

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3530>**Синтез объемных кристаллов и тонких пленок ферромагнетика MnSb**М. Джалолиддинзода^{✉1}, С. Ф. Маренкин^{1,2}, А. И. Риль²,
М. Г. Васильев², А. Д. Изотов², Д. Е. Коркин²¹Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов, Ленинский проспект, 4, Москва 119049, Российская Федерация <https://misis.ru/>²Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, Москва 119991, Российская Федерация <http://www.igic.ras.ru>**Аннотация**

Высокотемпературные ферромагнетики широко используются в практике. На их основе создаются магнитная память компьютеров и различные виды сенсоров магнитного поля. Поэтому большой интерес как с практической, так и фундаментальной сторон представляли объемные слитки и тонкопленочные образцы ферромагнетика антимионид марганца (MnSb), обладающие высокой температурой Кюри. Антимионид марганца плавится инконгруентно с разложением $2\text{MnSb} \rightarrow \text{Mn}_2\text{Sb} + \text{Sb}$ и имеет широкую область гомогенности. Для него характерен магнитоструктурный переход из гексагональной в тетрагональную структуру $\alpha - \beta$. Пленки антимионид марганца получают в гибридных структурах методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Толщина пленок не превышает десятки нанометров. Не смотря на их высокую чувствительность к магнитному полю, малая толщина препятствует использованию этих пленок как сенсоров магнитного поля. Целью работы был синтез плотных объемных слитков кристаллов антимионид марганца и пленок толщиной ~ 400 нм на ситалловых и кремниевых подложках.

Вакуумно-ампульным методом синтезированы кристаллы MnSb, которые были идентифицированы с помощью рентгенофазового, дифференциально-термического и микроструктурного анализов. Результаты исследований объемных образцов указывали на присутствие кроме фазы MnSb незначительного количества сурьмы. Согласно термограмме дифференциально-термического анализа сплава MnSb наблюдался малый по величине эндотермический эффект при 572 °С, соответствующий плавлению эвтектики со стороны сурьмы в системе Mn-Sb. Такой состав, согласно литературным данным, гарантировал получение антимионид марганца с максимальной температурой Кюри. Исследование магнитных свойств показали, что синтезированные кристаллы MnSb являлись мягким ферромагнетиком с температурой Кюри ~ 587 К. Тонкие пленки MnSb были получены оригинальным методом, используя раздельное последовательное напыление в высоком вакууме металлов Mn и Sb с их последующим отжигом. Для оптимизации процесса получения пленок стехиометрического состава был выполнен расчет зависимостей толщины пленок металлов от параметров процесса напыления.

Установлен температурный интервал отжига, при котором происходит взаимодействие металлов с образованием ферромагнитных пленок MnSb, проведена их идентификация, измерены электрические и магнитные свойства.

Ключевые слова: высокотемпературные мягкие ферромагнетики, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, тонкие пленки, микроструктурный анализ, антимионид марганца MnSb

Благодарности: работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 21-73-20220. Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН.

Для цитирования: Джалолиддинзода М., Маренкин С. Ф., Риль А. И., Васильев М. Г., Изотов А. Д., Коркин Д. Е. Синтез объемных кристаллов и тонких пленок ферромагнетика MnSb. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 387–395. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3530>

✉ Джалолиддинзода Мухаммадюсуф, e-mail: muhammad.9095@mail.ru

© Джалолиддинзода М., Маренкин С. Ф., Риль А. И., Васильев М. Г., Изотов А. Д., 2021



For citation: Jaloliddinzoda M., Marenkin S. F., Ril' A. I., Vasil'ev M. G., Izotov A. D., Korkin D. E. Synthesis of bulk crystals and thin films of the ferromagnetic MnSb. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 387–395. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3530>

1. Введение

Антимонид марганца согласно диаграмме состояния обладает широкой областью гомогенности и образует две полиморфные модификации: гексагональную и тетрагональную [1–5]. Первая модификация является мягким ферромагнетиком с высокой температурой Кюри (T_C). Температура Кюри антимонида марганца существенно меняется в области гомогенности от 300 до 587 К и зависит от содержания марганца в кристаллической решетке ($P6_3/mmc$) от 55 до 50 ат. % Mn [6–7]. Наибольшей температурой Кюри обладают составы 50 ат. % Mn и Sb [8, 9]. Температура плавления MnSb ~ 840 °С, в литературе нет однозначного ответа, плавится ли MnSb по перитектике или нет [10–12].

