание мощности и температура в устройстве могут привести к изменению сопротивления устройства (обычно тестовые токи, используемые при измерениях с низким сопротивлением, намного выше, чем при измерениях с высоким сопротивлением). Рассеивание мощности можно определить следующим образом [186]: Рассеивание мощности в устройстве увеличивается с током. Поэтому эффективным способом минимизации нагрева устройства является использование минимально возможного тока. Если уровень тока нельзя уменьшить, используйте только один короткий импульс тока на испытываемом образце во время цикла измерения. Компенсация смещения также может использоваться для уменьшения нагрева устройства [186].

- Качество контактов также очень важно. Одной из самых важных и сложных частей измерения электрического сопротивления является создание надлежащего контакта между электродами и испытываемым образцом. Необходимо очистить область соединения между образцом и электродами. Для создания хороших электрических контактов может быть полезен спирт или подходящий растворитель, если они не повредят образец. Иногда разрезание образца для создания нового уровня или шлифование образца очень полезно для лучшего соединения. Всегда рекомендуется использовать свежие контакты, поскольку хороший контакт может окисляться в воздушной атмосфере со временем [181].

- Большинство современных измерительных систем имеют внутреннюю систему калибровки, которую следует использовать для повышения точности измерений. Также необходимо, чтобы входной импеданс или входное сопротивление вольтметра были как минимум в 10^5 раз выше сопротивления испытываемого образца. Если сопротивление вольтметра между двумя входами невысокое, лучшим методом измерения напряжения на образце является использование двух вольтметров. Для каждого вольтметра один вход подключен к земле, а другой вход подключен к одной стороне образца. С помощью этого метода

и учитывая разницу между измеренными напряжениями двух вольтметров, можно измерить точное напряжение, связанное с образцом [181].

- Электрические контакты с образцом, которые выполняются путем окрашивания серебряных или металлических электродов, должны быть как можно меньше. Большие площади контакта или малое расстояние между контактами могут снизить точность измерения удельного сопротивления. Например, в четырехзондовом методе лучше использовать два маленьких или тонких контакта, а для большей точности расстояние между внутренними электродами должно быть намного больше толщины образца [181].

- Нагрев материала является еще одним фактором, который может изменить удельное сопротивление материалов. Приложенное напряжение или ток могут вызвать, нагрев испытываемого образца. Использование низких напряжений и токов может предотвратить нагревание образца. Измеренное сопротивление должно быть постоянным с течением времени [181].

- Иногда вольтметр показывает ненадежные значения. Чтобы проверить, показывает ли вольтметр правильные значения, источник тока должен быть установлен на ноль. Если вольтметр показывает ноль вольт, можно сказать, что вольтметр работает правильно [181].

ГЛАВА 3 Синтез, электрические и магнитные свойства объемных и тонкопленочных образцов MnSb

3.1 Синтез и идентификация объёмных образцов MnSb

Для решения задачи синтезировать, идентифицировать и изучить магнитные и электрические свойства объемных и тонкопленочных образцов магнитомягкого ферромагнетика антимионида марганца MnSb был выбран вакуумно-ампульный метод синтеза [44]. Основные этапы процессов синтеза и методики идентификации объемных образцов представлены на технологической схеме (рис.53).

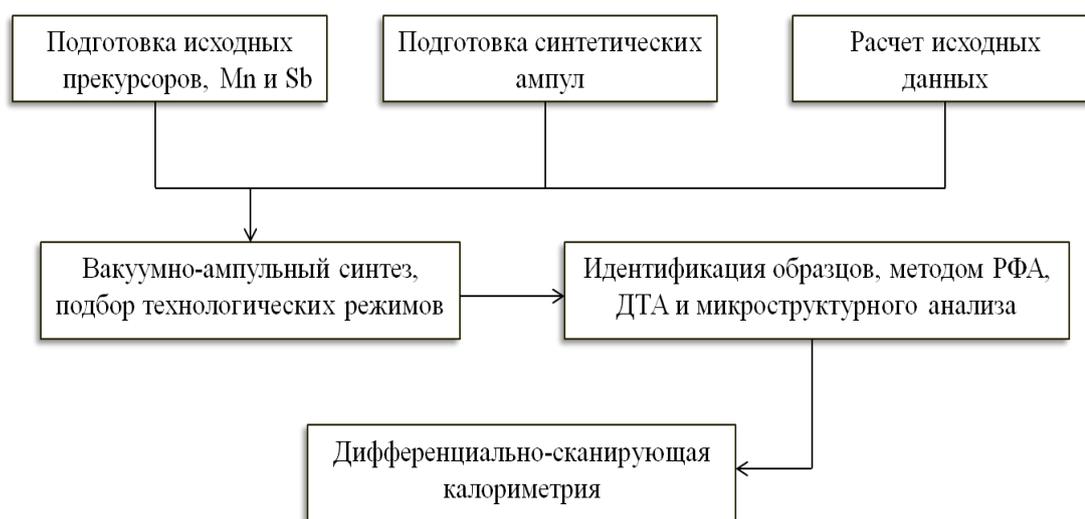


Рисунок 53 - Технологическая схема синтеза и идентификации объемных образцов MnSb

Данная схема указывает на этапы выполнения работы, начиная с подготовки исходных материалов и заканчивая идентификацией синтезированных образцов. Синтез объемных образцов MnSb производился вакуумно-ампульным методом из высокочистых элементов, взятых в стехиометрическом соотношении в кварцевых ампулах, покрытых изнутри защитной пленкой из пиролитического углерода. Это устраняло реакцию марганца со стенками кварцевой ампулы. Перед синтезом проводили вакуумирование ампул с навесками при вакууме 10^{-3} Па - 10^{-4} Па, а затем ампулы отпаивали. Навески проводились с точностью 10^{-4} г, при общей навеске 10 г, это гарантировало точность состава $\pm 1 \times 10^{-3}$ масс%. Синтез образцов проводили с

помощью установки, схема которой представлена на рис.54. Отличительной особенностью установки являлось использование высокотемпературной коаксиальной трубы марки ВКТТ-110. Натрий внутри трубы является высокоэффективным теплоносителем и обеспечивал значительную длину изотермической зоны печи ~ 200 мм. Такая изотермическая зона печи предотвращала перенос легколетучего компонента из зоны реакции и обеспечивала получение образцов заданного состава. Синтез MnSb осуществляли в печи, при температуре $835\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость нагрева составляла 60 град/час . Контроль и регулировка температуры осуществляли с точностью $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ при помощи термодата - 16ЕЗ. Расплав с целью гомогенизации выдерживали при температуре $835\text{ }^{\circ}\text{C}$ не менее 25 часов, с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Соблюдая порядок работы, согласно технологической схеме, были синтезированы объемные образцы в виде слитков с минимальной пористостью. Идентификацию полученных слитков проводили с помощью РФА, ДТА, ДСК и др. [44].

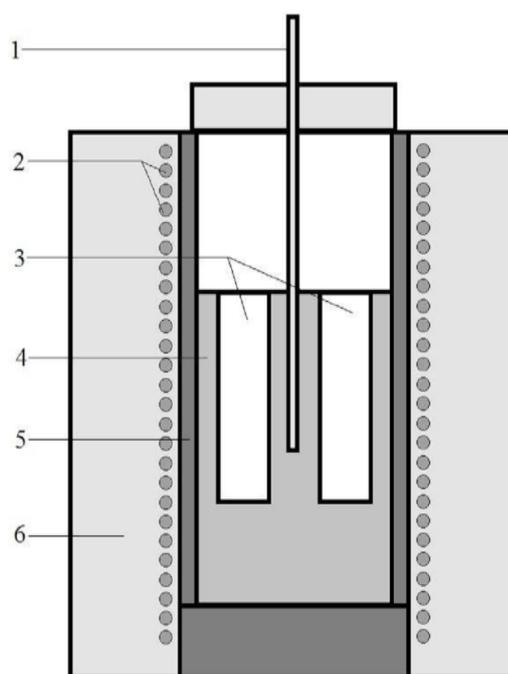


Рисунок 54 - Схема установки синтеза объемных образцов 1 – измерительная термопара, 2 – нагреватель, 3 – места для ампул, 4 – стальной «стакан», 5 – коаксиальная натриевая труба, 6 – теплоизоляция

Рентгенограммы синтезированных образцов подтверждали образования фазы MnSb пространственной группы $R\bar{6}_3/mmc$ (рис.55). На рентгенограммах также наблюдается незначительное количество Sb [44].

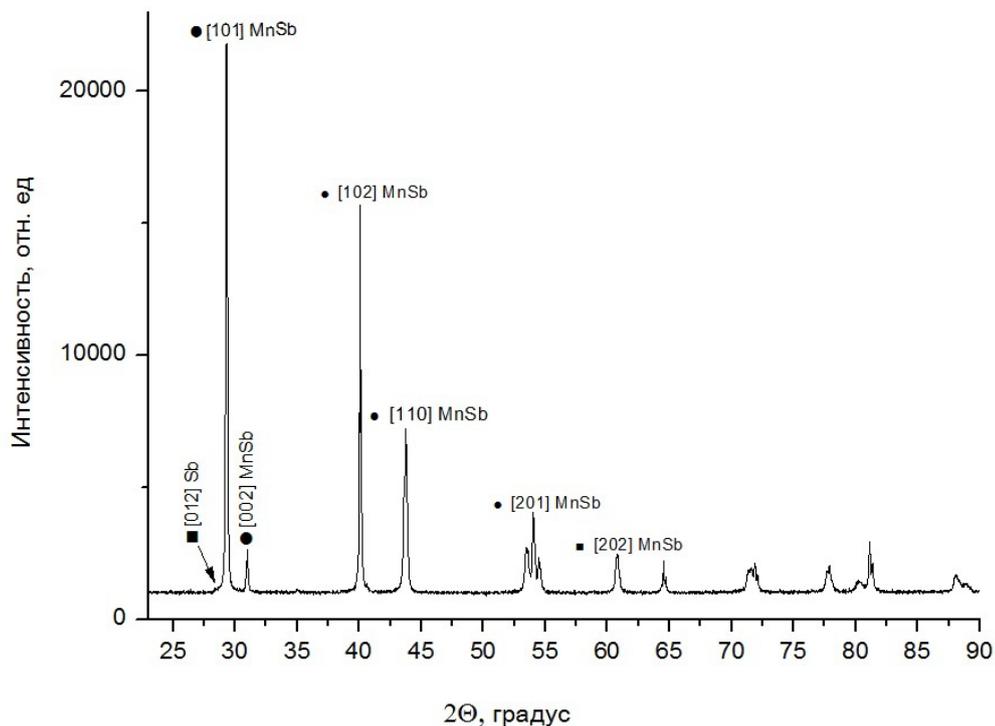


Рисунок 55 - Рентгенограмма синтезированного образца MnSb

Синтезированные образцы были исследованы с помощью ДТА на установке с программным обеспечением процессов нагрева и охлаждения.

На рис.56 представлена термограммы нагрева и охлаждения объемного образца MnSb. На термограммах отмечались два термических эффекта [44].

Высокотемпературный эффект связан с плавлением MnSb, а низкотемпературный с плавлением эвтектики MnSb + Sb что подтверждало данные РФА о присутствии небольшого избытка сурьмы Sb.

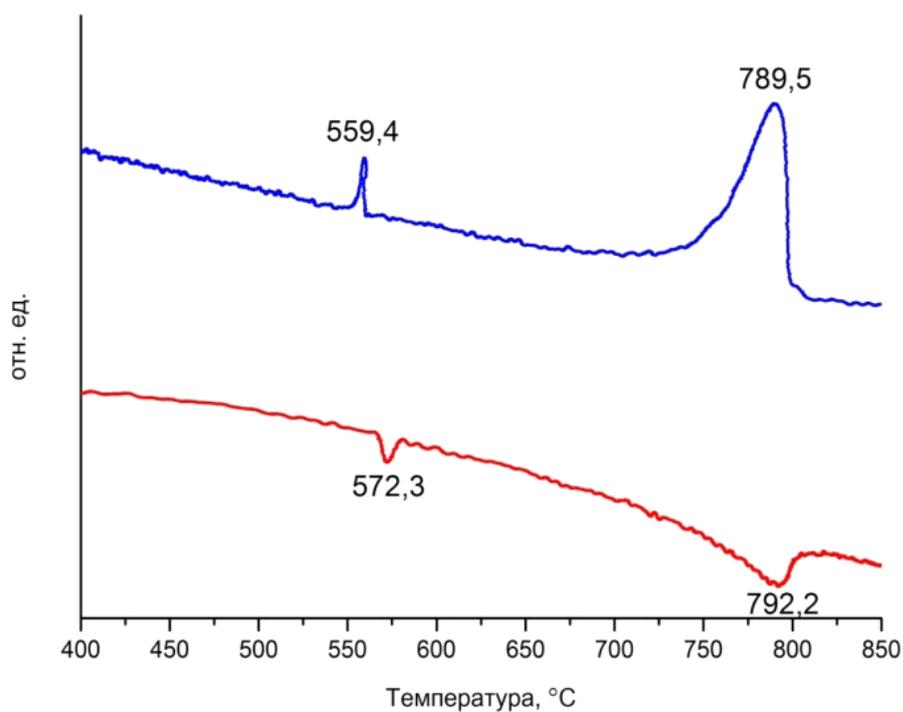


Рисунок 56 – Термограмма нагревания (красная) и охлаждения (синяя) MnSb

Синтезированные образцы были ферромагнитными, о чем свидетельствовали данные дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), представленные на рис.57 (ферромагнетизм подтверждали также последующие измерения магнитных свойств образцов).

На кривой ДСК наблюдается эндотермический эффект, который начинается при температуре 232°C. Эти исследования позволили впервые определить энтальпию магнитного перехода $\alpha - \beta$ MnSb. Величина энтальпии магнитного перехода ΔH составляла -12.7 Дж/г.

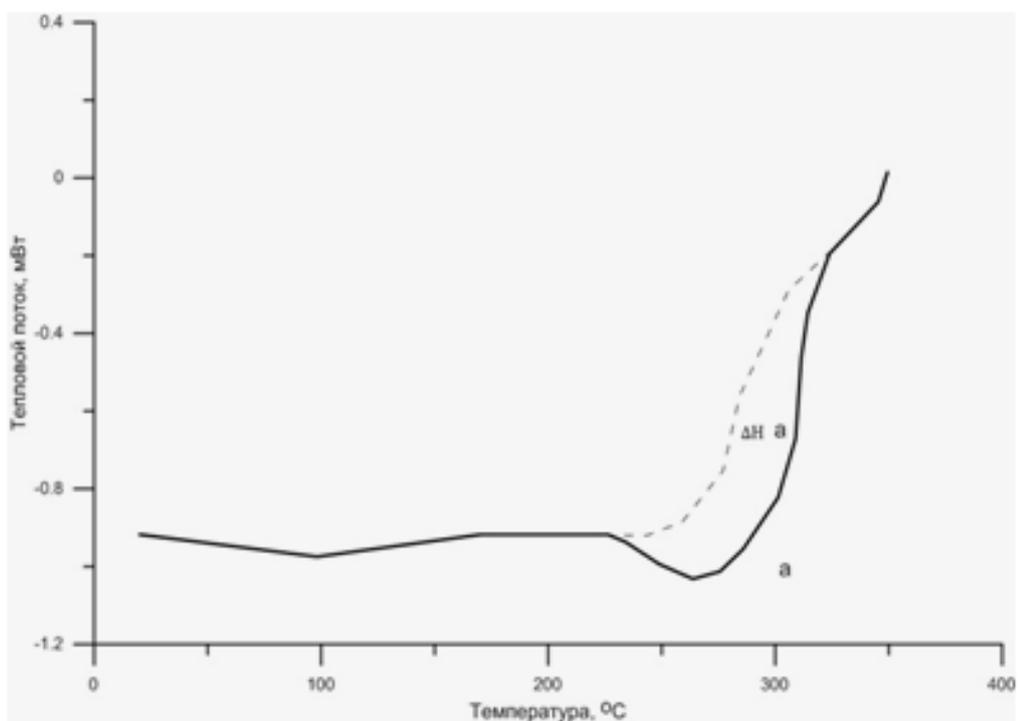


Рисунок 57 - Данные дифференциально –сканирующей калориметрии объемных образцов MnSb

Исследование магнитных свойств (рис.58, 59) показали, что синтезированные образцы являются мягкими ферромагнетиками с температурой Кюри 573К, что близко к литературным данным.

Исследование изменения намагниченности от магнитного поля показали, что величина коэрцитивной силы составляла $H_c = 5.9$ Э (рис.59).

Величина намагниченности в магнитном поле насыщения составляла $M_s = 84$ эму/г с величиной остаточной намагниченности 0.9 эму/г.

