УДК 537.311: 548:537

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛУПРОВОДНИК (GaSb)/ ФЕРРОМАГНЕТИК (MnSb)

© 2024 г. М. Джалолиддинзода^{1, 2, *}, А. И. Риль², А. Л. Желудкевич³, М. А. Теплоногова², А. А. Биктеев⁴, С. Ф. Маренкин²

¹Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС", Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия ²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

³Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению", ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь ⁴Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Каширское ш., 31, Москва,115409 Россия

*e-mail: muhammad.9095@mail.ru

Поступила в редакцию 09.11.2023 г. После доработки 16.02.2024 г. Принята к публикации 16.02.2024 г.

Изучено влияние дисперсности на магнитные свойства сплавов системы GaSb—MnSb, полученных вакуумно-ампульным методом при различных скоростях охлаждения. Методами Дебая—Шеррера, оптической и электронной микроскопии на двух составах (мол. %) — эвтектическом 59 GaSb—41 MnSb и заэвтектическом 30 GaSb—70 MnSb — показано, что с увеличением скорости кристаллизации от 0.1 до 60°С/с размеры кристаллитов MnSb уменьшаются в ~10 раз, при этом более интенсивное уменьшение размеров кристаллитов происходило для эвтектического состава. Размер кристаллитов MnSb определял магнитные свойства сплавов. Сплавы являлись ферромагнетиками, при этом с ростом дисперсности изменялся характер магнетосопротивления и повышалась температура Кюри. Для эвтектического состава при скорости кристаллизации 60°С/с изменялся знак магнетосопротивления, оно становилось отрицательным, что свидетельствует о появлении спиновой поляризации в сплаве. Величина магнитного поля насыщения при этом составила 0.13 Тл. Температурная зависимость сопротивления имела линейный характер как в отсутствие, так и при наличии магнитного поля. Композиты, полученные при высоких скоростях охлаждения, обладали более высокой однородностью распределения фаз, что важно для применения в качестве прекурсоров при изготовлении спин-поляризованных гранулированных структур.

Ключевые слова: дисперсность, ферромагнетик, антимонид марганца, температура Кюри, магнетосопротивление

DOI: 10.31857/S0002337X24030013, **EDN:** LLRJVL

ВВЕДЕНИЕ

В качестве материалов спинтроники используют мультислои, образованные сочетанием нанослоев ферромагнетика и немагнетика [1—4]. В таких мультислоях имеют место эффекты гигантского магнетосопротивления (ГМС) и туннельного магнетосопротивления (ТМС) [5, 6]. Мультислои получают методом молекулярной эпитаксии. Этот метод довольно ограничен и трудоемок. Поэтому большое внимание уделяется гранулированным структурам, которые

рассматриваются как альтернатива мультислоев. Для гранулированных структур также характерны эффекты ГМС и ТМС [7, 8]. Гранулированные структуры могут быть получены более распространенными методами: в частности, лазерной абляцией [9], магнетронным распылением и др. [10, 11]. В качестве прекурсоров в этих методах используют композиты, состоящие из ферромагнетика и немагнитной матрицы [12], например композиты полупроводник/ферромагнетик [13]. Равномерное распределение фаз в композитах связано с их дисперсностью [14].

В качестве объекта исследования были выбраны композиты GaSb/MnSb, что обусловлено уникальными свойствами антимонидов марганца и галлия. Антимонид марганца — магнитомягкий ферромагнетик с температурой Кюри (T_C) выше комнатной [15—19]. Антимонид галлия — полупроводник с высокой подвижностью и значительной величиной свободного пробега носителей заряда [20—22]. Это делает его перспективным в качестве материала матрицы гранулированной структуры. Выбор этих соединений определялся также тем, что между ними имеет место эвтектический тип взаимодействия с малой величиной взаимной растворимости [23, 24].

Целью работы было исследование влияния дисперсности на магнитные свойства и однородность распределения фаз в сплавах эвтектического и заэвтектического составов композитов GaSb/MnSb.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов. Сплавы системы GaSb—MnSb эвтектического и заэвтектического составов (мол. %) соответственно: 59 GaSb—41 MnSb и 30 GaSb—70 MnSb — были синтезированы непосредственным сплавлением высокочистых элементов Mn, Sb и Ga в печи электросопротивления с минимальным температурным градиентом по длине кварцевых графитизированных ампул, что предотвращало перенос легколетучей сурьмы из зоны реакции. Сплавление проводили с выдержкой 30 ч при 850°C. Ампулы откачивали до остаточного вакуума 10-2 Па и отпаивали.