Рассматриваются различные области применения антимонида марганца как в качестве объемных кристаллов, так и в виде тонких пленок [13, 14]. Считается, что антимонид марганца в виде объемных кристаллов перспективен как материал для создания высокотемпературных микрохолодильников на основе магнетокалорического эффекта [15, 16]. Пленки MnSb полученные на полупроводниковых подложках группы $A^{III}B^V$ рассматриваются как перспективные материалы устройств спинтроники. В связи с этим представлял интерес синтезировать объемные кристаллы и получить тонкие пленки антимонида марганца.

Традиционным методом получения тонких пленок MnSb является молекулярно-лучевая эпитаксия [17, 18]. Однако этот метод сложен, не позволяет получить пленки толщиной более 20 нм. Из-за низкой концентрации антимонида марганца пленки обладают низкой чувствительностью к магнитному полю. Пленки с большей толщиной представлял интерес синтезировать методом вакуумного термического напыления [19–22]. Однако в качестве ограничения использования этого метода является неконгруэнтный характер испарения антимонида марганца. Для решения этой проблемы представляло интерес провести последовательное раздельное получение пленок Mn и Sb определенной толщины, обеспечивающей стехиометрический состав, с последующим их термическим отжигом.

2. Экспериментальная часть

Синтез объемных монокристаллов проводили из высокочистых элементов. Сурьма использовалась N5, марганец N3. С целью дополнительной очистки Mn подвергался пересублимации в высоком вакууме. Процесс получения кристаллов проводили вакуумно-ампульным методом при температуре на 5 °С ниже температуры плавления MnSb. Для получения образцов с максимальной температурой Кюри в стехиометрический состав MnSb вводился незначительный избыток сурьмы. Для защиты стенок кварцевой ампулы от воздействия марганца проводили их графитизацию.

Кварцевые ампулы использовали толщиной стенок от 1.5 до 2 мм. Очистку ампул проводили с помощью раствора царской водки, отмывались дистиллированной водой и сушились. Металлы Mn и Sb загружались в ампулы, которые откачивались до 10^{-1} Па и отпаивались. Синтез MnSb осуществляли в печи при температуре 835 °С, скорость нагрева составляла 60 град/час. Контроль и регулировка температуры осуществляли с точностью ± 1 °С с помощью Термодат-16ЕЗ. Расплав с целью гомогенизации выдерживали при температуре 835 °С не менее 25 часов с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. В результате были получены плотные слитки, идентификацию которых осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термического анализа (ДТА), микроструктурного анализа и других.

РФА проводили в Институте общей и неорганической химии РАН на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance. Полученные рентгенограммы подтверждали образование фазы MnSb пространственной группы $P6_3/mmc$, соответствующей составу 50 ат. % Mn (рис. 1). На дифрактограмме также наблюдали рефлексы незначительного количества Sb.

Синтезированные образцы были исследованы с помощью ДТА на установке с программным обеспечением процессов нагревания и охлаждения. На рис. 2 представлена термограмма нагрева и охлаждения объемного образца MnSb. На термограмме отмечались два термических эффекта. Высокотемпературный эффект связан с плавлением MnSb, а низкотемпературный с плавлением эвтектики MnSb + Sb.