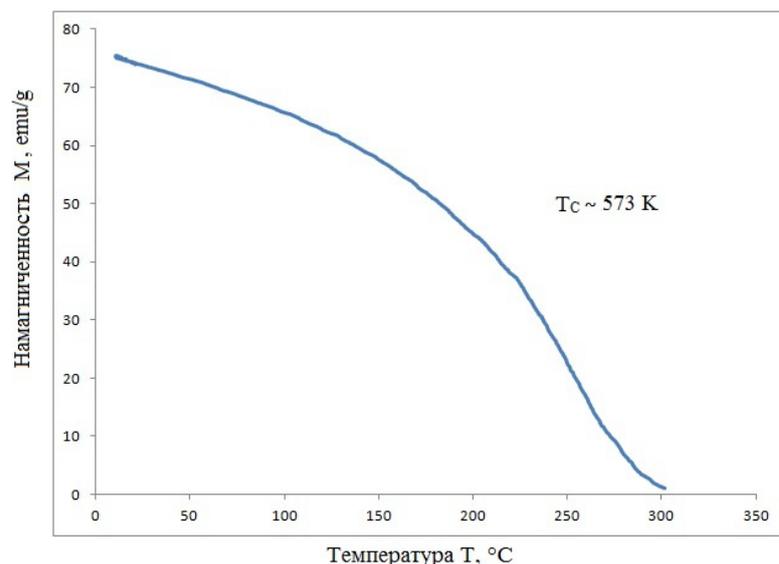


Рисунок 58 - Температурные зависимости намагниченности объемных образцов

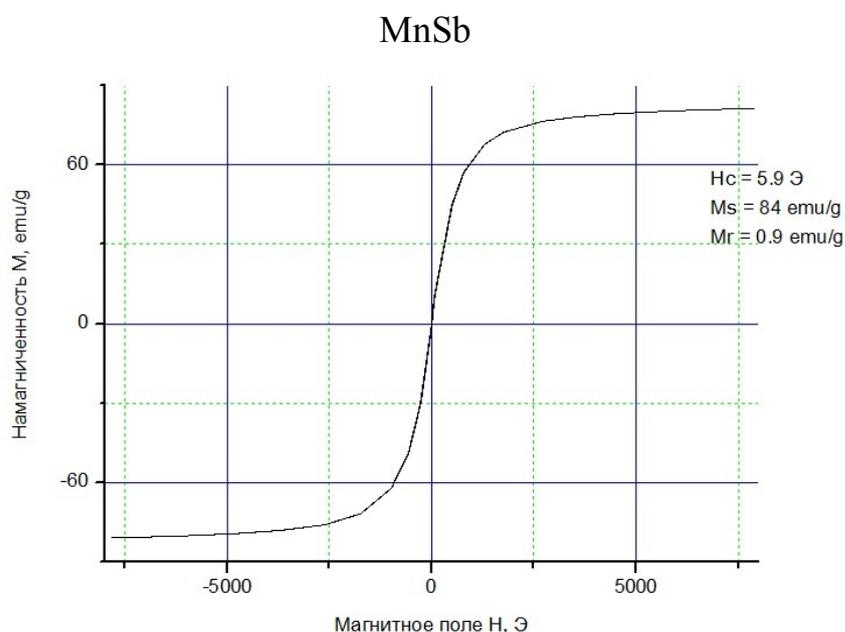


Рисунок 59 - Зависимость намагниченности объемных образцов от величины магнитного поля при $T = 300 \text{ K}$

3.2 Синтез и идентификация тонкопленочных образцов MnSb

Пленки антимионида марганца были синтезированы последовательным отдельным вакуумно-термическим напылением пленок Mn и Sb на ситалловые и кремниевые подложки с последующим их термическим отжигом [44]. Технологическая схема синтеза пленочных образцов представлена на рис.60.

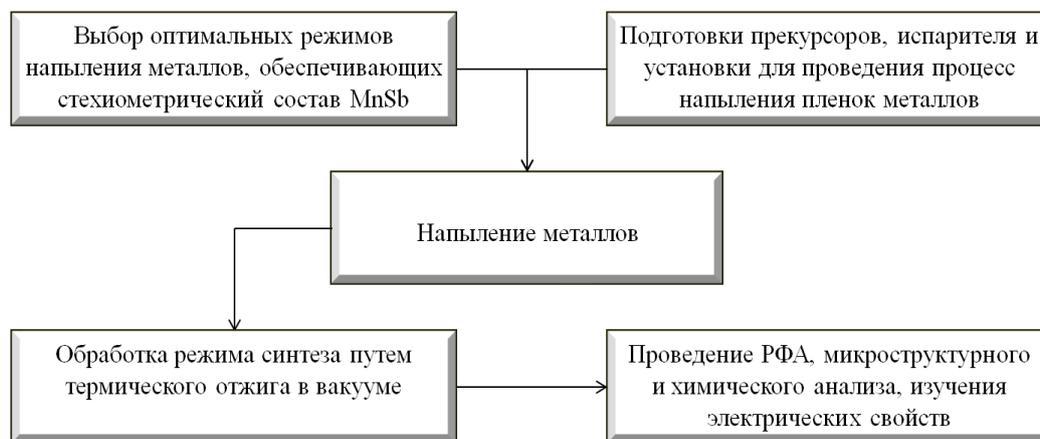


Рисунок 60 - Технологическая схема синтеза пленочных образцов

Для оптимизации получения стехиометрического состава пленок MnSb был проведен расчет плотности потоков и скорости конденсации паров металлов Mn и Sb. Расчет проводили в условиях молекулярного испарения с использованием уравнений (11-13) [44].

$$j_{\text{исп}} = 3.16 \cdot 10^{-3} \cdot \alpha_{\text{исп}} \cdot \frac{p_{\text{парц.}}}{\sqrt{2\pi RT_{\text{исп}}M}} \quad (11)$$

$$j_{\text{конд}} = \frac{\alpha_{\text{конд}} \cdot j_{\text{исп}} \cdot F_{\text{исп}}}{\pi L^2} \quad (12)$$

где

M – молярная масса [г/см³];

j – плотность потока пара [моль/(см²·с)];

$F_{\text{исп}}$ – площадь испарения [см²];

L – расстояние между областями испарения и конденсации паров [см], взятое равным 10 см,

R – универсальная газовая постоянная. Скорость роста $W_{\text{роста}}$ определяли по формуле (3):

$$W_{\text{роста}} = \frac{6 \cdot 10^5 \cdot j_{\text{конд}} \cdot M}{\rho} \quad (13)$$

Основываясь на этих результатах были построены температурные зависимости скоростей испарения сурьмы и марганца от температуры диапазона

900-1700 К, при этом расстояние от испарителя до подложки варьировалось от 3 до 15 см. Результаты расчетов представлены на рис.61,62 [44].

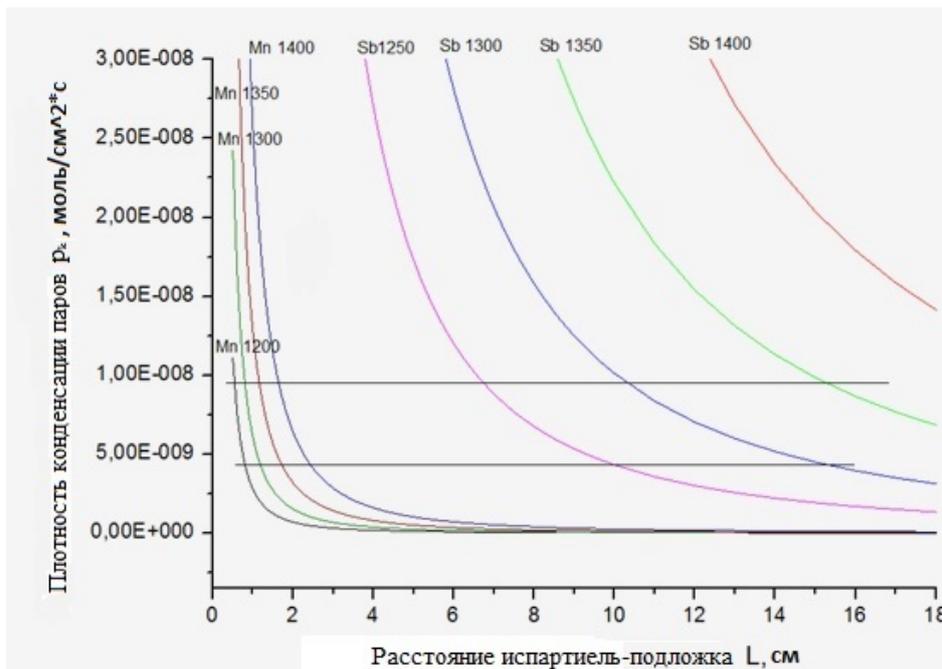


Рисунок 61 - Плотности потоков конденсации Sb, Mn от расстояния испаритель-подложка

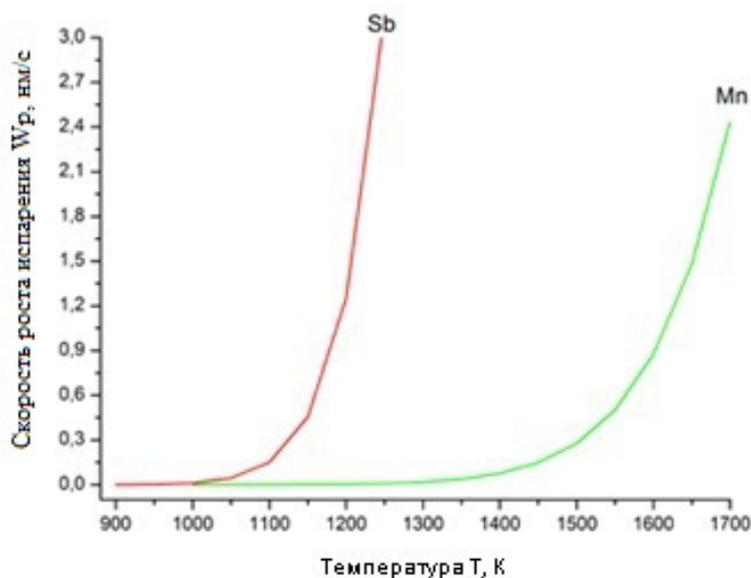


Рисунок 62 Скорость роста пленок Mn и Sb в зависимости от температуры испарителя

Испарение металлов проводили в глубоком вакууме на подложках из монокристаллического Si и ситалла. Использовались металлы высокой чистоты Mn

(5N) и Sb (5N). В качестве источника испарения служили резистивные нагреватели конической формы, которые предварительно отжигались в высоком вакууме. Температуры испарителя и расстояния между испарителем и подложкой выбрали на основе проведенного расчета плотностей потоков и скорости конденсации. Время испарения подбиралось так, чтобы толщина пленок составляла ~ 200 нм. Навески металлов для синтеза стехиометрического состава антимонида марганца, составляли по 0.020 г марганца и 0.032 г сурьмы, соответственно. Получения пленок проводили с помощью вакуумно-универсального поста (ВУП-5). Напыления проводили при вакууме $\sim 10^{-4}$ Па. Расстояние между испарителем и подложкой составляло не менее 10 см. Размеры подложек были 10x5x0.5 мм. Для сравнения влияния подложки на рентгеновские сигналы, пленки чистой сурьмы изучались на разных подложках. На рис.63(а) представлена рентгенограмма пленки Sb на ситалловой подложке, на которой имели место только пики, относящиеся к сурьме и ситаллу, а на рис. 63(б) рентгенограмма пленки Sb на Si – подложках. Затем на пленке сурьмы были напылялись пленки марганца [44].

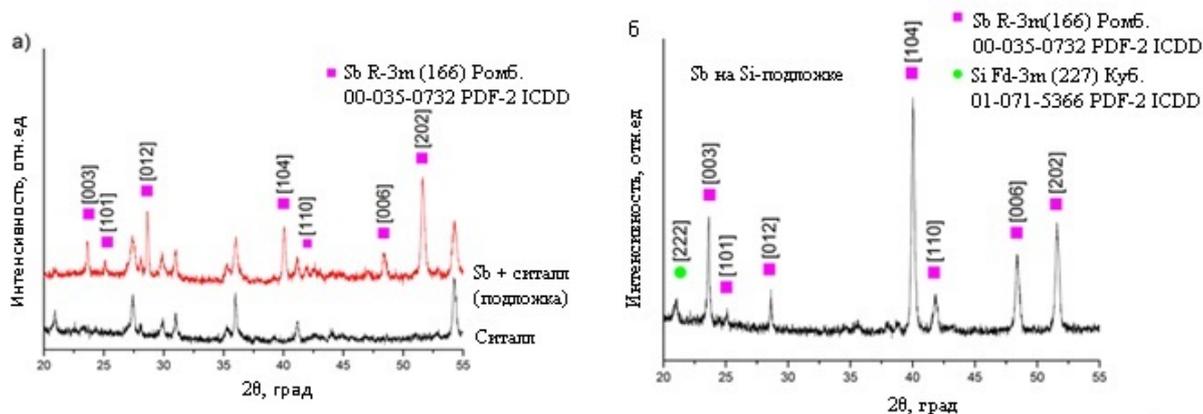


Рисунок 63 - Рентгенограммы пленки сурьмы на ситаловой подложке (а), пленка сурьмы на кремнёвой подложке.

Синтез пленок MnSb проводили термическим отжигом при вакууме 1×10^{-4} Па. По данным РФА и микроструктурных исследований, реакция образования антимонида марганца начинала происходить при температуре 380°C . Оптимальная температура синтеза составляла $\sim 400 \pm 20^\circ \text{C}$,

и временем - 2 ч. На рис. 64 представлена рентгенограмма отожжённой при 400°C пленки на которой видны пики, относящиеся только к MnSb. Дальнейшее повышение температуры приводило к нарушению механической прочности пленки и отслаиванию пленок от подложки [44]. На рис. 65 представлена микроструктура пленки до отжига и после отжига при 400°C. Изменение цвета пленки, как и данные РФА свидетельствовали об образовании фазы MnSb. На полученных пленках были проведено измерение электрического сопротивления. Измерение проводилось при разных температурах, в диапазоне от температуры жидкого азота до комнатной с интервалом 15 °C. На рис. 66 представлена температурная зависимость удельного сопротивления, в диапазоне температур от 100K – 300K. Согласно этим, данным все пленки обладали металлическим характером проводимости. Следует также отметить, что сопротивление отожженных пленок было 3-4 раза выше чем не отожженных. Это является подтверждением взаимодействия марганца и сурьмы с образованием пленки MnSb [44].

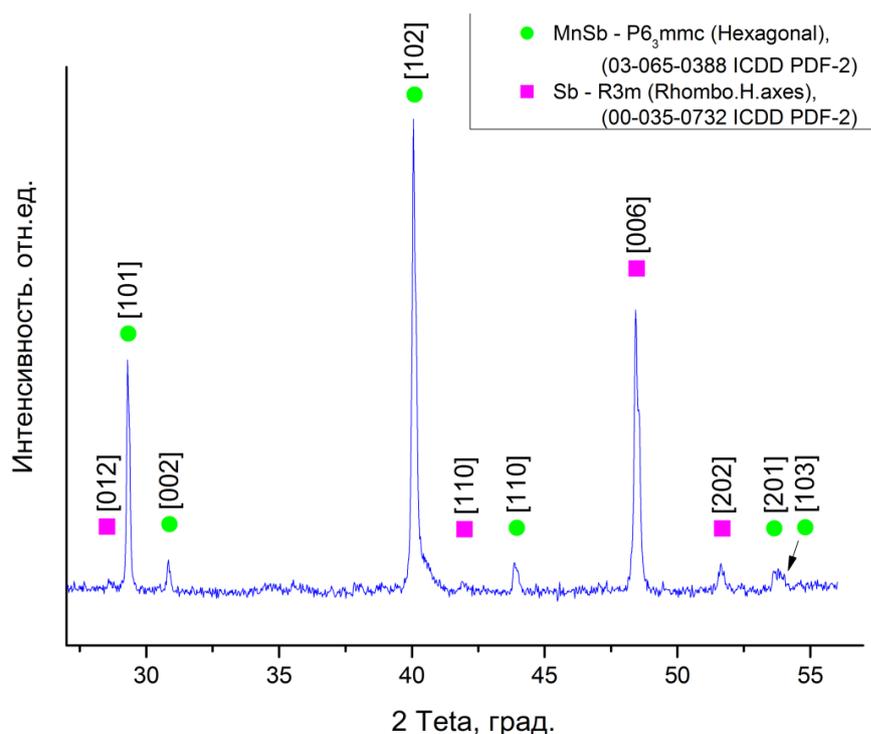


Рисунок 64 – Рентгенограмма пленки MnSb после отжига при 400°C

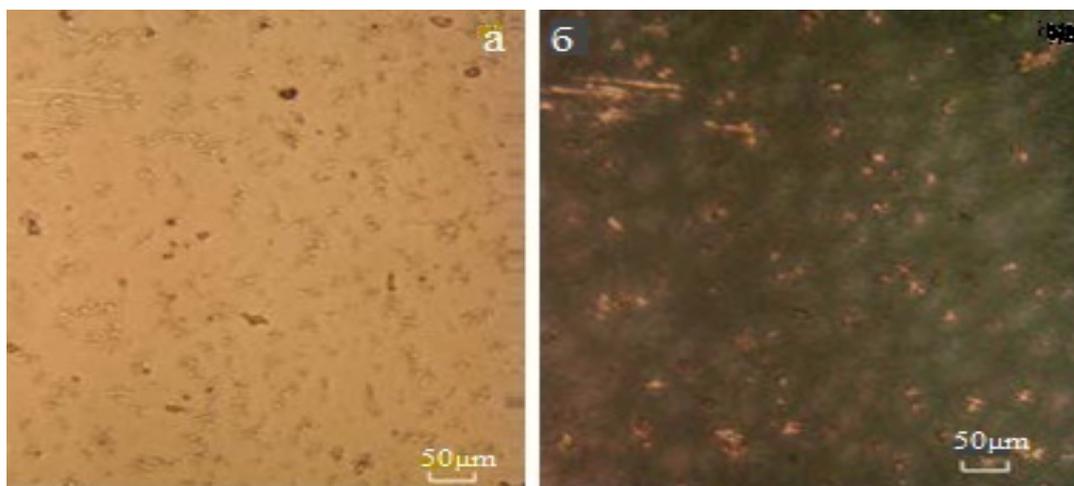


Рисунок 65 - Микроструктура не отожжённой(а) и отожжённой пленки (б)

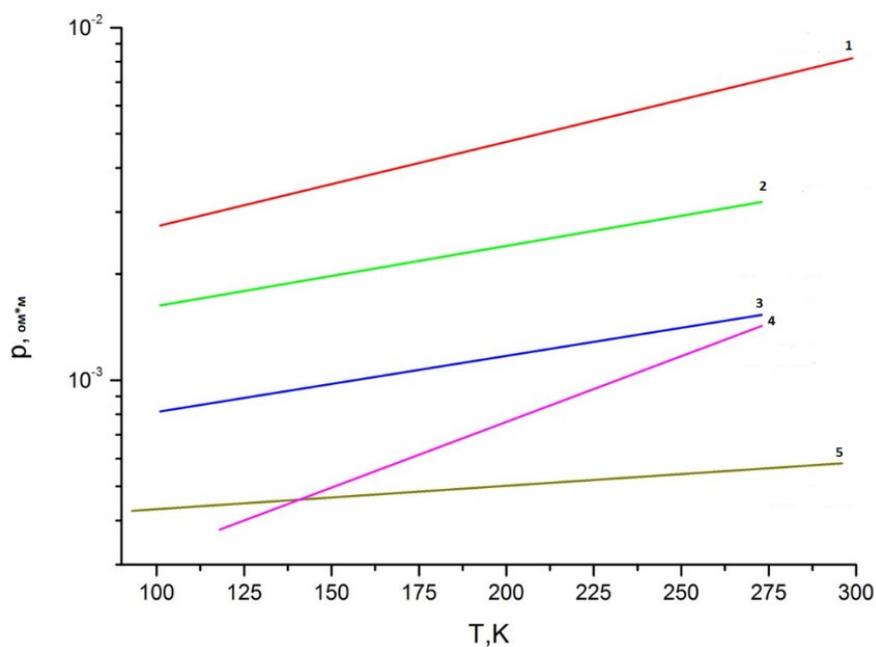


Рисунок 66 - Температурные зависимости удельного сопротивления пленок [44]:
 1- отожженная пленка MnSb на ситалловой подложке; 2 - Mn+Sb не отожженная на ситалловой подложке; 3 – не отожженная Mn+Sb на кремневой подложке; 4 – пленка сурьма на ситалловой подложке; 5 – пленка марганец на ситалловой подложке.