Были синтезированы образцы двух составов. Для первого состава расплавы охлаждали в режиме выключенной печи со скоростью ~0.1°C/с. Во втором случае расплавы закаливали со скоростью ~60°C/c [25, 26].

Методы исследования. Идентификацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (**РФА**), растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) и микроструктурного анализов. **РФА** проводили в центре коллективного пользования ИОНХ РАН на дифрактометре BRUKERD8 ADVANCE (CuK_{α} -излучение, $\lambda = 0.1540$ нм, U = 40 кВ, I = 40 мА). Съемку осуществляли с шагом 0.005° в диапазоне углов 20.00° 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 Тораs. Подготовка образцов для микроструктурного анализа включала резку слитков на шайбы, шлифовку абразивом

карбида кремния с зернистостью от 20 до 1 мкм. Для оптических исследований проводили травление образцов в разбавленном растворе азотной кислоты с последующей отмывкой в ультразвуковой ванне. Микроструктуру образцов изучали с помощью оптического микроскопа EPIOUANT и растрового электронного микроскопа Tescan Amber GMH в центре коллективного пользования ИОНХ РАН. Элементный состав определяли с применением детекторов SE2, BSE и элементного картирования методом рентгеноспектрального микроанализа. Съемку проводили с нескольких областей поверхности образцов, а затем данные по составу усреднялись. Температурные зависимости намагниченности измеряли пондеромоторным методом с помощью автоматизированного магнитометра в магнитном поле 0.86 Тл в диапазоне температур ~80-650 К. Электромагнитные измерения проводили на установке, состоящей из высокоточного источника тока, мультиметра Keithlev – DMM6500 с программным обеспечением и постоянного магнита. Измерения проводили, используя 4-контактный метод в магнитных полях 0-0.27 Тл. Качество электрических контактов проверяли путем измерения вольтамперных характеристик.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные композиты были идентифицированы с помощью РФА. На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов состава 59 мол. % GaSb—41 мол. % MnSb, полученных при

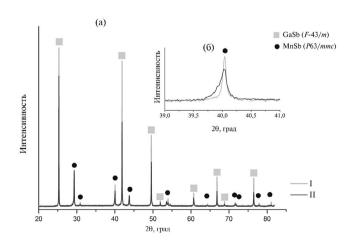


Рис. 1. Рентгенограммы образцов 59 мол. % GaSb—41 мол. % MnSb: $v_{\text{охл}} = 0.1$ (I), 60°C/c (II) (a); увеличенный фрагмент рентгенограммы в области $2\theta = 40^{\circ}$ (б).

разных скоростях охлаждения: $I - v_{\text{охл}} = 0.1$ °C/c, $II - v_{\text{охл}} = 60$ °C/c.

Индицируемые на рентгенограммах пики относятся к фазам GaSb (ICDD PDF-2 [01-089-4166], пр. гр. F-4₃/m, кубическая структура, 216) и MnSb (ICDD PDF-2 [03-065-0388], пр. гр. P6₃/ ттс, гексагональная структура, 194). Для образца, полученного при $v_{\text{охл}} = 60^{\circ}\text{C/c}$, пики более размытые и обладают меньшей интенсивностью го сравнению с образцом, полученным при $v_{\rm oxn} = 0.1$ °C/c, что свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов в композитах при увеличении скорости охлаждения. Оценка размеров по формуле Дебая-Шеррера качественно совпадала с микроструктурными исследованиями, выполненными с помощью оптической и электронной микроскопии. Средние размеры кристаллитов MnSb составляли 7 мкм при $v_{\text{охл}} = 0.1^{\circ}\text{C/c}$ и 0.6 мкм при $v_{\text{охл}} = 60^{\circ}\text{C/c}$. Форма основного пика антимонида марганца на рентгенограмме свидетельствовала об уменьшении размеров кристаллитов MnSb с увеличением скорости кристаллизации (рис. 1б).