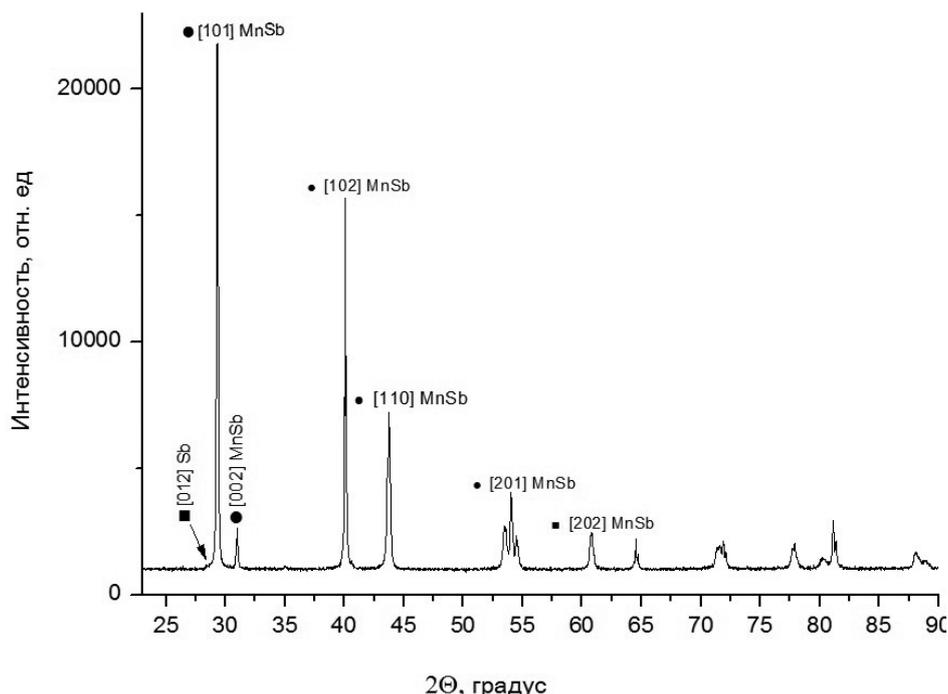


Рис. 1. Дифрактограмма синтезируемого образца MnSb

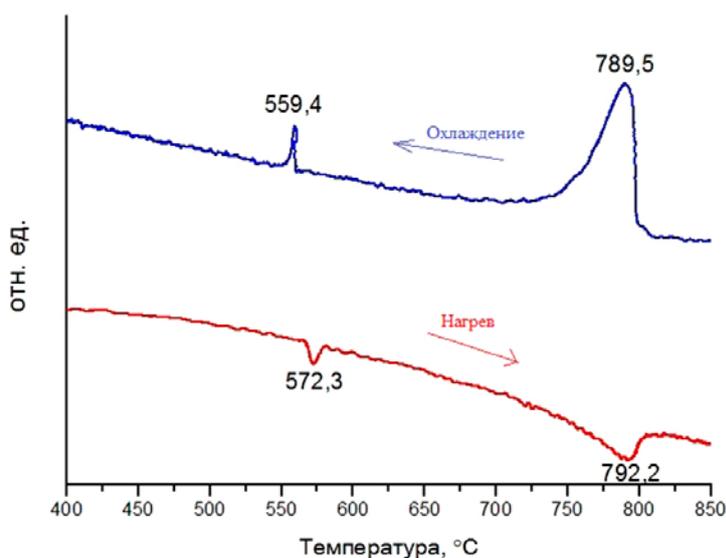


Рис. 2. Термограмма нагрева и охлаждения MnSb

Согласно термограмме наблюдаются эндотермические эффекты, первый при 572 °C относится к плавлению эвтектики (MnSb + Sb), второй при 792 °C связан с плавлением MnSb, что соответствует данным РФА о присутствии в образцах небольшого избытка сурьмы. Исследование температурных зависимости намагниченности (рис. 3) показали, что синтезированные образцы являются мягкими ферромагнетиками с температурой Кюри 587 К, что хорошо совпадает с литературными данными. Исследование изменения намагниченности от величины магнитного

поля показали, что величина коэрцитивной силы составляла $H_c = 5.9$ Э (рис. 4). Величина намагниченности в магнитном поле насыщения составляла $M_s = 84$ emu/g с величиной остаточной намагниченности 0.9 emu/g.

Пленки антимида марганца были синтезированы последовательным разделным вакуумно-термическим напылением пленок Mn и Sb на ситалловые и кремниевые подложки с последующим их термическим отжигом. Для оптимизации получения стехиометрического состава пленок MnSb был проведен расчет плотности