Выводы к главе 3

Данная глава была посвящена синтезу и изучению электрических и магнитных свойств объемных кристаллов и тонких пленок высокотемпературного ферромагнетика MnSb.

Синтезированы, идентифицированы, измерены магнитные и электрические свойства объемных и тонкопленочных образцов антимонида марганца.

Результаты проведенных исследований на объемные и пленочные образцы антимонида марганца практически соответствовали с данными литературного обзора. Исследования показали, что пленки и объемные образцы являлись магнитомягкими ферромагнетиками.

В дальнейшем этот ферромагнетик использовался как прекурсор при создании гранулированных спин-поляризованных структур.

ГЛАВА 4 Разработка физико-химических основ синтеза гранулированной спин-поляризованной структуры на основе сплавов системы полупроводник GaSb - магнитомягкий ферромагнетик MnSb

Данная глава посвящена решению следующих задач: синтез композитных сплавов MnSb–GaSb в широком интервале составов; исследование влияния технологических условий, включая состав композитов, временные и температурные интервалы выдержки, перегрев расплава и скорость кристаллизации, на размер кристаллитов и однородность распределения фаз с использованием закалочных режимов и высокоэффективных закалочных сред.

4.1 Синтез сплавов и уточнение характера взаимодействия в системе GaSb - MnSb в области высокого содержания ферромагнитной фазы

Сплавы композитов системы GaSb – MnSb эвтектического и заэвтектического составов, соответственно 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb и 30 мол% GaSb – 70 мол% MnSb были синтезированы как непосредственным сплавлением высокочистых элементов Mn, Sb и Ga так и из промежуточных соединений GaSb и MnSb. Синтез проводили в кварцевых ампулах, в печи электросопротивления с минимальным температурным градиентом по длине ампул, что предотвращало перенос легколетучего компонента (сурьмы) из зоны реакции. Сплавление проводили с выдержкой в течение 30ч при 850°C в графитизированных ампулах в печи с вибрационным перемешиванием для лучшей гомогенизации расплава. Ампулы откачивали до остаточного вакуума 10^{-3} Па и отпаивали. Кристаллизацию расплавов проводили при разных режимах охлаждения. В первом случае охлаждали в режиме выключенной печи ~ 0.1 °/с. Во втором случае расплавы охлаждали в режиме закалки, со скоростью ~ 60 °/с используя специально разработанный состав закалочной смеси с высокой теплопроводностью. Синтезированные образцы представляли собой плотные слитки с минимальной пористостью, внешний вид которых, представлен на рис.67.



Рисунок 67 - Внешний вид синтезированных слитков

Идентификацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), дифференциально-термического (ДТА) и микроструктурного анализов [111]. РФА проводили в центре коллективного пользования ИОНХ РАН на дифрактометре BRUKERD8 ADVANCE (Cu-K α -излучение, $\lambda = 0.1540$ нм, $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА). Съёмку осуществляли с шагом 0.005° в диапазоне углов 2θ 10° – 85° с выдержкой в каждой точке в течение 2 с. Обработку рентгенограмм проводили на основе базы данных ICDD PDF-2 и программных сред Diffrac.SuiteEVA и Topas. При обработке рентгенограмм использовали программы Diffrac.Suits software (Rietveld refinement). ДТА осуществляли с использованием терморегулятора Термодат 17Е3 с цифровой записью процессов нагрев–охлаждение с помощью компьютера. Точность определения температуры составляла 1°C . Подготовка образцов для микроструктурного анализа включала в себя: резку слитков на шайбы, шлифовку абразивом карбида кремния с зернистостью от 20 мкм до 1 мкм. Для оптических исследований проводили травление образцов в разбавленном растворе азотной кислоты с последующей отмывкой в ультразвуковой ванне. Микроструктуры образцов изучали с помощью оптического микроскопа EPIQUANT и растрового электронного микроскопа (РЭМ) Tescan Amber GMH, в центре коллективного пользования ИОНХ РАН [111]. Элементный состав устанавливали с применением детекторов SE2, BSE и элементного картирования методом рентгеноспектрального микроанализа. Съёмку проводили с нескольких областей поверхности образцов, а затем данные по составу усреднялись. Измерения температурных зависимости намагниченности осуществляли с помощью автоматизированного магнитометра в

магнитном поле 0.86 Т в диапазоне температур $\sim 80 - 650$ К. Электромагнитные измерения проводили на установке, состоящей из высокоточного источника тока, мультиметра Keithley – DMM6500, с программным обеспечением и постоянного магнита. Измерения проводили, используя 4-х контактный метод в магнитных полях 0 – 0.27 Тл. Качество электрических контактов проверяли путем измерения вольтамперных характеристик.

Анализ данных ДТА и РФА при более высоких концентрациях ферромагнитной фазы, чем это сделано в [102], подтверждало эвтектический характер взаимодействия в системе GaSb – MnSb. На рис.68 представлены термограммы нагрева и охлаждения синтезированного образца эвтектического состава 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb.

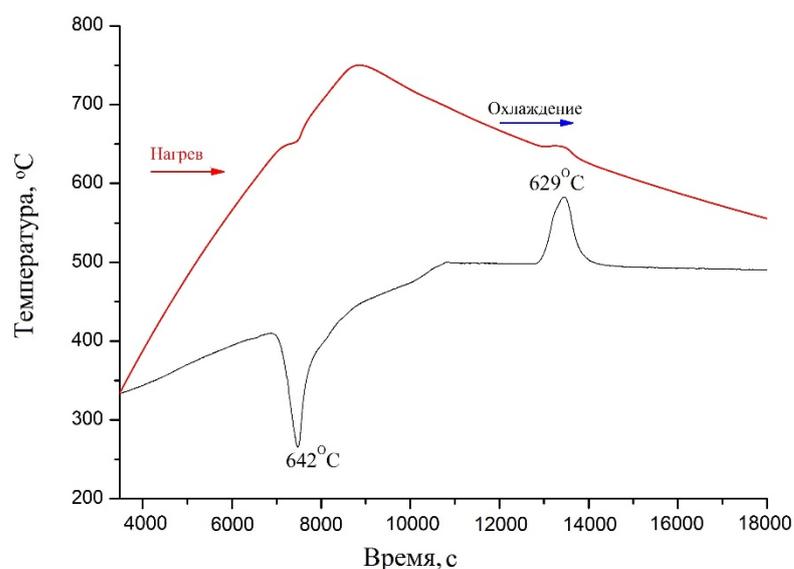


Рисунок 68 - Данные ДТА термограмма нагревания (красная) термограмма охлаждения (синяя)

На термограммах нагрева и охлаждения имели место эндотермический и экзотермический эффекты, соответствующие плавлению ликвидуса и кристаллизации эвтектики системы GaSb-MnSb. Температуры эффектов хорошо сходились с данными работы [102], что подтверждало эвтектический состав синтезированного образца. Результаты РФА дополняли данные ДТА. На рис.69 (а, б) представлены рентгенограммы образцов составов 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb, полученные при разных скоростях кристаллизации, где (I) относится к

образцу, полученному при скорости охлаждения $v_{(охл)} = 0.1$ /с, (II) относится к образцам, полученным при $v_{(охл)} = 60$ °/с [111].

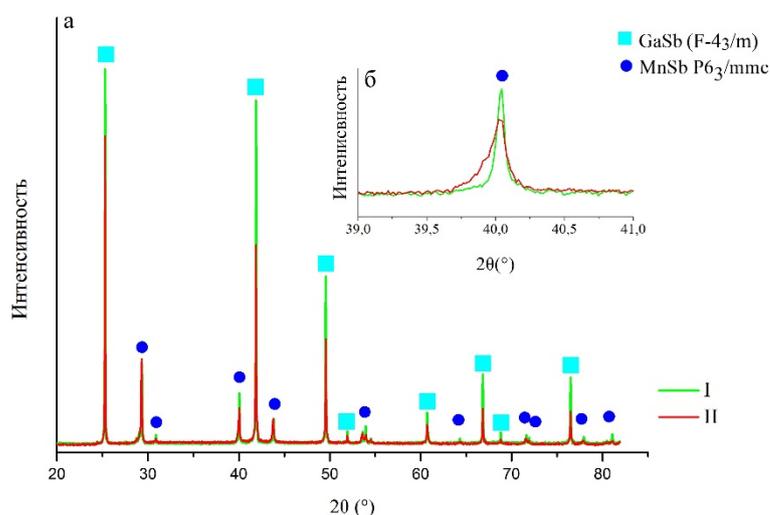


Рисунок 69 - Рентгенограммы образцов составов 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb, полученные при разных скоростях, где (I) образцы, полученные при скорости охлаждения $v_{(охл)} = 0.1$ /с, (II) при $v_{(охл)} = 60$ °/с

Индицируемые на рентгенограммах пики относились к фазам GaSb (ICDD PDF-2 [01-089-4166], F-4₃/m, кубическая структура, пр.гр. 216) и MnSb (ICDD PDF-2 [03-065-0388], P6₃/mmc, гексагональная структура, пр.гр. 194). Для образцов при $v_{(охл)} = 60$ °/с, пики были более размытыми и обладали меньшей интенсивностью по сравнению с образцами при $v_{(охл)} = 0.1$ °/с, что свидетельствовало об уменьшении размеров кристаллитов в композитах при увеличении скорости охлаждения (вставка к рис.69). Согласно микроструктурного исследования, размеры кристаллитов MnSb составляли при $v_{(охл)} = 0.1$ °/с 20 мкм, и при $v_{(охл)} = 60$ /с составляли 0.8-1 мкм. Характерное изменение ширины и формы основного пика антимионида марганца, свидетельствующие об изменении размера кристаллита MnSb, от скорости охлаждения показано на рис.69(б). Таким образом для эвтектического композита при увеличении скорости охлаждения в $\sim 6 \cdot 10^2$ раз размер кристаллитов ферромагнетика MnSb уменьшался в ~ 20 раз [111].

Аналогичные результаты по РФА были получены и для образцов заэвтектического состава 30 мол% GaSb и 70 мол% MnSb. На рис.70 (а, б) представлены рентгенограммы для образца при $v_{(охл)} = 0.1$ °/с (I) и при $v_{(охл)} = 60$ /с (II).

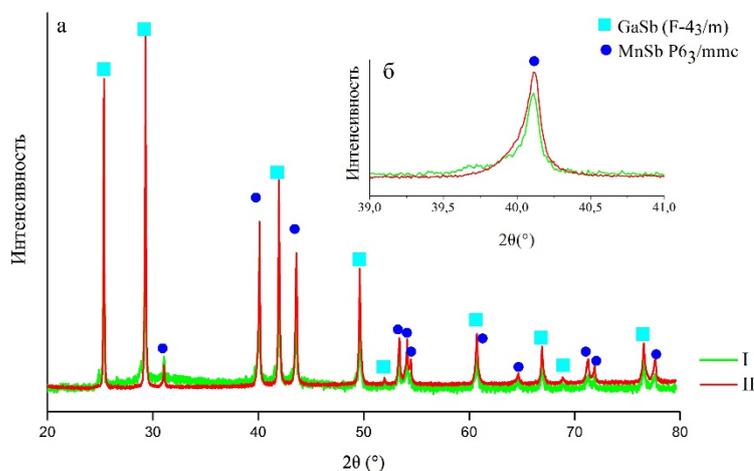


Рисунок 70 - Рентгенограммы образцов составов 30 мол% GaSb – 70 мол% MnSb, полученных при разных скоростях, где (I) при $v_{(охл)} = 0.1$ /с, (II) при $v_{(охл)} = 60$ °/с

На представленных рентгенограммах интенсивности пиков дифракции для незакаленных образцов были выше чем для закаленных. Характерное изменение ширины и формы основного пика антимонида марганца, свидетельствующие об изменении размера кристаллита MnSb, от скорости охлаждения показано на вставке рис.70. Следует отметить, что уменьшение размеров кристаллитов для эвтектического состава происходило интенсивнее, чем для заэвтектического состава.

Микроструктурные исследования, полученные с помощью металлографического микроскопа EPIQUANT и растрового электронного микроскопа (РЭМ) Tescan Amber, (дополнив результаты ДТА и РФА), и подтвердили эвтектический характер взаимодействия в системе GaSb-MnSb, а также влияние скорости охлаждения расплава на размер кристаллитов антимонида марганца. На рис.71 (а, б) представлены микроструктуры образцов состава 59 мол%

GaSb – 41 мол% MnSb, полученных при разных скоростях охлаждения: (а) при $v_{(охл)} = 0.1$ °/с; (б) при $v_{(охл)} = 60$ °/с.

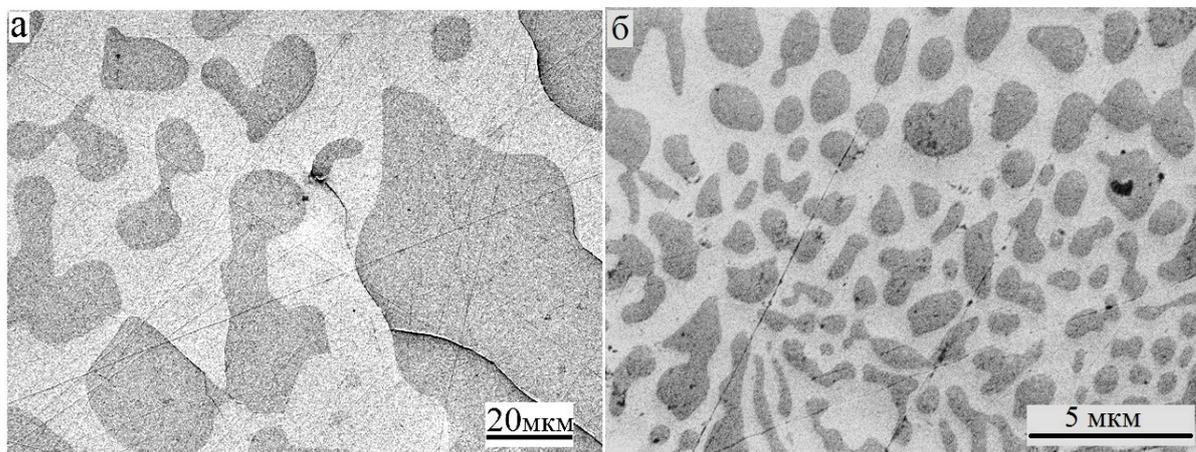


Рисунок 71 - Микроструктуры образцов полученных при разных скоростях охлаждения: (а) при $v_{(охл)} = 0.1$ °/с; (б) при $v_{(охл)} = 60$ °/с

Для образцов при $v_{(охл)} = 0.1$ °/с размер кристаллитов антимонида марганца составлял ~ 20 мкм, а для образцов при $v_{(охл)} = 60$ /с размер составлял $\sim 0.8-1$ мкм. Сравнение представленных микроструктур позволяет сделать вывод, что в случае закаленного образца распределение ферромагнитной фазы MnSb более равномерно чем для сплава с медленной скоростью кристаллизации. Результаты микроструктурных исследований эвтектического состава 30 мол% GaSb и 70 мол% MnSb были аналогичны.

Образцы состояли из фаз GaSb и MnSb, размеры которых уменьшались с ростом температуры охлаждения расплава. Для образцов при $v_{(охл)} = 0.1$ °/с размер кристаллитов антимонида марганца составлял 50 мкм, а для образцов при $v_{(охл)} = 60$ °/с размер составлял 3-5 мкм.

Эвтектический характер взаимодействия в системе GaSb - MnSb хорошо иллюстрирует рис.72, на котором представлена микроструктура закаленного образца состава 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb с элементным картированием. Такой вид микроструктуры типичен для эвтектики ламинарного типа.