Таким образом, для эвтектического композита при увеличении скорости охлаждения в \sim 600 раз размер кристаллитов ферромагнетика MnSb уменьшался в \sim 10 раз. Аналогичные результаты были получены для образцов заэвтектического состава 30 мол. % GaSb и 70 мол. % MnSb. На рис. 2 представлены рентгенограммы для образцов, полученных при $v_{\rm охл} = 0.1^{\circ}{\rm C/c}$ (I) и 60°C/c (II). На рентгенограммах интенсивности пиков для незакаленных образцов были больше, чем для закаленных. Характерное изменение ширины и формы основного пика антимонида марганца свидетельствовало о зависимости раз-

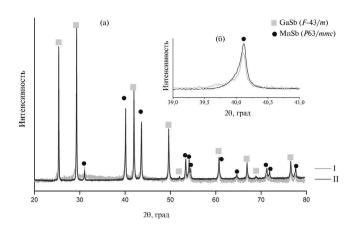
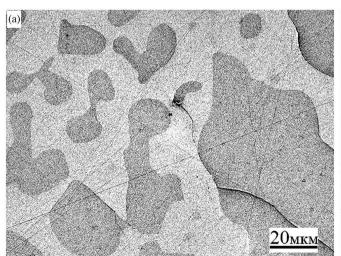


Рис. 2. Рентгенограммы образцов 30 мол. % GaSb—70 мол. % MnSb: $v_{\text{охл}} = 0.1$ (I), 60°C/c (II) (a); увеличенный фрагмент рентгенограммы в области $2\theta = 40^{\circ}$ (б).

мера кристаллитов MnSb от скорости охлаждения (рис. 2).

Следует отметить, что уменьшение размеров кристаллитов для эвтектического состава происходило интенсивнее по сравнению с заэвтектическим.

Микроструктурные исследования дополняли результаты РФА, а также подтверждали эвтектический характер взаимодействия в системе GaSb—MnSb и влияние скорости охлаждения расплава на размер кристаллитов антимонида марганца. На рис. 3 представлены микроструктуры образцов состава 59 мол. % GaSb—41 мол. % MnSb, полученных при разных скоростях охлаждения: $v_{\text{охл}} = 0.1$ °C/c (a), 60°C/c (б). В случае $v_{\text{охл}} = 0.1$ °C/c средний размер кристаллитов



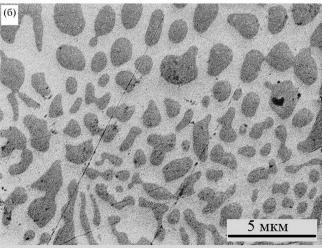


Рис. 3. Микроструктуры образцов состава 59 мол. % GaSb-41 мол. % MnSb, полученных при $v_{\text{охл}} = 0.1$ (a), 60° C/c (б).

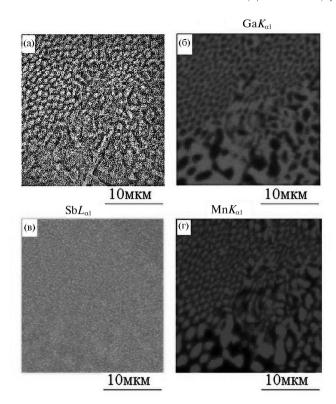


Рис. 4. Микроструктура закаленного образца состава 59 мол. % GaSb—41 мол. % MnSb с картированием элементного состава

антимонида марганца составлял ~7 мкм, при $v_{\text{охл}} = 60^{\circ}\text{C/c} - \sim 0.6$ мкм.

Сравнение представленных микроструктур позволяет сделать вывод, что в случае закален-

ного образца распределение ферромагнитной фазы MnSb более равномерное.

Результаты микроструктурных исследований заэвтектического состава 30 мол. % GaSb-70 мол. % MnSb были аналогичными. Образцы состояли из фаз GaSb и MnSb, размеры которых уменьшались с ростом температуры охлаждения расплава. При $v_{\rm охл} = 0.1\,^{\circ}{\rm C/c}$ средний размер кристаллитов антимонида марганца составлял 20 мкм, при $v_{\rm охл} = 60\,^{\circ}{\rm C/c} - 3$ мкм.