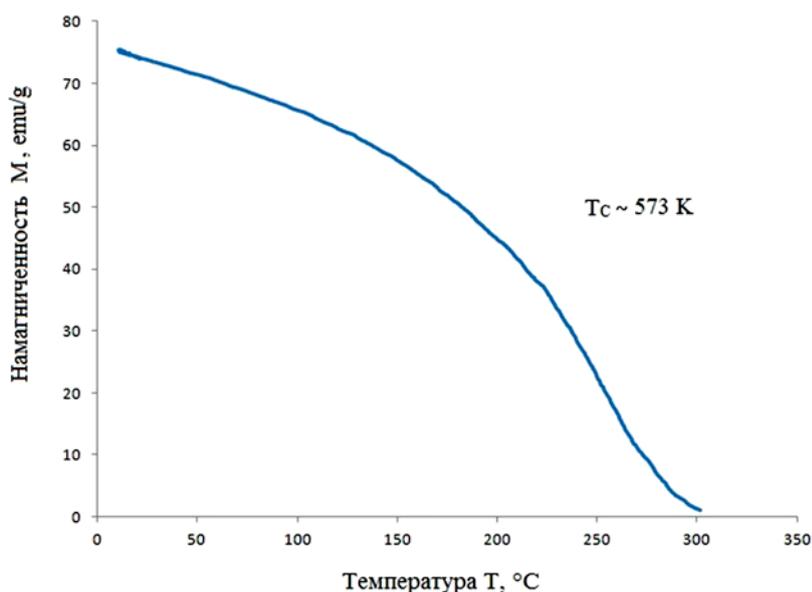


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности образцов MnSb

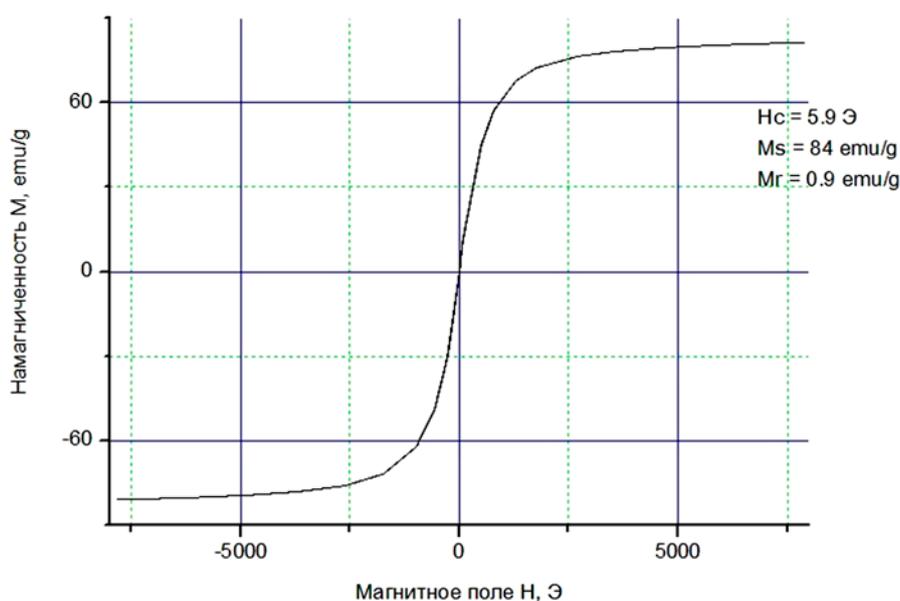


Рис. 4. Зависимость намагниченности объемных образцов от величины магнитного поля при $T = 300\text{ K}$

потоков и скорости конденсации паров металлов Mn и Sb. Расчет проводили в условиях молекулярного испарения с использованием уравнения Ленгмюра [23]. Основываясь на результатах температурных зависимостей скоростей испарения сурьмы и марганца в диапазоне 900–1700 K, расстояние от испарителя до подложки варьировалось от 3 до 15 см. Результаты расчетов представлены на рис. 5, 6.

Испарение металлов проводили в вакууме ($5 \cdot 10^{-4}$ Па) на подложке из монокристаллического кремния. Использовались металлы высокой

чистоты Mn (5N) и Sb (5N). В качестве источника испарения использовались 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 испарения. Время испарения подбиралось, чтобы толщина пленок составляла ~ 200 нм.

Навески металлов для синтеза антимонида марганца стехиометрического состава составляли по 0.020 г марганца и 0.032 г сурьмы со-

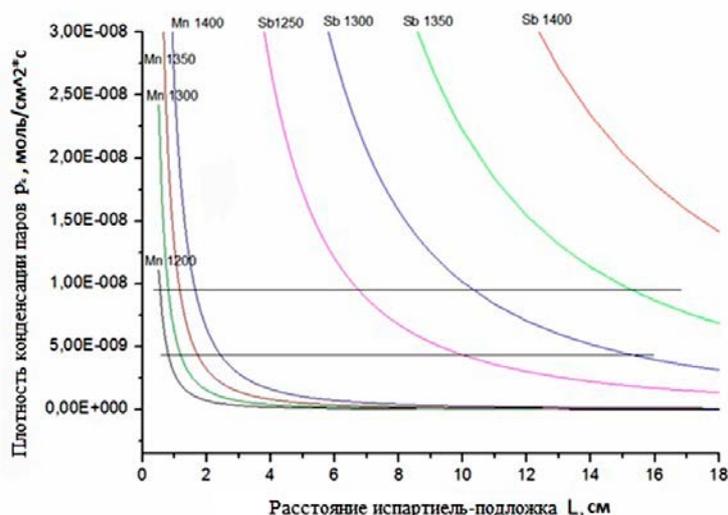


Рис. 5. Зависимость плотности потоков конденсации от расстояния испаритель-подложка