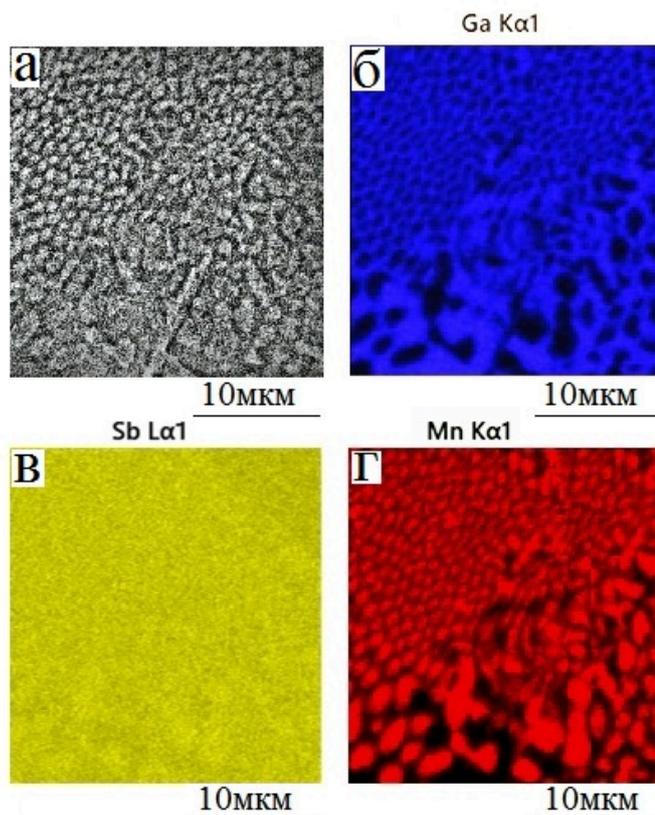


Рисунок 72 - Микроструктура (а) и картины распределения элементов Ga(б), Sb (в), Mn (г) сплава 59 мол% GaSb – 41мол% MnSb

4.2 Магнитные и электрические свойства сплавов системы GaSb – MnSb

Исследование магнитных свойств сплавов показало, что все синтезированные образцы являлись магнитомягкими ферромагнетиками, величина намагниченности в них возрастала с увеличением содержания MnSb.

На рис. 73(а, б) и 74(а, б) представлены температурные зависимости величины намагниченности составов: 30 мол% GaSb – 70 мол% MnSb (рис.73); и 59 мол% GaSb – 41мол% MnSb (рис.74), полученных при различных скоростях охлаждения расплава.

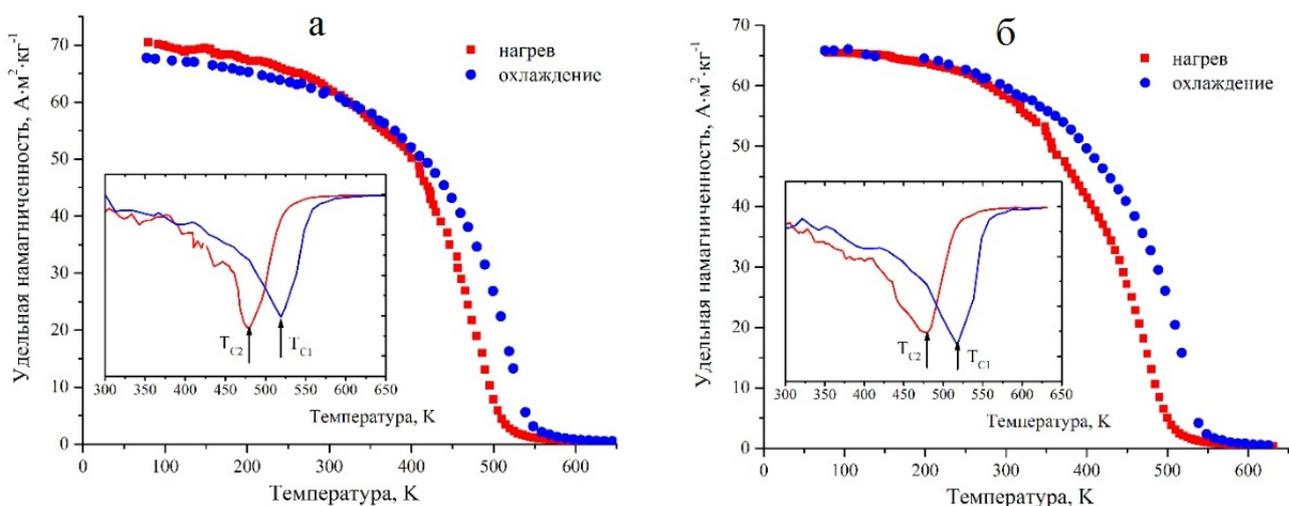


Рисунок 73 - Температурные зависимости намагниченности сплава состава 30 мол% GaSb – 70 мол% MnSb, а) скорость охлаждения $v_{(охл)} = 0.1$ /с, б) скорость охлаждения $v_{(охл)} = 60$ °/с

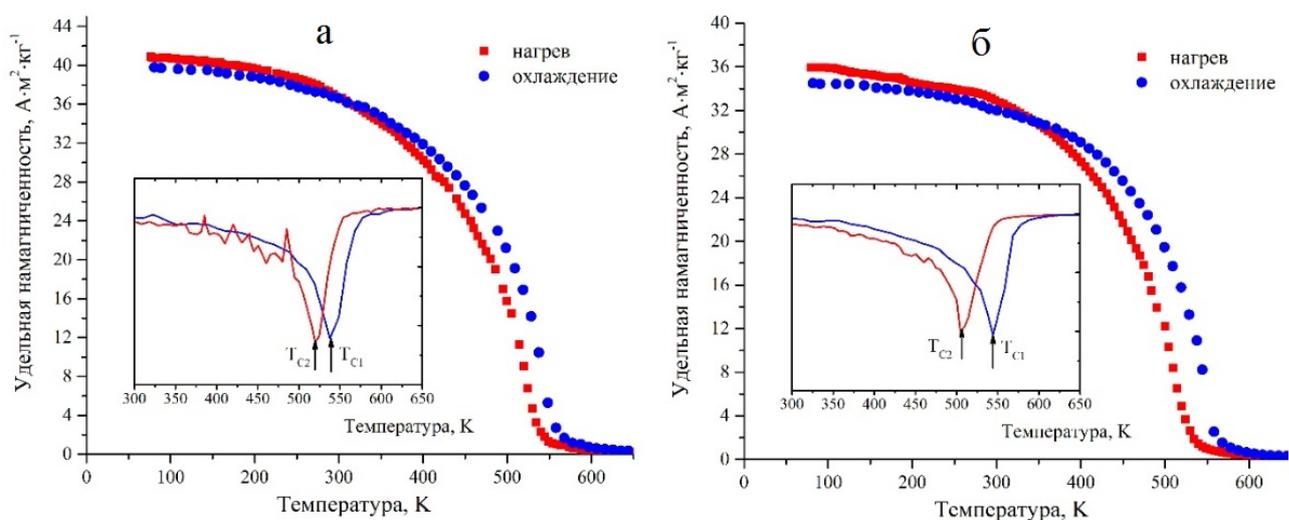


Рисунок 74 - Температурные зависимости намагниченности сплава состава 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb, (а) при скорости охлаждения $v_{(охл)} = 0.1$ /с, (б) при $v_{(охл)} = 60$ °/с

На температурных зависимостях намагниченности наблюдается температурный гистерезис намагниченности, что может быть связано с перераспределением входящих в состав магнитных кластеров MnSb ионов марганца и их стабилизацией в режимах охлаждения. Из литературных источников

известно, что температура Кюри MnSb стехиометрического состава достигает 600 К. В нашем случае температура Кюри, определенная по максимуму первой производной температурной зависимости намагниченности ($\Delta\sigma/\Delta T$) (вставки на рис. 73 и 74), в зависимости от состава составляла от 517 К до 544 К, и была ниже при измерениях в режиме нагрева. Увеличение температуры при измерениях в режиме охлаждения может быть обусловлено стабилизацией магнитных кластеров с понижением температуры. В случае закаленных образцов температура Кюри была выше, и составляла 544 К для состава 70 мол% GaSb – 30 мол% MnSb и 519 К для состава 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb. Это связано с размерным фактором ферромагнитной фазы. Размер включений MnSb в матрице полупроводника резко падал с ростом скорости кристаллизации. Значения удельной намагниченности в сплавах составов 30 мол% GaSb и 70 мол% MnSb и 59 мол% GaSb и 41 мол% MnSb составляли 65 и 34 $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$, соответственно. Рост удельной намагниченности объясняется увеличением содержания в образцах ферромагнитной фазы.

Магнитооптические (МО) спектры исследованных композитов представлены на рис.75. Естественно, для интерпретации полученных результатов необходимо сравнение с данными для чистого MnSb [72, 187].

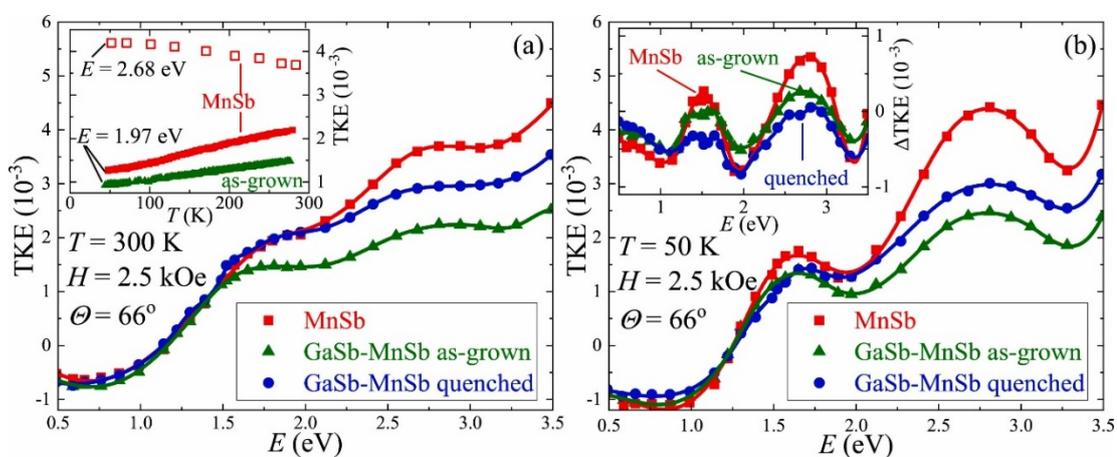


Рисунок 75 - Спектры экваториального эффекта Керра (ЭЭК или ТКЕ) образцов MnSb и GaSb–MnSb, измеренные в магнитном поле при 300 К (а) и 50 К (б)

На вставке на панели (а) показаны температурные зависимости сигнала ЭЭК для образцов MnSb и выращенных образцов GaSb–MnSb, измеренные при фиксированных энергиях фотонов 1,97 эВ и 2,68 эВ. На вставке на панели (б) показана разница спектров ЭЭК, измеренных при двух температурах.

Как показано на рис.75, а и б, спектры ЭЭК для образцов композита (как выращенного, так и закаленного) качественно аналогичны таковому для поликристалла MnSb. При более низких энергиях все спектры практически сливаются, но выше 1,4 эВ спектры ЭЭК для композитных образцов имеют меньшую интенсивность, что частично может быть связано с меньшим содержанием MnSb. Температурная зависимость сигнала ЭЭК в этом случае также аналогична и включает аномальное снижение интенсивности вне основных спектральных особенностей (см. вставку на рис.75, а) [72]. Отсутствие каких-либо дополнительных особенностей в спектрах ЭЭК композитов позволяет предположить, что в образцах отсутствуют дополнительные магнитные фазы (что согласуется с данными РФА и микроскопии)

Измерения электрических свойств композитных сплавов проводили как при наличии магнитного поля, так и в случае его отсутствия. На рис.76 представлены температурные зависимости электрического сопротивления в интервале 85 К - 300 К, сплавов, полученных при $v_{(охл)} = 60$ °/с в магнитном поле = 0 (образцы 1,3) и в магнитном поле = 0.27 Т (образцы 2,4), для составов: 30мол% GaSb и 70 мол% MnSb (образцы 1,2); 59мол% GaSb – 41мол% MnSb (образцы 3,4). С ростом температуры имело место линейное увеличение сопротивления для всех образцов, что характерно для металлического типа проводимости. Ощутимое влияние магнитного поля на сопротивление наблюдалось только для состава 59 мол% GaSb и 41 мол% MnSb, полученного при $v_{(охл)} = 60$ °/с (образец 4). Для этого образца имеет место наименьший размер включений ферримагнитной фазы.

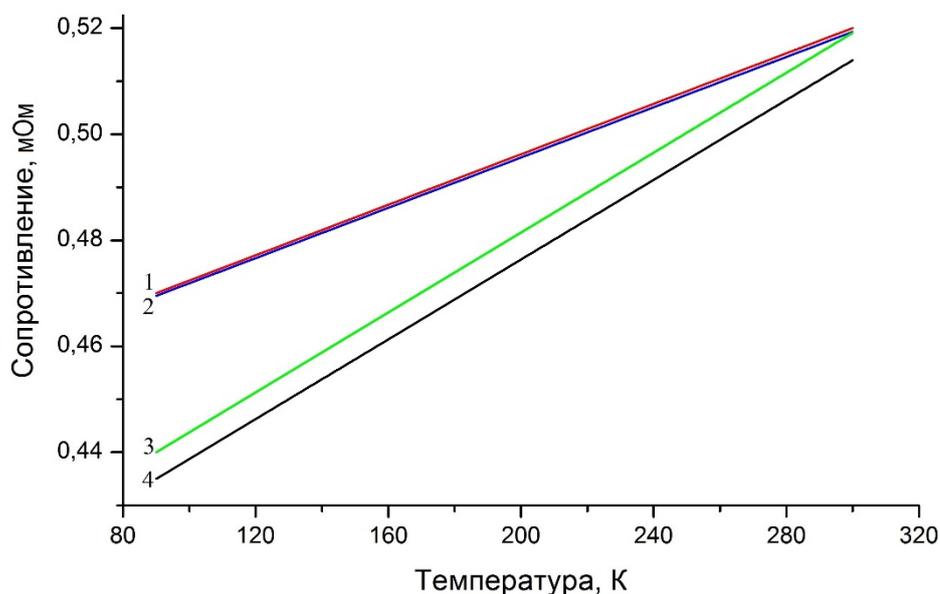


Рисунок 76 - Температурные зависимости электрического сопротивления, сплавов, полученных при $v_{(охл)} = 60$ °/с в магнитном поле = 0 (образцы 1,3) и в магнитном поле = 0.27 Т (образцы 2,4), состава 30мол% GaSb и 70 мол% MnSb (образцы 1,2) и состава 59мол% GaSb и 41мол% MnSb (образцы 3,4)

Значительное изменение магнетосопротивления при 300К было обнаружено в образце 1 состава 59 мол% GaSb и 41 мол% MnSb, полученного при $v_{(охл)} = 60$ °/с. Магнетосопротивление падало до магнитного поля насыщения 0.13 Т кривые на рис.77, а за тем незначительно увеличивалось, что связано с силой Лоренца. Такой вид магнетосопротивления характерен для спин поляризованной структуры. Для образца 2 с большим содержанием ферромагнитной фазы, также полученного в режиме закалки, спиновая поляризация практически отсутствовала. Это объяснялась более значительными размерами включений ферромагнитной фазы.

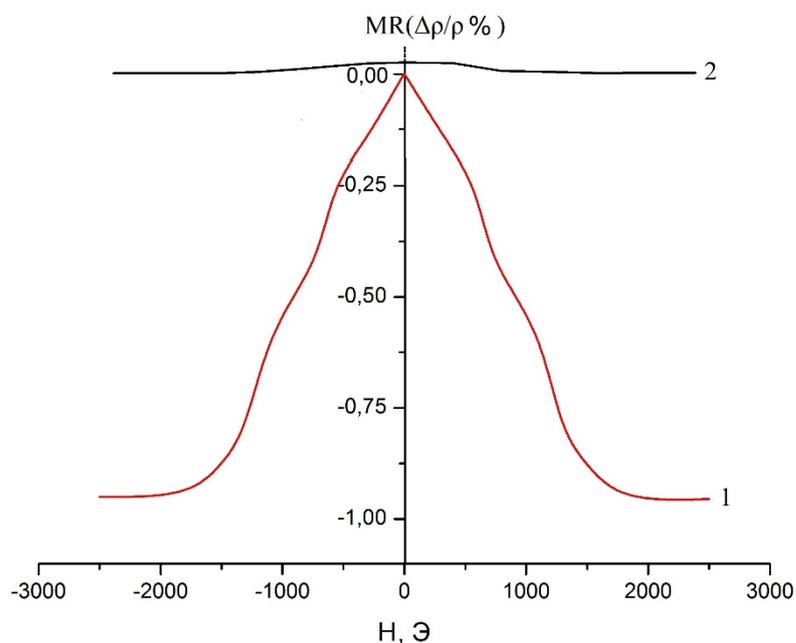


Рисунок 77 - Магнетосопротивление: образец 1 состава 59 мол% GaSb и 41 мол% MnSb, полученного при $v_{(охл)} = 60$ °/с образец 2 состава 30 мол% GaSb и 70 мол% MnSb, полученного при $v_{(охл)} = 60$ °/с

Выводы к главе 4

Вакуумно-ампульным методом при разных скоростях охлаждения синтезированы ферромагнитные композиты двух составов: эвтектический 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb, и заэвтектический 30 мол% GaSb – 70 мол% MnSb. Отмечено, что с ростом скорости охлаждения размер кристаллитов ферромагнитной фазы в композитах резко уменьшался. Для эвтектического состава это происходило более интенсивно, что коррелировало с результатами измерений электромагнитных свойств. Тенденция изменения величины магнетосопротивлениями от размера кристаллитов MnSb была значительнее нежели чем от состава композита. В закаленных композитах, как эвтектического, так и заэвтектического составов наблюдалось падение температуры Кюри. Для закаленных образцов эвтектического состава отмечалось появление отрицательного магнетосопротивления, величина которого увеличивалась с уменьшением размера включений ферромагнитной фазы MnSb. Величина магнитного поля насыщения при этом составила 0.13Т. Температурная зависимость сопротивления имела

линейный характер как в отсутствии, так и при наличии магнитного поля. Было показано, что сплавы являлись ферромагнетиками, намагниченность которых возрастала с увеличением содержания MnSb, при этом температура Кюри зависела от дисперсности и падала с уменьшением размера кристаллитов. Однородность распределения фаз в сплавах повышалась при увеличении скорости охлаждения расплава. Для эвтектического состава, полученного при скорости 60 °/с было обнаружено наличие отрицательного магнетосопротивления. Вид кривых магнетосопротивления и наличие магнитного поля насыщения свидетельствовали о возникновении спиновой поляризации. Вакуумно-ампульным методом при разных скоростях охлаждения синтезированы ферромагнитные композиты двух составов: эвтектический 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb, и заэвтектический 30 мол% GaSb – 70 мол% MnSb. Отмечено, что с ростом скорости охлаждения размер кристаллитов ферромагнитной фазы в композитах резко уменьшался. Для эвтектического состава это происходило более интенсивно, что коррелировало с результатами измерений электромагнитных свойств. В закаленных композитах, как эвтектического, так и заэвтектического составов наблюдалось падение температуры Кюри. Для закаленных образцов эвтектического состава отмечалось появление отрицательного магнетосопротивления, величина которого увеличивалась с уменьшением размера включений ферромагнитной фазы MnSb. Величина магнитного поля насыщения при этом составила 0.13Тл. Температурная зависимость сопротивления имела линейный характер как в отсутствии, так и при наличии магнитного поля. Синтезированные композиты, полученные при высоких скоростях охлаждения, особенно эвтектического состава, отличались высокой однородностью распределения фаз, что представляет интерес при использовании их для создания эффективных спин-поляризованных гранулированных структур методами лазерной абляции или магнетронного распыления.