Эвтектический характер взаимодействия в системе GaSb—MnSb хорошо подтверждает рис. 4, на котором представлена микроструктура закаленного образца состава 59 мол. % GaSb—41 мол. % MnSb с элементным картированием. Такой вид микроструктуры типичен для эвтектики ламинарного типа.

Исследование магнитных свойств композитов показало, что они являются ферромагнетиками, величина намагниченности в них возрастала с увеличением содержания MnSb. На рис. 5 и 6 представлены температурные зависимости удельной намагниченности образцов 30 мол. % GaSb—70 мол. % MnSb и 59 мол. % GaSb—41 мол. % MnSb соответственно, полученных при различных скоростях охлаждения расплава.

На всех зависимостях наблюдается температурный гистерезис удельной намагниченности, что может быть связано с перераспределением входящих в состав магнитных кластеров MnSb ионов марганца.

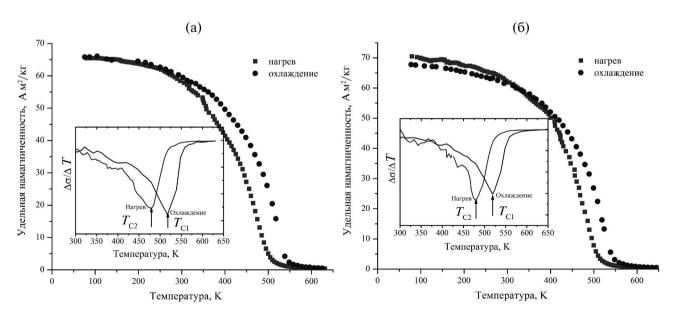


Рис. 5. Температурные зависимости удельной намагниченности образцов состава: 30 мол. % GaSb-70 мол. % MnSb: а — при $v_{\text{охл}} = 0.1^{\circ}\text{C/c}$; б — при $v_{\text{охл}} = 60^{\circ}\text{C/c}$.

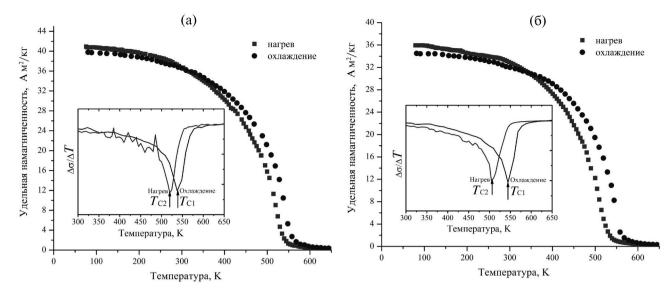


Рис. 6. Температурные зависимости удельной намагниченности образцов состава 59 мол. % GaSb-41 мол. % MnSb при $v_{\text{оул}} = 0.1$ (a), 60°C/c (б).

Известно, что температура Кюри ферромагнитного MnSb составляет порядка 600 К [15]. В композитных сплавах она ниже, в нашем случае температуру Кюри определяли по максимуму первой производной температурной зависимости намагниченности (Δσ/ΔΤ) в режиме как нагрева, так и охлаждения (см. вставки на рис. 5 и 6). В режиме нагрева она всегда ниже, что обусловлено стабилизацией магнитных кластеров. Для закаленных образцов температура Кюри была выше и составляла 519 К для состава 30 мол. % GaSb—70 мол. % MnSb и 544 К для 59 мол. % GaSb—41 мол. % MnSb. Величина удельной намагниченности при температуре жидкого азота для закаленных образцов составляет 70.40

 $v_{\rm oxn}=60^{\circ}{\rm C/c}$ оно было отрицательным. Сопротивление падало до магнитного поля насыщения 0.13 Тл (рис. 7, кривая *I*), а затем немного увеличивалось, что обусловлено воздействием силы Лоренца.

и 36.00 А м²/кг соответственно, что связано с

Магнетосопротивление было измерено при

увеличением доли магнитных кластеров MnSb.

300 К в магнитных полях до 0.27 Тл. Для образ-

ца состава 59 мол. % GaSb-41 мол. % MnSb при

На рис. 8 представлены температурные зависимости электрического сопротивления для синтезированных образцов как в отсутствие,

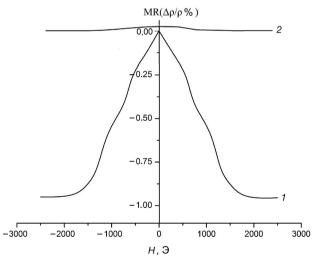


Рис. 7. Магнетосопротивление композитов при T = 300 K: I - 70 мол. % MnSb, 2 - 41 мол. % MnSb.