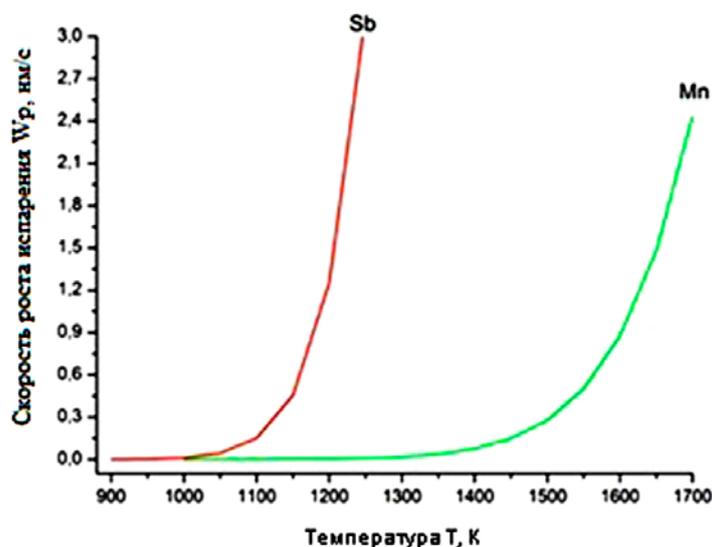


Рис. 6. Температурная зависимость скорости конденсации Mn и Sb на подложку 2θ

ответственно. Осаждение пленок проводили с помощью установки вакуумно-универсальный пост (ВУП-5). Напыления проводили при вакууме $\sim 10^{-4}$ Па. В качестве испарителя использовали резистивные нагреватели конической формы. Расстояние между испарителем и подложкой составляло не менее 10 см. Размеры подложек были 10x5x0.5 мм. Состав пленок исследовали методами РФА и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 7а представлена дифрактограмма пленки Sb на ситалловой подложке, на которой наблюдали только рефлексы, относящиеся к сурьме и ситаллу. На рис. 7б представлена дифрактограмма пленки Sb на кремниевых подложках.

На пленки сурьмы были напылены пленки марганца. Синтез пленок MnSb проводили термическим отжигом в вакуумированных ампулах, помещенных в изотермическую часть электрической печи. Фазовый синтез MnSb по данным РФА (рис. 8) и микроструктурных исследований (рис. 9) начался при температуре 380 °C.

Оптимальная температура синтеза составляла $\sim 400 \pm 20$ °C со временем отжига 2 ч. Дальнейшее повышение температуры приводило к нарушению механической прочности и отслаиванию пленок от подложки. На рис. 10 представлена температурная зависимость удельного сопротивления в интервале температур 100 – 300 K, согласно которой пленки обладали металличе-