ГЛАВА 5 Разработка физико-химических основ синтеза гранулированной спин-поляризованной структуры на основе сплавов системы полупроводник GaSb магнитотвердый ферромагнетик GaMn

Задача, решению которой посвящена данная глава: построение диаграммы состояния GaMn – GaSb комплексом методов физико-химического анализа, установление эвтектического типа взаимодействия в этой системе, с определением координат эвтектики и обоснованием условий синтеза магнитотвердого ферромагнетика на основе GaMn. Спин-вентильные структуры состоят из двух ферромагнетиков с разной коэрцитивной силой и немагнитной матрицы. Один из ферромагнетиков является магнитомягким, второй магнито жестким. Роль магнито жесткого ферромагнетика заключается в закреплении направленности магнитных моментов в спин-поляризованной структуры. В данной работе в качестве компонентов выбраны: магнитомягкий ферромагнетик MnSb; магнито жесткий ферромагнетик GaMn; полупроводник GaSb. В качестве первого этапа работы, было проведено исследование системы GaSb–GaMn.

5.1 Исследование фазовых равновесий в системе GaSb–GaMn

Исследование системы проводили комплексом методов физико-химического анализа. Образцы были синтезированы прямым сплавлением элементов высокой чистоты (Ga, Sb и Mn) в двойных кварцевых ампулах, запаянных под давлением при 10^{-3} Па. Кристаллизацию расплавов проводили с низкой скоростью, что способствовало образованию устойчивой моноклинной модификации GaMn. РФА (рис.78), ДТА и микроструктурные данные свидетельствовали о том, что система GaSb–GaMn относится к системам эвтектического типа [112]. Координаты эвтектики составляли 45 мол. % GaMn и 55мол% GaSb, $T_{пл} = 609$ °С. Температуры ликвидуса системы GaSb–GaMn ниже температуры перитектики GaMn, такая особенность диаграммы показывает путь стабилизации магнито жесткого ферромагнетика L_{10} -GaMn-модификации в широкой области составов системы GaSb–GaMn.

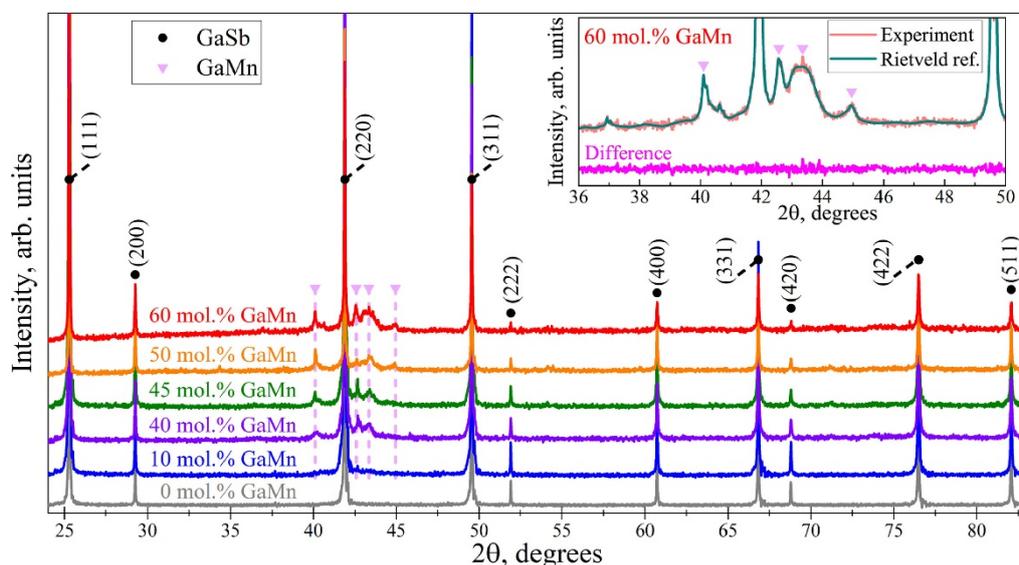


Рисунок 78 - Экспериментальные рентгенограммы исследованных сплавов системы GaSb–GaMn. На вставке — увеличенный фрагмент рисунка для образца с 60 мол.%GaMn

На рис.78 кружочками показано положение рентгеноструктурных пиков порошкового эталона фазы GaSb с соответствующими индексами Миллера. Треугольниками показаны рентгеновские пики, связанные с фазой GaMn. Вертикальные пунктирные линии иллюстрируют отсутствие зависящего от состава смещения этих пиков. Как видно из рис.78, все представленные рентгенограммы содержат пики, относящиеся к кубической фазе GaSb.

Увеличение содержания GaMn не влияет на относительную интенсивность и положение этих пиков, что позволяет предположить сохранение параметров решетки фазы GaSb в изученном диапазоне составов сплавов GaSb–GaMn. Можно наблюдать дополнительные пики ($2\theta = 39-46^\circ$), которые можно связать с фазой GaMn, поскольку их интенсивности увеличиваются с увеличением содержания GaMn. Следует отметить, что наблюдаемые пики не соответствуют элементарным фазам (Ga, Mn, Sb) или MnSb. Результаты РФА были дополнены исследованиями микроструктуры образцов. Оптические микрофотографии исследованных сплавов представлены на рис.79.

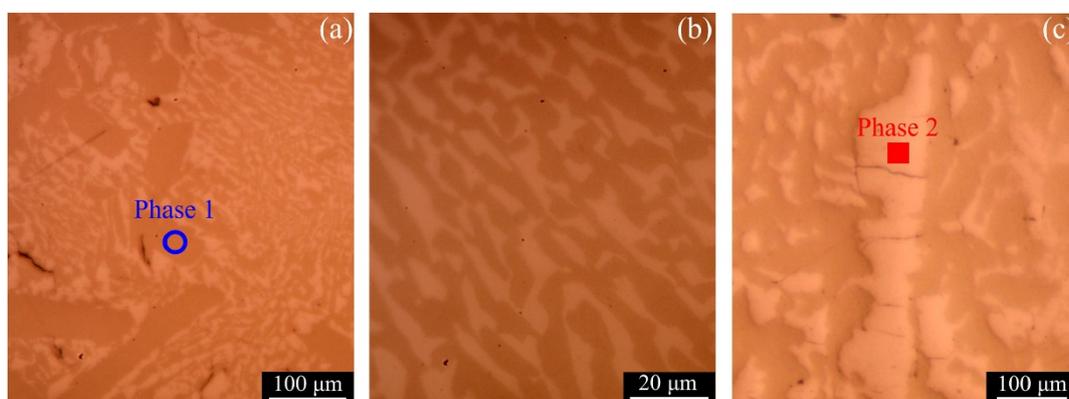


Рисунок 79 - Оптические изображения поверхности образца, демонстрирующие микроструктуру исследуемых сплавов для составов: (a) 40 мол.%GaMn; (b) 45 мол.%GaMn; (c) 60 мол.% GaMn

Как видно из рисунка, можно выделить две фазы, пространственное распределение этих фаз меняется с увеличением содержания GaMn [112]. Вид микроструктура образца состава 45 мол.% GaMn (рис. 79b) характерен для двухфазных эвтектических сплавов.

Это говорит о том, что сплав состава 55 мол.% GaSb и 45 мол.% GaMn близок к эвтектическому составу системы GaSb–GaMn. В связи с этим, на рис.79 (a и c) показаны микроструктуры сплавов до эвтектического и заэвтектического составов, соответственно.

Элементный состав каждой фазы определялся методом EDX-спектроскопии при СЭМ -исследовании поверхности образцов. СЭМ-изображения образцов с 40 мол.% GaMn (рис.80a) и 45 мол.%Ga Mn (рис.80b) демонстрирует те же двухфазные микроструктуры, соответствующие до эвтектическому и эвтектическому составам, о которых говорилось выше. EDX-анализ показывает, что изученные образцы содержат только три элемента — Ga, Sb и Mn.

Карты составов Mn и Sb показаны на рис.80 c и d соответственно. Подобные карты для Ga подтверждают его присутствие в обеих фазах, при этом атомы Sb обнаружены только в фазе 1, а атомы Mn — только в фазе 2, подразумевая, что это фазы GaSb и GaMn, соответственно.

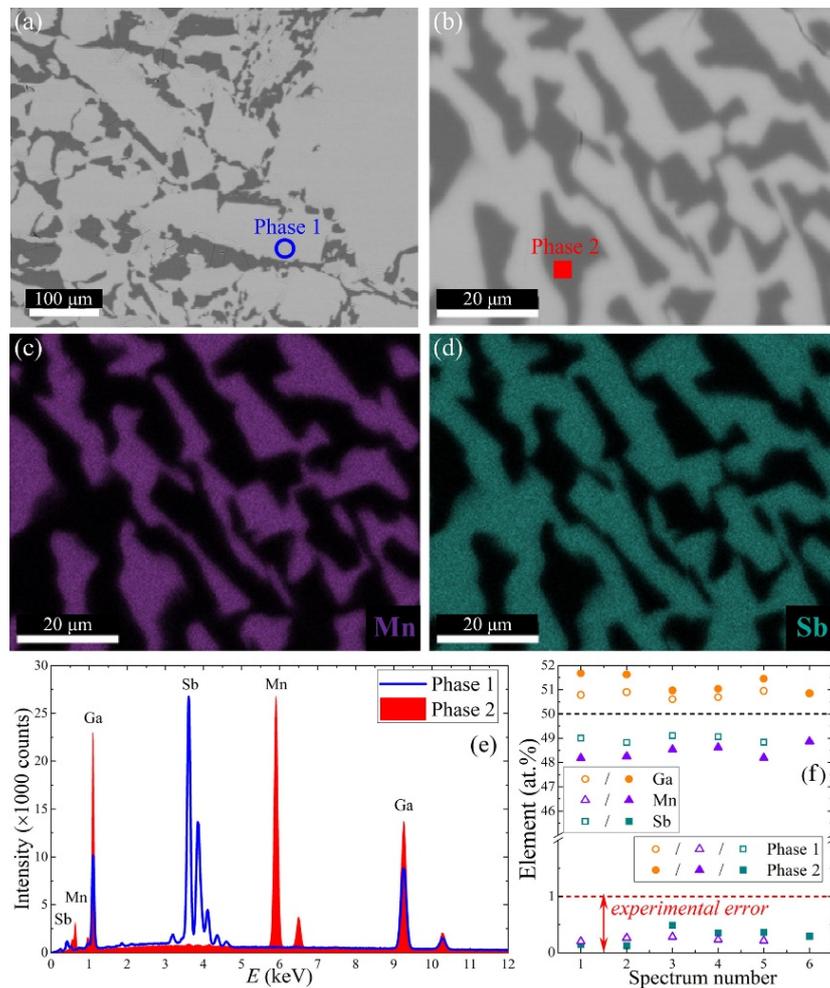


Рисунок 80 - СЭМ-изображения поверхности образцов:

(а) 40 мол.% GaMn и (б) 45 мол.% GaMn; Карты состава Mn (с) и Sb (д), полученные для региона, показанного на панели (б); (е) EDX-спектры, полученные для областей каждой фазы

Кривые ДТА исследованных сплавов GaSb с GaMn содержали пики, связанные с процессами плавления и кристаллизации эвтектики ($T_{эвт.}$) и ликвидуса ($T_{ликв.}$). Для образца с 45 мол.% GaMn наблюдаются только пики, связанные с эвтектическими превращениями (рис.81).

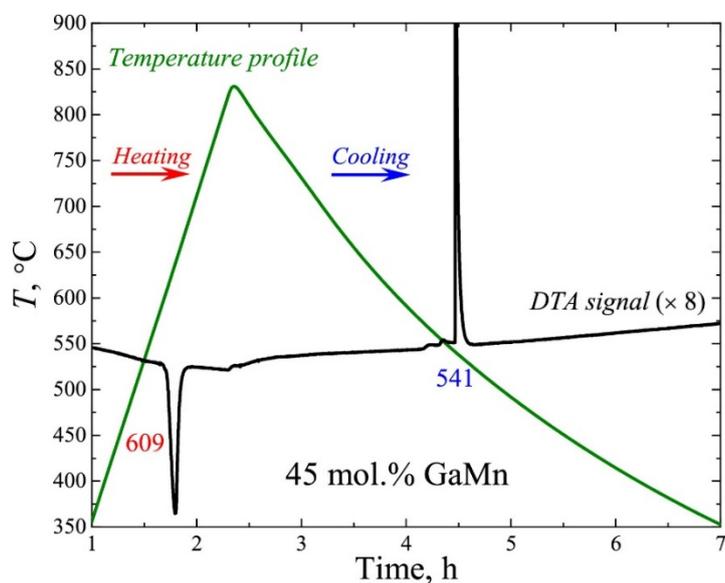


Рисунок 81 – Термограмма ДТА для образца 45 мол.%GaMn с соответствующим температурным профилем

По данным РФА, ДТА и микроструктурного анализа была построена фазовая диаграмма системы GaSb–GaMn, представленную на рис.82.

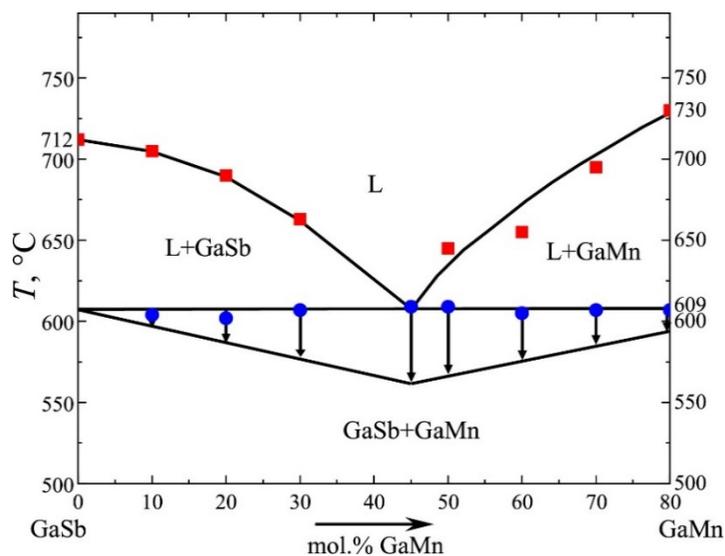


Рисунок 82 - Фазовая диаграмма системы GaSb–GaMn

Вертикальные стрелки показывают амплитуды тепловых эффектов, связанных с плавлением эвтектики.

Магнитные исследования сплавов GaSb с GaMn (рис.83) выявили наличие ферромагнитного отклика, величина которого росла с увеличением содержания GaMn.

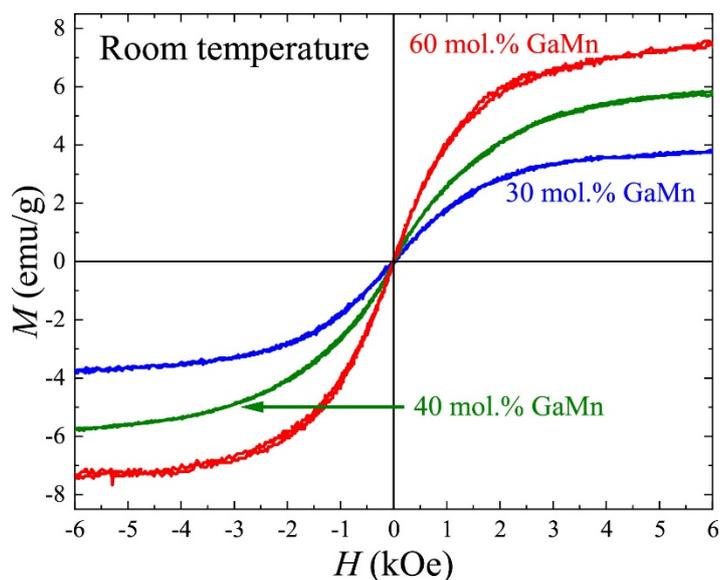


Рисунок 83 - Кривые намагничивания сплавов GaSb–GaMn, измеренные при 300К.