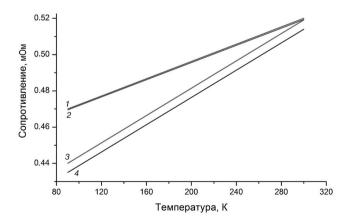


Рис. 8. Температурные зависимости электрического сопротивления в интервале температур $85-300~\rm K$ композитов $30~\rm mon.$ % GaSb $-70~\rm mon.$ % MnSb (1, 2), $59~\rm mon.$ % GaSb $-41~\rm mon.$ % MnSb (3, 4), полученных при $v_{\rm oxn}=60^{\rm o}{\rm C/c}$, без магнитного поля (1, 3) и в магнитном поле $0.27~\rm Tn$ (2, 4).

так и при наличии магнитного поля. С ростом температуры наблюдалось линейное увеличение сопротивления, что характерно для металлического типа проводимости. Влияние магнитного поля на сопротивление наблюдалось только для образца состава 59 мол. % GaSb—41 мол. % MnSb, полученного при $v_{\rm oxn} = 60^{\circ}{\rm C/c}$. Появление отрицательного магнетосопротивления коррелировало с размерами включений ферромагнитной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексом методов физико-химического анализа на сплавах эвтектического и заэвтектического составов системы GaSb—MnSb, полученных при разных скоростях охлаждения, установлено влияние дисперсности на электромагнитные свойства. Показано, что сплавы являлись ферромагнетиками, их намагниченность возрастала с увеличением содержания MnSb, при этом температура Кюри зависела от дисперсности и увеличивалась с уменьшением размера кристаллитов.

Однородность распределения фаз в сплавах повышалась при увеличении скорости кристаллизации расплава. Для эвтектического состава, полученного при скорости 60°С/с, обнаружено наличие отрицательного магнетосопротивления. Вид кривых магнетосопротивления и наличие магнитного поля насыщения свидетельствовали о возникновении спиновой поляризации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-20220.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Iqbal M.Z., Qureshi N.A., Hussain G. Recent Advancements in 2D-Materials Interface Based Magnetic Junctions for Spintronics // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 457. P. 110–125. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.084
- 2. Van D. P., Liu Z., Roy W.V., Motsnyi V.F., Sawicki M., Borghs G., Boeck D. J. Very High Spin Polarization in

- GaAs by Injection from A (Ga, Mn) As Zener Diode // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 3495–3497. https://doi.org/10.1063/1.1738515
- 3. *Ферт А*. Происхождение, развитие и перспективы спинтроники // Успехи физ. наук. 2008. Т. 178. № 12. С. 1336—1348. https://doi.org/10.3367/UFNr.0178.200812f.1336
- 4. Огнев А.В., Самардак А.С., Воробьев Ю.Д., Чебот-кевич Л.А. Магнитная анизотропия Со/Си/Со пленок с косвенной обменной связью // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 6. С. 1054—1057.
- 5. Baibich 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 // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2472–2475. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2472
- 6. Moodera J.S., Lisa R. Kinder, Terrilyn M. Wong, Meservey R. Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 3273—3276.
 - https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.3273
- Wang C., Cao Y., Kobayashi N., Ohnuma S., Masumoto H. Structure and Tunneling Magneto-Dielectric Properties of Co-SrF₂ Nano Granular Thin Films // AIP Adv. 2021. V. 11. P. 085224. 1–6. https://doi.org/10.1063/5.0058707
- Furubayashi T., Nakatani I. Giant Magnetoresistance in Granular Fe MgF₂ Films // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 6258–6260. https://doi.org/10.1063/1.362025
- 9. *Маренкин С.Ф., Новодворский О.А., Баранов В.В., Трухан В.М., Шёлковая Т.В., Струц А.М.* Технология получения, электрические и Магнитные свойства пленок эвтектики системы GaSb—MnSb // Докл. Белорусского гос. ун-та информатики и радиоэлектроники (Доклады "БГУИР"). 2016. № 5 (99). С. 5—10.
- 10. Кочура А.В., Захвалинский В.С., Аунг З.Х., Риль А.И., Пилюк Е.А., Кузьменко А.П., Аронзон Б.А., Маренкин С. Ф. Синтез магнетронным распылением и структура тонких пленок арсенида кадмия // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 933—940. https://doi.org 10.1134/S0002337X19090057
- 11. Fedorchenko I.V., Kushkov A.R., Gaev D.S., Rabinovich O.I., Marenkin S.F., Didenko S.I., Legotin S.A., Orlova M.N., Krasnov A.A. Growth Method for A^{III}BV and A^{IV}BVI Heterostructures // J. Cryst. Growth. 2018. V. 483. P. 245–250.
 - https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.12.013
- 12. Маренкин С.Ф., Новодворский О.А., Шорохова А.В., Давыдов А.Б., Аронзон Б.А., Кочура А.В., Федорченко И.В., Храмова О.Д., Тимофеев А.В. Синтез магнитных пленок состава эвтектики системы GaSb—MnSb методом импульсного лазерного осаждения //

- Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 9. С. 973—978. https://doi.org 10.7868/S0002337X14090085
- 13. *Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Федорченко И.В., Новоторцев В.М.* Синтез магнитогранулированных структур в системах полупроводник—ферромагнетик // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 343—348. https://doi.org 10.7868/S0044457X15030149
- 14. *Кузнецов Н.Т., Чудинова Н.Н., Розанов И.А.* Анализ и синтез, гармония и контрапункт // Вестн. РАН. 2004. Т. 74. № 5. С. 460—476.
- 15. *Teramoto I., Van Run A.M.J.G.* The Existence Region and the Magnetic and Electrical Properties of MnSb // J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29. № 2. P. 347–352. https://doi.org/10.1016/0022-3697(68)90080-2
- Allen J.W., Mikkelsen J.C. Optical Properties of CrSb, MnSb, NiSb, and NiAs // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 2952–2960. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.2952
- 17. Aldous J.D., Burrows C.W., Sánchez A.M., Beanland R., Maskery I., Bradley M.K., Dias M.S., Staunton J.B., Bell G.R. Cubic MnSb: Epitaxial Growth of a Predicted Room Temperature Half-Metal // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 060403(R).
 - https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.060403
- Coehoorn R., Haas C., de Groot R.A. Electronic Structure of MnSb // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 1980–1996.
 - https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.1980
- Han G.C., Ong C.K., Liew T.Y. F. Magnetic and Magneto-Optical Properties of Mnsb Films on Various Substrates // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 192(2). P. 233–237.
 - https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00545-9

- 20. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гинберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы А^{II}В^V. М.: Наука, 1978. 256 с.
- 21. Akahane K., Yamamoto N., Gozu S., Ohtani N. Heteroepitaxial Growth of GaSb on Si (001) Substrates // J. Cryst. Growth. 2004. V. 264. P. 21–25. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.12.041
- 22. *Gobeli G.W., Allen F.G.* Photoelectric Properties of Cleaved GaAs, GaSb, InAs, and InSb Surfaces, Comparison with Si and Ge // Phys. Rev. A. 1965. V. 137. P. 245–254.
 - https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A245
- 23. *Маренкин С.Ф., Трухан В.М., Труханов С.В., Федор- ченко И.В., Новоторцев В.М.* Фазовые равновесия, электрические и магнитные свойства эвтектики системы GaSb—MnSb // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 11. С. 1478—1483. https://doi.org 10.7868/S0044457X13110135
- 24. *Пашкова О.Н., Изотов А.Д., Саныгин В.П., Филатов А.В.* Ферромагнетизм сплава GaSb (2% Mn) // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1570—1573.
 - https://doi.org 10.7868/S0044457X1411018X
- 25. Маренкин С.Ф., Чернавский П.А., Риль А.И., Панкина Г.В., Федорченко И.В., Козлов В.В. Влияние дисперсности на калориметрические и магнитные свойства ферромагнитной фазы в композиционном сплаве эвтектического состава системы ZnSnAs₂—MnAs // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64 № 12. С. 1258—1262.
 - https://doi.org 10.1134/S0044457X19120080
- 26. *Глезер А.М., Пермякова И.Е.* Нанокристаллы, закаленные из расплава. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 360 с.