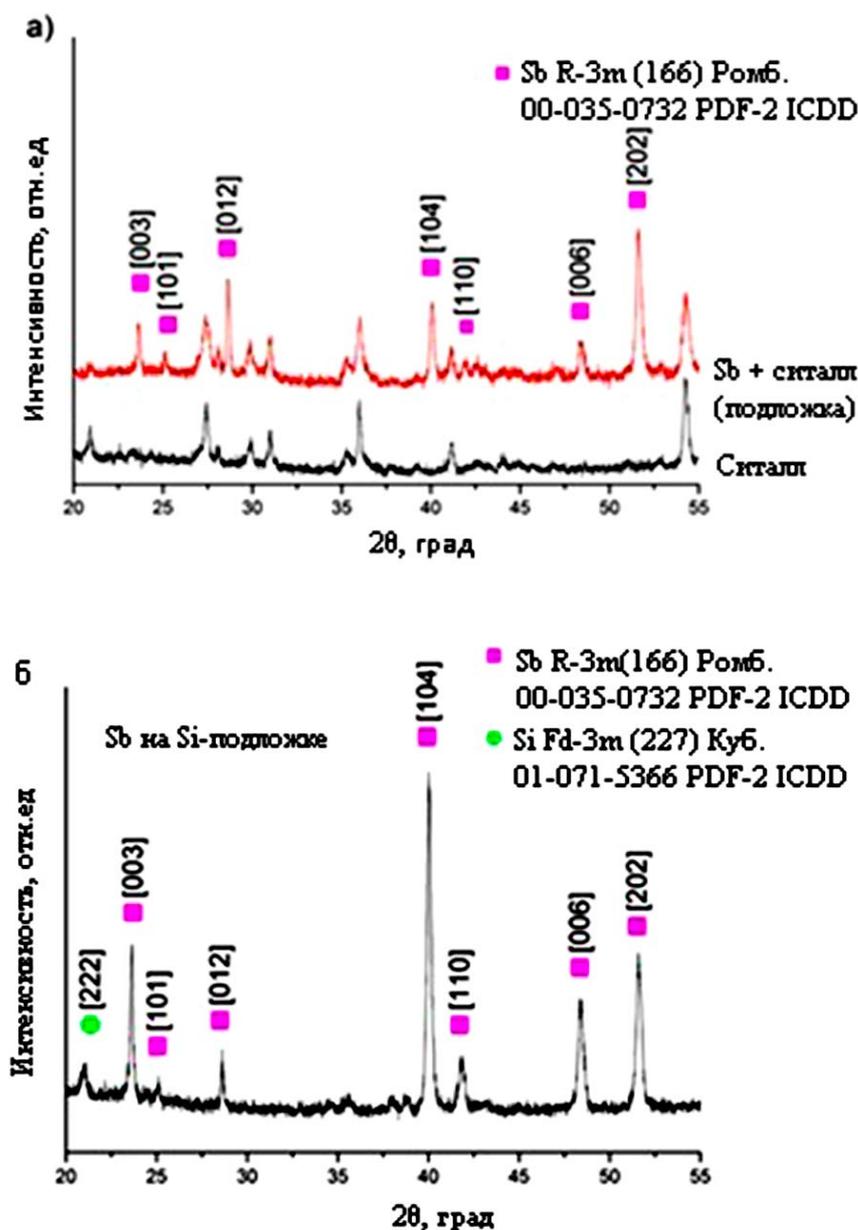


Рис. 7. Рентгенограммы пленок Sb на подложках из ситалла (а) и монокристаллического кремния (б)

ским характером проводимости. Следует также отметить, что сопротивление отожженных пленок было в 3-4 раза выше, чем неотожженных. Это является еще одним подтверждением взаимодействия металлов марганца и сурьмы с образованием пленки антимонида марганца (MnSb).

4. Заключение

Вакуумно-ампульным методом были синтезированы плотные объемные образцы антимонида марганца, относящиеся к мягким ферромагнетикам с $T_c = 587$ К. Высокая химическая активность наноструктурированных металли-

ческих пленок Mn и Sb позволяет синтезировать соединение MnSb при низких температурах путем отжига в высоком вакууме. Обнаружены оптимальные условия для синтеза MnSb из пленок Mn, Sb.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных

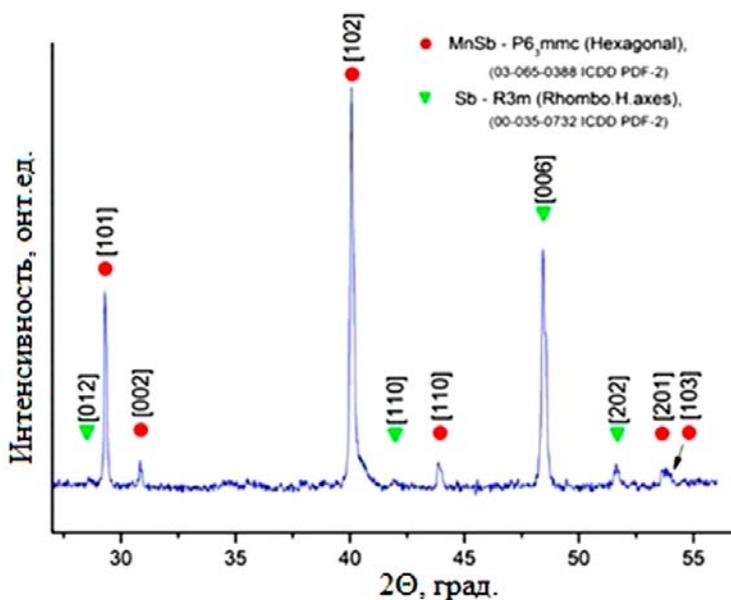


Рис. 8. Дифрактограммы пленок Mn + Sb после отжига при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$