5.2 Триангуляция тройной системы магнитомягким ферромагнетиком MnSb-магнитотвердым магнетиком GaMn - полупроводником GaSb

Вторым этапом исследований было изучение характера взаимодействия между ферромагнетиками MnSb, GaMn и полупроводником GaSb. Согласно результатам, представленных в главе 4 и первой части главы 5 была приведена триангуляция части тройной системы Ga-Mn-Sb ограниченных бинарными разрезами MnSb - GaSb, GaMn - GaSb, MnSb- GaMn (рис.84).

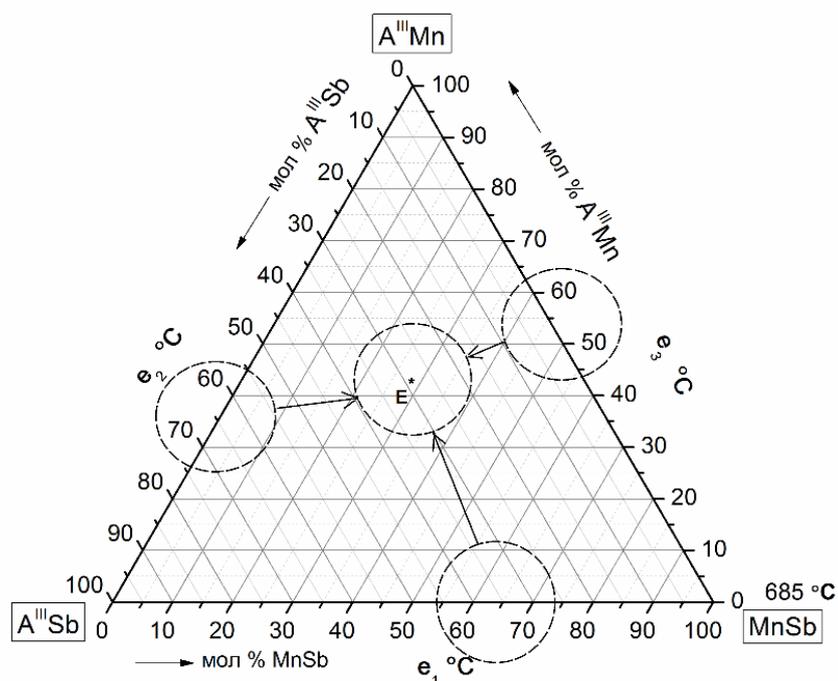


Рисунок 84 – Триангуляция $A^{III}Sb$ - $MnSb$ - $A^{III}Mn$ по соединениям с эвтектиками

Представленная триангуляция характеризуется наличием трех двойных эвтектик и одной тройной эвтектики. Для экспериментального подтверждения представленной триангуляции были синтезированы сплавы составов предполагаемой тройной эвтектики.

Данные РФА, ДТА и микроструктурный анализ подтвердили представленную триангуляцию тройной системы по бинарным системам $MnSb$ - $GaSb$, $GaMn$ - $GaSb$ и $MnSb$ - $GaMn$. На рис.85 представлена микроструктура тройной эвтектики, состоящей из фаз $MnSb$, $GaSb$ и $GaMn$.

Представленные результаты показывают пути получения прекурсоров для nano технологий синтеза гранулированных спин вентильных структур.

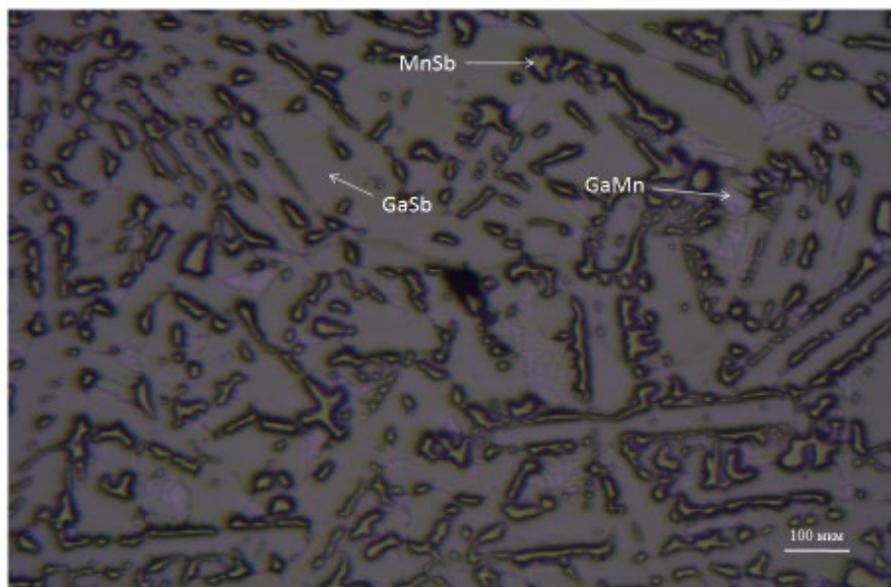


Рисунок 85 – Микроструктура тройной эвтектики фаз MnSb, GaSb и GaMn (темная с зеленоватым оттенком- MnSb, светлая фаза- GaSb, розовая GaMn)

Выводы к главе 5

Были синтезированы и исследованы композиты в системах полупроводник - магнитомягкий ферромагнетик, полупроводник – магнито жесткий ферромагнетик и полупроводник -магнитомягкий ферромагнетик - магнитотвердый ферромагнетик, в которых в качестве компонентов применялись: GaSb полупроводник, MnSb магнитомягкий ферромагнетик, GaMn магнитотвердый ферромагнетик.

Синтезированные композиты перспективны как материалы прекурсоров нанотехнологий при получении гранулированных структур и гранулированных спин-вентильных структур. Конкретные выводы, сделанные в ходе данного диссертационного исследования, представляются на следующих страницах.

Заключение по диссертации

В результате настоящей диссертационной работы получены тонкие пленки и объемные кристаллы высокотемпературного магнитомягкого ферромагнетика MnSb, а также композиты MnSb - GaSb с различным содержанием ферромагнитной фазы. Проведено комплексное исследование фазового равновесия системы GaSb–GaMn и установлен эвтектический характер взаимодействия в этой системе. Проведена триангуляция тройной диаграммы, ограниченной разрезами MnSb - GaSb, GaMn - GaSb и MnSb - GaMn.

По полученным результатам исследования в данной работе можно сделать следующие основные выводы:

1) Анализ литературных данных по физико-химическим свойствам полупроводника GaSb, магнитомягкого ферромагнетика MnSb и магнито жесткого ферромагнетика GaMn позволил обосновать их выбор в качестве компонентов систем MnSb - GaSb, GaMn - GaSb и MnSb – GaMn, а также определить методы синтеза объемных и пленочных образцов этих систем.

2) Использованы современные методы идентификации, включая рентгеноструктурный анализ, дифференциально-термический анализ, сканирующую электронную микроскопию и магнитооптические исследования. Методика синтеза тонких пленок и композитов GaSb–MnSb подробно описана, и продемонстрированы особенности их магнитных и электрических свойств в зависимости от технологических условий синтеза.

3) Синтезированы объемные кристаллы MnSb вакуумно-ампульным методом, обеспечивающим высокую точность состава синтезированных образцов. При получении слитков весом 10 грамм точность по составу составляла $\sim 10^{-3}$ масс%, что сопоставимо с содержанием примесей в реактивах.

4) Оригинальным методом, путем послойного напыления металлов Mn и Sb с последующим их термическим отжигом в условиях глубокого вакуума ($\sim 10^{-4}$ Па) получены пленки MnSb. Для оптимизации получения стехиометрического состава

пленок MnSb был проведен расчет плотности потоков и скорости конденсации паров металлов Mn и Sb.

5) Термограммы нагрева и охлаждения, полученные методом ДТА для композитов GaSb–MnSb, показали эндотермические и экзотермические эффекты, соответствующие плавлению ликвидуса и кристаллизации эвтектики системы GaSb–MnSb, что хорошо согласуется с литературными данными.

6) Исследовано влияние технологических условий синтеза на размер кристаллитов и однородность распределения фаз в синтезированных композитах MnSb - GaSb. Увеличение скорости кристаллизации приводило к уменьшению размеров кристаллитов и повышению однородности распределения фаз. В композитах эвтектического состава увеличение скорости охлаждения ($v_{(охл)}$) с 0.1 °C/с до 60 °C/с привело к уменьшению размеров кристаллитов MnSb с 20 мкм до 0,81 мкм.

7) Результаты РФА дополняли данные микроструктурного анализа. Для образцов при $v_{(охл)} = 60$ °/с пики обладали меньшей интенсивностью по сравнению с образцами при $v_{(охл)} = 0.1$ °/с, что свидетельствовало об уменьшении размеров кристаллитов в композитах при увеличении скорости охлаждения.

8) Установлена зависимость магнитных характеристик от параметров термообработки в полученных композитах MnSb – GaSb. Исследование магнетосопротивления показало наличие спиновой поляризации в образце эвтектического состава, полученном в режиме закалки. Обнаружено отрицательное магнетосопротивление для образца состава 59 мол.% GaSb – 41 мол.% MnSb при $T = 300$ К, где оно достигает насыщения при поле $H = 0,13$ Т.

9) Для интерпретации представленных в данной работе магнитооптических исследований композитов MnSb–GaSb было проведено сравнение с данными для чистого MnSb. Отсутствие каких-либо дополнительных особенностей в спектрах ЭЭК позволяет предположить, что в образцах не содержатся дополнительные магнитные фазы.

10) Проведены эксперименты по термическому отжигу, которые подтвердили, что точный контроль температурных параметров является критическим фактором для обеспечения стабильности фаз.

11) Исследовано фазовое равновесие системы GaSb–GaMn, установлен эвтектический характер взаимодействия в этой системе, координаты которого составляют 45 мол.% GaMn и 55мол% GaSb с $T_{пл} = 609^{\circ}\text{C}$. Показано, что температуры ликвидуса системы ниже температуры перитектического распада GaMn, что указывает на технологические условия стабилизации фазы L10-GaMn.

12) Проведена триангуляция тройной диаграммы, ограниченной разрезами MnSb - GaSb, GaMn - GaSb и MnSb- GaMn, согласно которой для этой системы характерно наличие трех двойных и одной тройной эвтектик.

13) Экспериментальные данные, выполненные с помощью РФА, ДТА и микроструктурного анализа подтвердили триангуляцию тройной системы и обосновывают основы технологии прекурсоров нанотехнологий синтеза гранулированных спин-вентильных структур.

Список использованных источников

1. Киттель Ч. Физическая теория ферромагнитных областей самопроизвольной намагниченности // Физика ферромагнитных областей. 1951. С. 19.
2. Luo Y. Current Status of Global NdFeB Magnets Industry // Proceedings of the 18th International Workshop on High Performance Magnets and Their Applications. HPMA'04, Annecy, France, 2004. Ed. by N. M. Dempsey and P. De Rango. 2004. V. 1. P. 28–39.
3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791 с.
4. Блейкмор Дж. Физика твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 608 с.
5. Огнев А. В., Самардак А. С., Воробьев Ю. Д., Чеботкевич Л. А. Магнитная анизотропия Co/Cu/Co пленок с косвенной обменной связью // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 6. С. 1054–1057. ISSN: 0367-3294
6. Vaibich M. N., Broto J. M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J. Giant Magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr Magnetic Superlattices // Physical Review Letters. 1988. V. 61. P. 2472. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2472>
7. Moodera J. S., Kinder L. R., Wong T. M., Meservey R. Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions // Physical Review Letters. 1995. V. 74. P. 3273. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.3273>
8. Marenkin S. F., Fedorchenko I. V., Izotov A. D., Vasil'ev M. G. Physicochemical Principles Underlying the Synthesis of Granular Semiconductor–Ferromagnet Magnetic Structures Exemplified by AIIGeAs₂ (AII = Zn, Cd) Materials // Inorganic Materials. 2019. V. 55. No. 9. P. 865-872.
9. Ril' A. I., Marenkin S. F. Cadmium Arsenides: Structure, Synthesis of Bulk and Film Crystals, Magnetic and Electrical Properties // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. V. 66. No. 14. P. 2005–2016.

10. Dahani A., Kacimi S., Boukortt A., Bououdina M., Zaoui A. DFT + U Analysis of Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Mn–As–Sb Ternary Systems // Journal of Materials Science. 2014. V. 27. P. 2263–2275. <https://doi.org/10.1007/s10948-014-2590-4>
11. Liang D., Yang Y. B., Yang W. Y., Zhu C. Y. Tunable structural and magnetic properties of NiAs-type Mn_xSb ($1.00 \leq x \leq 1.30$) compounds // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V. 856. P. 158184. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158184>
12. Okita T., Makino Y. Crystal Magnetic Anisotropy and Magnetization of MnSb // Journal of the Physical Society of Japan. 1968. V. 25. P. 120–124. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.25.120>
13. Seshu Bai V., Rama Rao K. V. S. Solid solutions of MnSb as recording media in optical memory applications // Journal of Applied Physics. 1984. V. 55. P. 2167–2169. <https://doi.org/10.1063/1.333598>
14. Tegus O., Brück E., Buschow K. H. J., de Boer F. R. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications // Nature. 2002. V. 415. P. 150–152. <https://doi.org/10.1038/415150>
15. Cooley J. A., Horton M. K., Levin E. E. From Waste-Heat Recovery to Refrigeration: Compositional Tuning of Magnetocaloric $Mn_{1+x}Sb$ // Chemistry of Materials. 2020. V. 32. No. 3. P. 1243–1249. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04643>
16. Mira J., Rivadulla F., Rivas J., Fondado A., Guidi T. Structural Transformation Induced by Magnetic Field and “Colossal-Like” Magnetoresistance Response above 313 K in MnAs // Physical Review Letters. 2003. V. 90. P. 097203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.097203>
17. Mizuguchi M., Akinaga H., Ono K., Oshima M. Crystallographic and magneto-optical studies of nanoscaled MnSb dots grown on GaAs // Applied Physics Letters. 2000. V. 76. P. 1743–1745. <https://doi.org/10.1063/1.126153>

18. Oveshnikov L. N., Granovsky A. B., Davydov A. B., Bogach A. V., Kharlamova A. M., Ril' A. I., Aronzon B. A. Magnetic and magnetotransport properties of MnSb polycrystals near equatomic composition // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2022. V. 563. P. 169873. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169873>
19. Kainzbauer P., Richter K. W., Ipser H. Experimental Investigation of the Binary Mn-Sb Phase Diagram // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2016. V. 37. P. 459–468. <https://doi.org/10.1007/s11669-016-0470-2>
20. Heusler F. Über magnetische Manganlegierungen (On Magnetic Manganese Alloys) // *Berichte der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*. 1903. V. 12. P. 219.
21. Alperin H. A., Brown P. J., Nathans R. Aspherical Spin Density in the Ferrimagnetic Compound Mn₂Sb // *Journal of Applied Physics*. 1963. V. 34. P. 1201–1202. <https://doi.org/10.1063/1.1729433>
22. Askheim N. E., Grønvold F. The Mn₂Sb phase composition and thermodynamic properties in the range 298 to 1000 K // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1969. V. 1. No. 2. P. 153–167. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(69\)90054-8](https://doi.org/10.1016/0021-9614(69)90054-8)
23. Vanyarkho V. G., Moshchalkova N. A., Gunchenko V. M., Fadeeva N. V. On the Existence of the Compound MnSb // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*. 1988. V. 24. No. 6. P. 900–903 (in Russian).
24. Ryzhkovskii V. M., Glazkov V. P., Goncharov V. S., Kozlenko D. P., Savenko B. N. Neutron diffraction investigation of the magnetic structure of the Mn₂Sb pnictide at high pressures // *Magnetism and Ferroelectricity*. 2002. V. 44. P. 2281–2286. <https://doi.org/10.1134/1.1529925>
25. Goncharov V. S., Ryzhkovskii V. M. Phase separation of Mn₂Sb at high pressures and temperatures // *Magnetism and Ferroelectricity*. 2011. V. 47. P. 1298–1301. <https://doi.org/10.1134/S0020168511120065>
26. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P., Kacprzak L., Scott W. W. (Eds.) *Binary Alloy Phase Diagrams*. Vol. 1. No. 2. Metals Park, OH: American Society for Metals, 1986.