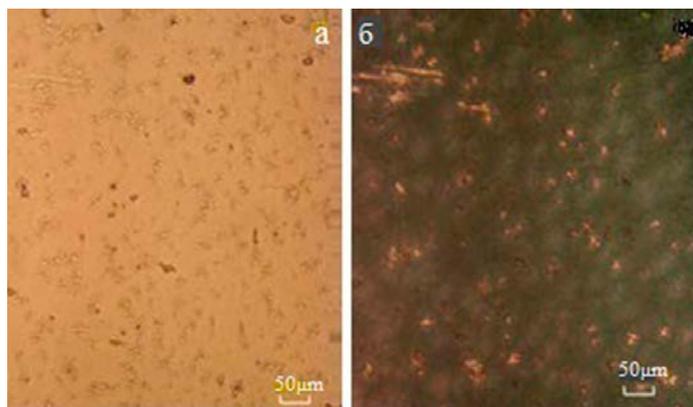


Рис. 9. Микроструктура пленки со слоями Mn и Sb, до отжига (а), после отжига при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б)

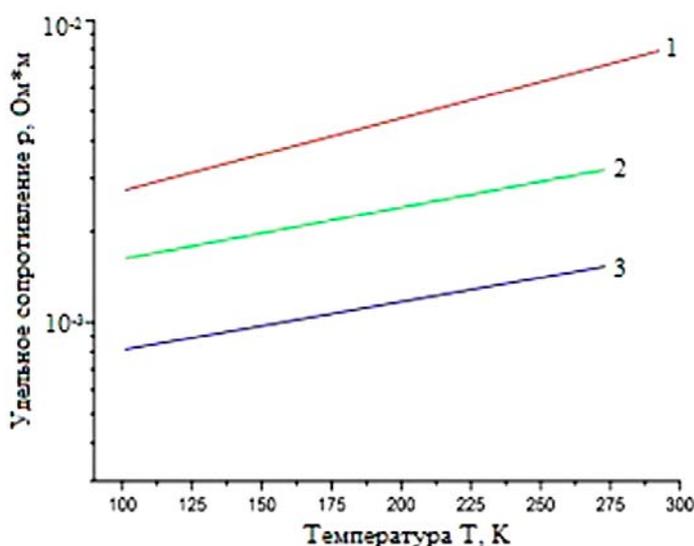


Рис. 10. Температурная зависимость удельного сопротивления пленок с интервалом температур 100–300 К: 1 – отожженная пленка MnSb на ситалле; 2 – Mn+Sb неотожженная на ситалле; 3 – неотожженная Mn+Sb на кремний

отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Угай Я. А. *Общая и неорганическая химия*. М.: (ВШ) Изд. 5-е; 2007. 526 с.

2. Kainzbauer P., Richter K.W., Ipsen H. Experimental investigation of the binary Mn-Sb phase diagram. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2016;37(4): 459–468. <https://doi.org/10.1007/s11669-016-0470-2>

3. Halla H., Nowotny H., X-ray Investigation in the system manganese-antimony. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1936;34: 141–144. <https://doi.org/10.1515/zpch-1936-3409>

4. *Binary alloy phase diagrams*. Okamoto H., Schlesinger M. E.; Mueller E. M. (eds.). ASM International, vol. 3: 2016. p. 2598. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v03.9781627081634>

5. Yamashita T., Takizawa H., Sasaki T., Uheda K., Endo T. Mn₃Sb: A new L₁₂-type intermetallic compound synthesized under high-pressure. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;348(1-2): 220–223. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00834-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00834-4)

6. Marenkin S. F., Kochura A. V., Izotov A. D., Vasil'ev M. G. Manganese pnictides MnP, MnAs, and MnSb are ferromagnetic semimetals: preparation, structure, and properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018;63(14): 1753–1763. <https://doi.org/10.1134/S0036023618140036>

7. 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;192(2): 233–237. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00545-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00545-9)

8. 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;29: 347–352. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(68\)90080-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(68)90080-2)

9. Chen T., Stitius W., Allen J. W., Steward G. R. Magnetic and electric properties of MnSb. *AIP Conference Proceedings*. 1976;29: 532–535. <https://doi.org/10.1063/1.30431>

10. Лякишева Н. П. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. Т. 3. Кн. 1*. М.: Машиностроение; 2001. 872 с.

11. Grazhdankina N. P., Medvedeva I. V., Pashchev A. V., Bersenev Yu. S. Magnetic properties of alloys MnSb and Mn_{1-x}Sb after subjection to high pressures and temperatures. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1981;54(3): 564–567. Available at: http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_054_03_0564.pdf

12. Zhang H., Kushvaha S.S., Chen S., Gao X., Wang S. Synthesis and magnetic properties of MnSb nanoparticles on Si-based substrates. *Applied Physics*

Letters. 2007;90(20): 202503. <https://doi.org/10.1063/1.2737908>

13. Marenkin S. F., Izotov A. D., Fedorchenko I. V., Novotortsev V. M. Manufacture of magnetic granular structures in semiconductor-ferromagnet systems. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015;60(3): 295–300. <https://doi.org/10.1134/S0036023615030146>

14. Dmitriev A. I., Talantsev A. D., Koplak O. V., Morgunov R. B. Magnetic fluctuations sorted by magnetic field in MnSb clusters embedded in GaMnSb thin films. *Journal of Applied Physics*. 2016;119(7): 073905. <https://doi.org/10.1063/1.4942005>

15. Hanna T., Yoshida D., Munekata H. Preparation characterization of MnSb–GaAs spin LED. *Journal of Crystal Growth*. 2011;323(1): 383–386. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.11.146>

16. Moya X., Kar-Narayan S., Mathur N. Caloric materials near ferroic phase transitions. *Journal of Nature Materials*. 2014;13(5): 439–450. <https://doi.org/10.1038/nmat3951>

17. Burrows C., Dobbie A., Myronov M., Hase T., Wilkins S., Walker M. Heteroepitaxial growth of ferromagnetic MnSb(0001) films on Ge/Si(111) virtual substrates. *Crystal Growth Design*. 2013;13(11): 4923–4929. <https://doi.org/10.1021/cg4011136>

18. Mousley P. J., Burrows C. W., Ashwin M. J., Takahashi M., Sasaki T., Bell G. R. In situ X-ray diffraction of GaAs/MnSb/Ga(In)As heterostructures. *Physica Status Solidi*. 2017;254(2): 1600503. <https://doi.org/10.1002/pssb.201600503>

19. Matsui T., Ando E., Morii K., Nakayama Y. Development of (001) texture of MnSb in thin films prepared by interdiffusion of Mn/Sb multilayers. *Materials Science and Engineering*. 1994;B(27): 109–115. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(94\)90131-7](https://doi.org/10.1016/0921-5107(94)90131-7)

20. Dai R., Chen N., Zhang X. W., Peng C. Net-like ferromagnetic MnSb film deposited on porous silicon substrates. *Journal of Crystal Growth*. 2007;299(1): 142–145. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.11.132>

21. Kushvaha S. S., Zhang H. L., Yan Z., Wee A. T. S., Wang X. Growth of self-assembled Mn, Sb and MnSb nanostructures on highly oriented pyrolytic graphite. *Thin Solid Films*. 2012;520(23): 69096915. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.099>

22. Marenkin S. F., Ril A. I., Rabinovich O., Fedorchenko I., Didenko S. MnSb ferromagnetic films synthesized by vacuum thermal evaporation. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020;1451: 012022. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1451/1/012022>

23. Несмеянов А. Н. *Давление пара химических элементов*. М.: АН СССР; 1961. 396 с.

Информация об авторах

Джалалиддинзода Мухаммадйусуф, аспирант, кафедра «Технологии материалов электроники»,

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, *Российская Федерация*; e-mail: muhammad.9095@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5187-5136>.

Маренкин Сергей Федорович, д. х. н., профессор, гл. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, *Российская Федерация*; email: marenkin@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2577-6481>.

Риль Алексей Игоревич, м. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, *Российская Федерация*; e-mail: ril_alexey@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7745-2529>.

Васильев Михаил Григорьевич, д. т. н., профессор, заведующий лабораторией полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и

неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, *Российская Федерация*; e-mail: mgvas@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4279-1707>.

Изотов Александр Дмитриевич, д. х. н., член-корреспондент РАН, гл. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, *Российская Федерация*; e-mail: izotov@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4639-3415>.

Коркин Денис Евгеньевич, технолог лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, *Российская Федерация*; e-mail: disa5566@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6838-3974>.

Поступила в редакцию 08.06.2021; одобрена после рецензирования 17.06.2021; принята к публикации 15.08.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.