27. Chen T., Charlan G. B., Keezer R. C. Growth of MnSb single crystals by pulling with a seed from nonstoichiometric molten solution // *Journal of Crystal Growth*. 1977. V. 37. No. 1. P. 29–36. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(77\)90140-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(77)90140-3)
28. Ryzhkovskii V. M., Goncharov V. S. Effect of high-pressure high-temperature processing on the phase composition and magnetic state of $Mn_{1+x}Sb$ ($0 \leq x \leq 1.0$) alloys // *Inorganic Materials*. 2010. V. 46. P. 226–231. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168510030039>
29. Romaka L., Tkachuk A., Stadnyk Yu., Romaka V. V., Horyn A., Korzh R. Peculiarity of component interaction in Zr–Mn–{Sn, Sb} ternary systems // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. V. 611. P. 401–409. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.078>
30. Teramoto I., Van Run A. M. J. G. The existence region and the magnetic and electrical properties of MnSb // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1968. V. 29. No. 2. P. 347–352, IN3–IN4, 353–355. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(68\)90080-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(68)90080-2)
31. Williams R. S. Über die Legierungen des Antimons mit Mangan, Chrom, Silicium und Zinn: des Wismuts mit Chrom und Silicium und des Mangans mit Zinn und Blei (On the Alloys of Antimony with Manganese, Chromium, Silicon and Tin; of Bismuth with Chromium and Silicon and of Manganese with Tin and Lead) // *Zeitschrift für Anorganische Chemie*. 1907. V. 55. No. 1. (in German)..
32. Guillaud C. Propriétés ferromagnétiques des alliages manganèse-antimoine et manganèse-arsenic // *Annales de Physique*. 1949. V. 12. No. 4. P. 671–703. <https://doi.org/10.1051/anphys/194912040671>
33. Coehoorn R., Haas C., de Groot R. A. Electronic structure of MnSb // *Physical Review B*. 1985. V. 31. No. 4. P. 1980–1996. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.1980>
34. Motizuki K. Recent advances in the theory of magnetism of NiAs-type transition-metal chalcogenides and pnictides // *Journal of Magnetism and Magnetic*

- Materials. 1987. V. 70. No. 1–3. P. 1–7. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(87\)90346-5](https://doi.org/10.1016/0304-8853(87)90346-5)
35. Shirai M., Tokioka Y. Theoretical study on photoemission spectra of ferromagnetic manganese pnictides // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1998. V. 88–91. P. 357–360. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(97\)00179-5](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(97)00179-5)
36. Van Roy W., Roelfsema R. F. B., Liu Z., Akinaga H., Miyanishi S., Manago T., Borghs G., De Boeck J. Control of the Schottky barrier height in epitaxial magnetic MnAs/n-GaAs and MnSb/n-GaAs contacts // Journal of Crystal Growth. 2001. V. 227–228. P. 852–856. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)00900-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)00900-9)
37. Kjekshus A., Pearson W. B. Phases with the nickel arsenide and closely-related structures // Progress in Solid State Chemistry. 1964. V. 1. P. 83–174. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(64\)90004-4](https://doi.org/10.1016/0079-6786(64)90004-4)
38. Jenkins S. J. Ternary half-metallics and related binary compounds: Stoichiometry, surface states, and spin // Physical Review B. 2004. V. 70. No. 24. P. 245401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.245401>
39. Singh P. Structure and growth of MnSb and MnBi thin films // Materials Letters. 1988. V. 7. No. 7–8. P. 293–298. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(88\)90162-0](https://doi.org/10.1016/0167-577X(88)90162-0)
40. R. W. G. Wyckoff, Crystal Structure, 2nd ed. (Interscience, New York, 1960)
41. Reimers W., Hellner E., Treutmann W., Heger G. Magnetic phase diagram of the system $Mn_{1-x}Cr_xSb$ ($0 \leq x \leq 1$) // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1982. V. 15. No. 16. P. 3597. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/16/017>
42. Bouwma J., van Bruggen C. F., Haas C., van Laar B. Neutron diffraction and magnetic properties of $Mn_{1+x}Sb_{1-y}Sny$ // J. Phys. Colloques. 1971. V. 32. No. C1. P. C1-78–C1-80. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1971122>
43. Radhakrishna P., Cable J. W. Inelastic-neutron-scattering studies of spin-wave excitations in the pnictides MnSb and CrSb // Physical Review B. 1996. V. 54. No. 17. P. 11940–11943. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11940>
44. **Jaloliddinzoda, M., Marenkin, S. F., Ril', A. I., Vasil'ev, M. G., Izotov, A. D., & Korkin, D. E. (2021). Synthesis of bulk crystals and thin films of the**

**ferromagnetic MnSb. Kondensirovannye Sredy I Mezhfaznye Granitsy =
Condensed Matter and Interphases, 23(3), 387-395.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3530>**

45. Jenkins S. J. Ternary half-metallics and related binary compounds: Stoichiometry, surface states, and spin // *Physical Review B*. 2004. V. 70. No. 24. P. 245401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.245401>
46. Chen T., Stutius W., Allen J. W., Stewart G. R. Magnetic and electric properties of MnSb // *AIP Conference Proceedings*. 1976. V. 29. P. 532–534. <https://doi.org/10.1063/1.30431>
47. Han G. C., Ong C. K., Liew T. Y. F. Magnetic and magneto-optical properties of MnSb films on various substrates // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. V. 192. No. 2. P. 233–237. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00545-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00545-9)
48. Polash Md. M. H., Mohaddes F., Rasouljanboroujeni M., Vashae D. Magnon-drag thermopower in antiferromagnets versus ferromagnets // *Journal of Materials Chemistry C*. 2020. V. 8. P. 4049–4057. <https://doi.org/10.1039/C9TC06330G>
49. Taylor A. E., Berlijn T., Hahn S. E., May A. F., Williams T. J., Poudel L., Calder S., Fishman R. S., Stone M. B., Aczel A. A., Cao H. B., Lumsden M. D., Christianson A. D. Influence of interstitial Mn on magnetism in the room-temperature ferromagnet $Mn_{1+\delta}Sb$ // *Physical Review B*. 2015. V. 91. No. 22. P. 224418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.224418>
50. Zhang H., Kushvaha S. S., Chen S., Gao X., Qi D., Wee A. T. S., Wang X.-S. Synthesis and magnetic properties of MnSb nanoparticles on Si-based substrates // *Applied Physics Letters*. 2007. V. 90. P. 202503. <https://doi.org/10.1063/1.2737908>
51. Burrows C. W., Dobbie A., Myronov M., Hase T. P. A., Wilkins S. B., Walker M., Mudd J. J., Maskery I., Lees M. R., McConville C. F., Leadley D. R., Bell G. R. Heteroepitaxial Growth of Ferromagnetic MnSb(0001) Films on Ge/Si(111) Virtual Substrates // *Crystal Growth & Design*. 2013. V. 13. No. 11. P. 4923–4929. <https://doi.org/10.1021/cg4011136>

52. Prinz G. A. Hybrid Ferromagnetic-Semiconductor Structure // *Science*. 1990. V. 250. No. 4984. P. 1092-1097. <https://doi.org/10.1126/science.250.4984.1092>
53. Low B. L., Ong C. K., Lin J., Huan A. C. H., Gong H., Liew T. Y. F. Structure and magnetization of MnSb thin films deposited at different substrate temperatures // *Journal of Applied Physics*. 1999. V. 85. P. 7340–7344. <https://doi.org/10.1063/1.369359>
54. Sun S., Murray C. B., Weller D., Folks L., Moser A. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices // *Science*. 2000. V. 287. No. 5460. P. 1989–1992. <https://doi.org/10.1126/science.287.5460.1989>
55. Akinaga H., Mizuguchi M., Ono K., Oshima M. Room-temperature thousandfold magnetoresistance change in MnSb granular films: Magnetoresistive switch effect // *Applied Physics Letters*. 2000. V. 76. P. 357–359. <https://doi.org/10.1063/1.125753>
56. Gai Z., Wu B., Pierce J. P., Farnan G. A., Shu D., Wang M., Zhang Z., Shen J. Self-Assembly of Nanometer-Scale Magnetic Dots with Narrow Size Distributions on an Insulating Substrate // *Physical Review Letters*. 2002. V. 89. No. 23. P. 235502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.235502>
57. Yuldashev Sh. U., Shon Y., Kwon Y. H., Fu D. J., Kim D. Y., Kim H. J., Kang T. W., Fan X. Enhanced positive magnetoresistance effect in GaAs with nanoscale magnetic clusters // *Journal of Applied Physics*. 2001. V. 90. P. 3004–3006. <https://doi.org/10.1063/1.1394156>
58. Edmonds K. W., Binns C., Baker S. H., Maher M. J., Thornton S. C., Tjernberg O., Brookes N. B. Size dependence of the magnetic moments of exposed nanoscale iron particles // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2001. V. 231. No. 1. P. 113–119. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)01349-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01349-4)
59. Shimizu H., Miyamura M., Tanaka M. Magneto-optical properties of a GaAs:MnAs hybrid structure sandwiched by GaAs/AlAs distributed Bragg reflectors: Enhanced magneto-optical effect and theoretical analysis // *Applied Physics Letters*. 2001. V. 78. P. 1523–1525. <https://doi.org/10.1063/1.1354657>

60. Tanaka M., Harbison J. P., DeBoeck J., Sands T., Philips B., Cheeks T. L., Keramidas V. G. Epitaxial growth of ferromagnetic ultrathin MnGa films with perpendicular magnetization on GaAs // *Applied Physics Letters*. 1993. V. 62. P. 1565–1567. <https://doi.org/10.1063/1.108642>
61. Yoshioka N., Koshimura M., Ono M., Takahashi M., Miyazaki T. Magnetic and magneto-optical properties of Mn-Sb alloys and multilayer films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1988. V. 74. No. 1. P. 51–58. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(88\)90149-7](https://doi.org/10.1016/0304-8853(88)90149-7)
62. Carey R., Thomas B. W. J., Bains G. S. Magnetic and magneto-optical characteristics of rf sputtered $\text{Mn}_x\text{Sb}_{1-x}$ films on substrates of glass, Mn and Sb // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1990. V. 83. No. 1–3. P. 21–22. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(90\)90416-N](https://doi.org/10.1016/0304-8853(90)90416-N)
63. Tatsuoka H., Kuwabara H., Oshita M., Nakanishi Y., Nakamura T., Fujiyasu H. Growth of epitaxial ferromagnetic MnSb layers by hot-wall epitaxy // *Journal of Applied Physics*. 1995. V. 77. P. 2190–2192. <https://doi.org/10.1063/1.358798>
64. Low B. L., Ong C. K., Han G. C., Gong H., Liew T. Y. F., Tatsuoka H., Kuwabara H., Yang Z. Morphology and magnetic analysis of MnSb films grown by hot-wall epitaxy // *Journal of Applied Physics*. 1998. V. 84. P. 973–977. <https://doi.org/10.1063/1.368162>
65. Albers W., Haas C. Band structure and the mechanism of electrical conduction in transition metal compounds // *Physics Letters*. 1964. V. 8. No. 5. P. 300–302. [https://doi.org/10.1016/S0031-9163\(64\)80005-6](https://doi.org/10.1016/S0031-9163(64)80005-6)
66. Marenkin S. F., Kochura A. V., Izotov A. D., et al. Manganese Pnictides MnP, MnAs, and MnSb are Ferromagnetic Semimetals: Preparation, Structure, and Properties (a Survey) // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018. V. 63. P. 1753–1763. <https://doi.org/10.1134/S0036023618140036>
67. Nogami M., Sekinobu M., Doi H. Hall Effect in Manganese Antimonide // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1964. V. 3. No. 10. P. 572. <https://doi.org/10.1143/JJAP.3.572>

68. Shahi N., Shukla G. K., Kumar V., Singh S. Spin reorientation and sign reversal of Berry curvature induced intrinsic anomalous Hall effect in the manganese pnictide MnSb // *Physical Review B*. 2024. V. 109. No. 24. P. 245136. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.109.245136>
69. Belov K. P., Zvezdin A. K., Kadomtseva A. M., Levitin R. Z. Spin-reorientation transitions in rare-earth magnets // *Soviet Physics Uspekhi*. 1976. V. 19. No. 7. P. 574. <https://doi.org/10.1070/PU1976v019n07ABEH005274>
70. Yamaguchi Y., Watanabe H., Suzuki T. Magnetic Moment of Excess Mn in Mn_{1+δ}Sb // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1976. V. 41. No. 2. P. 703–704. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.41.703>
71. Oveshnikov L. N., Zav'yalov S. A., Trunkin I. N., et al. Structural characterization and magnetic response of poly(p-xylylene)–MnSb and MnSb films deposited at cryogenic temperature // *Scientific Reports*. 2021. V. 11. P. 16004. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95475-9>
- 72. Oveshnikov L. N., Granovsky A. B., Jaloliddinzoda M., Morgun L. A., Davydov A. B., Gan'shina E. A., et al. Characterization of the quenched GaSb–MnSb composites with high fraction of the ferromagnetic component // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2023. V. 565. P. 170242. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.170242>**
73. Fukushima T., Shinya H., Masago A., Sato K., Katayama-Yoshida H. Theoretical prediction of maximum Curie temperatures of Fe-based dilute magnetic semiconductors by first-principles calculations // *Applied Physics Express*. 2019. V. 12. No. 6. P. 063006. <https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab2360>
74. Ma S. C., Hou D., Gong Y. Y., Wang L. Y., Huang Y. L., Zhong Z. C., Wang D. H., Du Y. W. Giant magnetocaloric and magnetoresistance effects in ferrimagnetic Mn_{1.9}Co_{0.1}Sb alloy // *Applied Physics Letters*. 2014. V. 104. P. 022410. <https://doi.org/10.1063/1.4862332>
75. Cui B. Z., Marinescu M., Liu J. F. Ferromagnetic Tetragonal L10-Type MnGa Isotropic Nanocrystalline Microparticles // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2013. V. 49. No. 7. P. 3322–3325. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2245868>

76. Lu X. S., Liang J. K., Shi T. J., Zhou M. Q. A X-Ray Investigation Of The Manganese-Gallium System // *Acta Physica Sinica*. 1980. V. 29. No. 4. P. 469–484. <https://doi.org/10.7498/aps.29.469>
77. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: Т. 1. Под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
78. Бобров А. И., Павлова Е.Д., Кудрин А.В., Малехонова Н.В. Исследования структуры ферромагнитного слоя GaMnSb // *Физика и техника полупроводников*. – 2013. – Т. 47. – №. 12. – С. 1613-1616.
79. Gourdon O., Miller G. J. Reinvestigation of the GaMn structure and theoretical studies of its electronic and magnetic properties // *Journal of Solid State Chemistry*. 2003. V. 173. No. 1. P. 137–147. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00031-2](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00031-2)
80. Li L., Pan D., Xue Y., Wang X., Lin M., Su D., Zhao J. Near full-composition-range high-quality GaAs_{1-x}Sb_x nanowires grown by molecular-beam epitaxy // *Nano Letters*. 2017. V. 17. No. 2. P. 622–630. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03326>
81. Kroemer H. The 6.1 Å family (InAs, GaSb, AlSb) and its heterostructures: a selective review // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2004. V. 20. No. 3–4. P. 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2003.08.003>
82. Dutta P. S., Ostrogorsky A. G. Segregation of tellurium in GaSb single crystals and associated diffusion coefficient in the solute layer // *Journal of Crystal Growth*. 1999. V. 197. No. 4. P. 749–754. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00976-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00976-2)
83. Blunt R. F., Hosler W. R., Frederikse H. P. R. Electrical and optical properties of intermetallic compounds. II. Gallium antimonide // *Physical Review*. 1954. V. 96. No. 3. P. 576. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.96.576>
84. Welker H. Z. Physics of the III–V Semiconductors // *Naturforsch.* 1957. V. 8a. P. 248.
85. Glazov V. M., Petrov D. A. The Thermal Stability of Liquid Aluminum, Gallium and Indium Antimonides // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk*. 1958. No. 4. P. 125–129.

86. Miller J. F., Goering H. L., Himes R. C. Preparation and Properties of AlSb-GaSb Solid Solution Alloys // Journal of The Electrochemical Society. 1960. V. 107. No. 6. P. 527. <https://doi.org/10.1149/1.2427736>
87. Gilliland G. D. Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors // Materials Science and Engineering: R: Reports. 1997. V. 18. No. 3–6. P. 99–399. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(97\)80003-4](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(97)80003-4)
88. Rogalski A., Antoszewski J., Faraone L. Third-generation infrared photodetector arrays // Journal of Applied Physics. 2009. V. 105. No. 9. <https://doi.org/10.1063/1.3099572>
89. Bednar J., Smirous K. Melting Points of Gallium and Indium Antimonides // Czech Journal of Physics. 1955. V. 5. P. 546.
90. Greenfield I. G., Smith R. L. Gallium-Antimony System // JOM. 1955. V. 7. P. 351–353. <https://doi.org/10.1007/BF03377506>
91. Bignazzi A., et al. Low temperature photoluminescence of tellurium-doped GaSb grown by molecular beam epitaxy // Journal of Crystal Growth. 1996. V. 169. No. 3. P. 450–456. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00441-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00441-1)
92. Gotoh H., Sasamoto K., Kuroda S., Yamamoto T., Tamamura K., Fukushima M., Kimata M. S-doping of MBE-GaSb with H₂S gas // Japanese Journal of Applied Physics. 1981. V. 20. No. 12. P. L893.
93. Papis E., Piotrowska A., Kamińska E., Gołaszewska K., Kruszka R., Piotrowski T. T., Wawro A. Sulphur passivation of GaSb, InGaAsSb and AlGaAsSb surfaces // Physica Status Solidi C. 2007. V. 4. No. 4. P. 1448-1453. <https://doi.org/10.1002/pssc.200674147>
94. Bessolov V. N., Lebedev M. V., Novikov E. B., Tsarenkov B. V. Sulfide passivation of III–V semiconductors: Kinetics of the photoelectrochemical reaction // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 1993. V. 11. No. 1. P. 10–14. <https://doi.org/10.1116/1.586710>

95. Wang B., Wei Z., Li M., Liu G., Zou Y., Xing G., Ma X. Tailoring the photoluminescence characteristics of p-type GaSb: The role of surface chemical passivation // *Chemical Physics Letters*. 2013. V. 556. P. 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.11.041>
96. Berkowitz A. E., Mitchell J. R., Carey M. J., Young A. P., Zhang S., Spada F. E., Thomas G. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys // *Physical Review Letters*. 1992. V. 68. No. 25. P. 3745. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.3745>
97. Новоторцев В. М., Кочура А. В., Маренкин С. Ф., Федорченко И. В., Дрогунов С. В. Синтез и магнитные свойства эвтектики системы InSb–MnSb // *Журнал неорганической химии*. 2011. Т. 56. № 12. С. 2038–2044.
98. Новоторцев В. М., Захаров И. С., Кочура А. В., Маренкин С. Ф., Лайхо Р., Лахдеранта Е., Юрьев Г. С. Ферромагнетизм сплавов InSb с Mn // *Журнал неорганической химии*. 2006. Т. 51. С. 1729–1733.
99. Kochura A. V., Aronzon B. A., Lisunov K. G., Lashkul A. V., Sidorenko A. A., De Renzi R., Lähderanta E. Structural and magnetic properties of $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$: Effect of Mn complexes and MnSb nanoprecipitates // *Journal of Applied Physics*. 2013. V. 113. No. 8. <https://doi.org/10.1063/1.4792652>
100. Изотов А. Д., Маренкин С. Ф., Федорченко И. В., Румянцев А. С., Кочура А. В., Трухан В. М., Шелковая Т. В. Магнитные свойства эвтектического сплава системы InSb–MnSb // *Перспективные материалы*. 2011. № 11. С. 228–231.
101. Луцев Л.В. Спиновые возбуждения в гранулированных структурах с ферромагнитными наночастицами // *Физика твердого тела*, 2002, том 44, вып. 1 с. 97-105.
102. Маренкин С. Ф., Трухан В. М., Труханов С. В., Федорченко И. В., Новоторцев В. М. Фазовые равновесия, электрические и магнитные свойства эвтектики системы GaSb–MnSb // *Журнал неорганической химии*. 2013. Т. 58, № 11, с. 1478–1483

103. Алиев, Г.И. Сафалиев, А.Н. Гулиев // Изв. АН СССР. // Неорган. материалы. 1974. Т. 10. № 10. С. 1778.
104. Fuchs F. J. Ultrasonic cleaning and washing of surfaces // Power Ultrasonics. Woodhead Publishing, 2015. P. 577–609. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-028-6.00019-3>
105. Yao Y., Pan Y., Liu S. Power ultrasound and its applications: A state-of-the-art review // Ultrasonics Sonochemistry. 2020. V. 62. P. 104722. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104722>
106. Arefi-Oskoui S., et al. A review on the applications of ultrasonic technology in membrane bioreactors // Ultrasonics Sonochemistry. 2019. V. 58. P. 104633. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104633>
107. Kentish S., Ashokkumar M. The physical and chemical effects of ultrasound // Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing. New York, NY: Springer New York, 2010. P. 1–12. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7472-3_1
108. Bermúdez-Aguirre D., Mobbs T., Barbosa-Cánovas G. V. Ultrasound applications in food processing // Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing. 2011. P. 65–105. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7472-3_3
109. Shah S. I., Jaffari G. H., Yassitepe E., Ali B. Evaporation: Processes, bulk microstructures, and mechanical properties // Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. 2010. P. 135–252. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00004-1>
110. Maissel L. I., Glang R., Budenstein P. P. Handbook of Thin Film Technology // Journal of The Electrochemical Society. 1971. V. 118. No. 4. P. 114C. <https://doi.org/10.1149/1.2408101>
111. **Джалолдинзода М., Биктеев А.А., Маренкин С.Ф. Влияние дисперсности на электромагнитные свойства композитов полупроводник-ферромагнетик GaSb-MnSb // Тезисы докладов III Всероссийской молодежной конференции «Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные**

исследования». Воронеж: ООО "Издательство "Научная книга", 2023. С. 54-56

112. Marenkin S.F., Korkin D.E., Jaloliddinzoda M., Oveshnikov L.N., Ril' A.I., and Ovcharov A.V. Phase diagram of the semiconductor GaSb–ferromagnet GaMn system // **Materials Chemistry and Physics**. 2023. V. 300. P. 127549. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127549>
113. Bhadeshia, H.K.D.H. Teaching Materials. Available online: <http://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/teaching.html> (accessed on 4 October 2021).
114. Gilmore C. J., Kaduk J. A., Schenk H., Wiley J. (Eds.) International Tables for Crystallography: Powder Diffraction. Volume H. International Union of Crystallography, 2019.
115. Razeghi M. Crystalline properties of solids // **Fundamentals of Solid State Engineering**. Boston, MA: Springer US, 2009. P. 1–43. https://doi.org/10.1007/978-0-387-92168-6_1
116. Sharma R., Bisen D. P., Shukla U., Sharma B. G. X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials // **Recent Research in Science and Technology**. 2012. V. 4. No. 8. P. 77–79.
117. ICDD. PDF-4+; ICDD: Newtown Square, PA, USA, 2022.
118. Guma T. N., Madakson P. B., Yawas D. S., Aku S. Y. X-ray diffraction analysis of the microscopies of some corrosion-protective bitumen coatings // **International Journal of Modern Engineering Research**. 2012. V. 2. P. 4387–4395.
119. Hull, B.; John, V.B. **Non-Destructive Testing**; Macmillan and Hound Mills Education Ltd.: Hampshire, UK, 1989.
120. Hart M. Bragg angle measurement and mapping // **Journal of Crystal Growth**. 1981. V. 55. No. 2. P. 409–427. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90046-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90046-4)
121. Fewster P. F. Absolute lattice parameter measurement // **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. 1999. V. 10. P. 175–183. <https://doi.org/10.1023/A:1008935709977>

122. Magner S. H., De Angelis R. J., Weins W. N., Makinson J. D. A historical review of retained austenite and its measurement by X-ray diffraction // *Advances in X-Ray Analysis*. 2002. V. 45. P. 92–97.
123. Jesche A., Fix M., Kreyssig A., Meier W. R., Canfield P. C. X-Ray diffraction on large single crystals using a powder diffractometer // *Philosophical Magazine*. 2016. V. 96. No. 20. P. 2115–2124. <https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1192725>
124. Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K. X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems. Springer Science & Business Media, 2011. 310 p.
125. Fultz B., Howe J. M. Transmission electron microscopy and diffractometry of materials. 4th ed. Springer Science & Business Media. 2012. 764 p.
126. Lee M. X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications. CRC Press, 2017. 302 p. ISBN: 1315361973.
127. Rodríguez I., Gautam R., Tinoco A. D. Using X-ray diffraction techniques for biomimetic drug development, formulation, and polymorphic characterization // *Biomimetics*. 2020. V. 6. No. 1. P. 1. <https://doi.org/10.3390/biomimetics6010001>
128. Henry N. F. M., Lipson H., Wooster W. A. The interpretation of X-ray diffraction photographs. Macmillan, Ltd.: London, UK, 1961.
129. Rietveld, H.M. The Rietveld method. *Phys. Scr.* 2014, 89, 098002.
Rietveld H. M. The rietveld method // *Physica Scripta*. 2014. T. 89. No. 9. C. 098002. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/9/098002>
130. West A. R. *Solid State Chemistry and Its Applications*. John Wiley & Sons, 2022. 896 p.
131. Bemporad E., Brisotto M., Depero L. E., Gelfi M., Korsunsky A. M., Lunt A. J. G., Sebastiani M. A critical comparison between XRD and FIB residual stress measurement techniques in thin films // *Thin Solid Films*. 2014. V. 572. P. 224–231. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.09.053>

132. Weertman J. R. Hall-Petch strengthening in nanocrystalline metals // *Materials Science and Engineering: A*. 1993. V. 166. No. 1–2. P. 161–167. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90319-A](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90319-A)
133. Naqash S., Gerhards M. T., Tietz F., Guillon O. Coefficients of Thermal Expansion of Al- and Y-Substituted NaSICON Solid Solution $\text{Na}_{3+2x}\text{Al}_x\text{Y}_x\text{Zr}_{2-2x}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ // *Batteries*. 2018. V. 4. No. 3. P. 33. <https://doi.org/10.3390/batteries4030033>
134. G. Agricola, *De Re Metallica*, Froben, Basel, 1556.
135. Seebeck T. J. Magnetic polarization of metals and ores by temperature differences // *Abhandlungen der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*. 1822. P. 265–373.
136. Le Chatelier H. De l'action de la chaleur sur les argiles // *Bulletin de Minéralogie*. 1887. V. 10. No. 5. P. 204–211.
137. Roberts-Austen W. C. Fifth Report to the Alloys Research Committee: Steel // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*. 1899. V. 56. No. 1. P. 35–102. https://doi.org/10.1243/PIME_PROC_1899_056_010_02
138. G. K. Burgess, *Bull. Bur. Stan.*, Washington, 4 (1908) 180.
139. Joule J. P. *The Scientific Papers of James Prescott Joule*. Vol. 1. The Society, 1884.
140. N. S. Kumakov, *Z. anorg. Chem.*, 42 (1904) 184.
141. Boersma S. L. A theory of differential thermal analysis and new methods of measurement and interpretation // *Journal of the American Ceramic Society*. 1955. V. 38. No. 8. P. 281–284. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1955.tb14945.x>
142. Watson E., O'Neill M. J., Justin J., Brenner N. A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis // *Analytical Chemistry*. 1964. V. 36. No. 7. P. 1233–1238. <https://doi.org/10.1021/ac60213a019>
143. Sykes C. Methods for investigating thermal changes occurring during transformations in a solid solution // *Proceedings of the Royal Society of London*.

Series A-Mathematical and Physical Sciences. 1935. V. 148. No. 864. P. 422–446.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0027>

144. C. Eyraud, C.R. Acad. Sci, Paris. V. 240 (1955) P. 862.
145. Clarebrough L. M., Hargreaves M. E., Michell D., West G. W. The determination of the energy stored in a metal during plastic deformation // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. 1952. V. 215. No. 1123. P. 507–524.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1952.0228>
146. P.J. Haines, M. Reading, F.W. Wilburn. Chapter 5 - Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry // Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry V. 1. 1998. P. 279-361
147. Wilburn F., Sharp J. The bed-depth effect in the thermal decomposition of carbonates // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 1993. V. 40. №. 1. P. 133-140. <https://doi.org/10.1007/bf02546563>
148. Kaye G. W. C., Laby T. H. Tables of Physical and Chemical Constants. Longmans, Green and Co, 1911. 161 p.
149. J. P. Redfem, Differential Thermal Analysis, (R. C. Mackenzie, Ed.), Vol. 2, Academic Press, London, 1972, Chap. 30.
150. Peregrina-Barreto H., Terol-Villalobos I. R., Rangel-Magdaleno J. J., Herrera-Navarro A. M., Morales-Hernández L. A., Manríquez-Guerrero F. Automatic grain size determination in microstructures using image processing // Measurement. 2013. V. 46. No. 1. P. 249–258.
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2012.06.012>
151. Allegro S., Chanel C., Jacot J. Particle size analysis under a microscope // Particle Characterization, Proceedings of the International Conference on Particle Characterization, ICPC'96, Philadelphia, PA, USA, February 1996. IEEE, 1996.
152. <https://www.astm.org/Standards>

153. Shirsat T., Bairagi V. Metallographic Image Analysis for Quality Assurance of Metals: A Review // Sustainable Technology and Advanced Computing in Electrical Engineering. Conference Paper. 2022. V. 939. P. 1135–1147.
154. Knoll M., Ruska E. Das Elektronenmikroskop // Zeitschrift für Physik. 1932. V. 78. P. 318–339. <https://doi.org/10.1007/BF01342199>
155. Ardenne M. V., Hawkes P., Mulvey T. On the history of scanning electron microscopy, of the electron microprobe, and of early contributions to transmission electron microscopy // Advances in Imaging and Electron Physics. 2021. V. 220. P. 25–50.
156. Goldstein J. I., Newbury D. E., Michael J. R., Ritchie N. W., Scott J. H. J., Joy D. C. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 4th ed. Springer, 2017. 550 p.
157. Ali A., Zhang N., Santos R. M. X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization Using Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review of the Fundamentals, Advancements, and Research Directions // Applied Sciences. 2023. V. 13. P. 12600. <https://doi.org/10.3390/app132312600>
158. Winey M., Meehl J. B., O'Toole E. T., Giddings T. H. Jr. Conventional transmission electron microscopy // Molecular Biology of the Cell. 2017. V. 25. P. 319-426.
159. Jiang C., Lu H., Zhang H., Shen Y., Lu Y. Recent Advances on In Situ SEM Mechanical and Electrical Characterization of Low-Dimensional Nanomaterials // Scanning. 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/1985149>
160. Zhang E., Mecklenburg M., Yuan X., Wang C., Liu B., Li Y. Expanding the cryogenic electron microscopy toolbox to reveal diverse classes of battery solid electrolyte interphase // iScience. 2022. V. 25. No. 12. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.105689>
161. Wu J., Wang L., Meng L. Analysis of mineral composition and microstructure of gravel aggregate based on XRD and SEM // Road Materials and Pavement Design. 2017. V. 18. Suppl. 3. P. 139–148. <https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1329869>

162. Erol A. High-magnification SEM micrograph of siloxanes // *Silicon*. 2018. V. 10. No. 6. P. 2627–2633. <https://doi.org/10.1007/s12633-018-9799-y>
163. Vernon-Parry K. D. Scanning electron microscopy: an introduction // *III-Vs Review*. 2000. V. 13. No. 4. P. 40–44. [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X)
164. Kowalczyk J. M., Hadmack M. R., Szarmes E. B., Madey J. M. Emissivity of lanthanum hexaboride thermionic electron gun cathode // *International Journal of Thermophysics*. 2014. V. 35. No. 8. P. 1538–1544. <https://doi.org/10.1007/s10765-014-1712-3>
165. Stokroos K., Kalicharan D., Der Want J. J. L., Jongebloed W. L. A comparative study of thin coatings of Au/Pd, Pt and Cr produced by magnetron sputtering for FE-SEM // *Journal of Microscopy*. 1998. V. 189. No. 1. P. 79–89. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.1998.00282.x>
166. Palamara E., Das P. P., Nicolopoulos S., Cifuentes L. T., Oikonomou A., Kouloumpi E., Zacharias N. Applying SEM-Cathodoluminescence imaging and spectroscopy as an advanced research tool for the characterization of archaeological material // *Microchemical Journal*. 2020. V. 158. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105230>
167. Parish C. M., Progl C. L., Batchelor A. D. Electron beam-induced current in the scanning electron microscope. Materials Characterization Department: Sandia National Laboratories 2007.
168. Scimeca M., Bischetti S., Lamsira H. K., Bonfiglio R., Bonanno E. Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis // *European Journal of Histochemistry: EJH*. 2018. V. 62. No. 1. <https://doi.org/10.4081/ejh.2018.2841>
169. Faraday M. On the magnetization of light and the illumination of magnetic lines of force // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1846. V. 136. P. 1–20.

170. Sugano S. and Kojima N. Magneto-optics // Springer series in solid-state sciences. Springer. Berlin. 2000.
171. Oppeneer P. M. Magneto-optical Kerr spectra // Handbook of Magnetic Materials. 2001. V. 13. P. 229–422. [https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(01\)13007-6](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(01)13007-6)
172. Schatz P. N., McCaffery A. J. The Faraday Effect // Quarterly Reviews, Chemical Society. 1969. V. 23. No. 4. P. 552–584. <https://doi.org/10.1039/QR9692300552>
173. Kerr J. XLIII. On rotation of the plane of polarization by reflection from the pole of a magnet // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1877. V. 3. No. 19. P. 321–343. <https://doi.org/10.1080/14786447708639245>
174. de Lacheisserie E. D. T. Magnétisme, t. 1 // Presses Universitaires de Grenoble. 1999. 496 p.
175. Криничик Г.С. Физика магнитных явлений // М: Изд-во Московского университета. 1976. С. 1–367.
176. Cardona M. Faraday rotation in semiconductors // Festkörperprobleme 1: zugleich Halbleiterprobleme Band VII. Wiesbaden und Bad Pyrmont. 1962. P. 72–88. <https://doi.org/10.1007/BFb0108972>
177. Prinz G. A. Magnetoelectronics applications // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. V. 200. No. 1–3. P. 57–68. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00335-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00335-2)
178. J. De Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, G. Borghs, Technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics // Semiconductor Science and Technology. 2005. V.17. P. 342.
179. Y. B. Xu, S. M. Thompson, Spintronic Materials and Technology. 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 423 p. <https://doi.org/10.1201/9781420021257>
180. X. Lou, C. Adelman, S. A. Crooker, E. S. Garlid, J. Zhang, K. S. Madhukar Reddy, S. D. Flexner, C. J. Palmström, P. A. Crowell, Electrical detection of spin

- transport in lateral ferromagnet–semiconductor devices // Nature Physics. 2007. V. 3. P. 197.
181. Heaney MB. Electrical conductivity and resistivity. The measurement, instrumentation and sensors handbook. 2000. P. 1332_1345.
182. M. M. Ghorbani, R. Taherian. Methods of Measuring Electrical Properties of Materialo // Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites. 2019. chapter 12. P. 365-394.
183. Callister WD. Materials science and engineering: an introduction. New York: John Wiley & Sons. Inc.; 2007.
184. Overview of two-wire and four-wire (Kelvin) resistance measurements _ application note 3176. Cleveland, OH: Keithley Instruments; 2012.
185. High resistance measurements _ application note 312. Cleveland, OH: Keithley Instruments; 2005.
186. Instruments K. Low Level Measurements Handbook //Precision DC Current, Voltage and Resistance Measurements, 7th ed.; Keithley Instruments Inc.: Cleveland, OH, USA. 2013. P. 245.
- 187. E.A. Ganshina, I.M. Pripechenkov, N.N. Perova, E.S. Kanazakova, L.N. Oveshnikov, M. Jaloliddinzoda, A.I. Ril', A.B. Granovsky, B.A. Aronzon. Magneto-Optical Spectroscopy of GaSb–MnSb Composites // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 87 (2023) 282–286.**