

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344+548.3+548.4

СИНТЕЗ ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВОВ
ПОЛУПРОВОДНИК-ФЕРРОМАГНЕТИК В СИСТЕМЕ CdAs₂–MnAs

© 2020 г. С. Ф. Маренкин^{a, b}, А. И. Риль^{a, *}, И. В. Федорченко^a, В. В. Козлов^c

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bНациональный исследовательский технологический университет (МИСиС),
Ленинский пр-т, 4, Москва, 119991 Россия

^cИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский пр-т, 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ril_alexey@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2020 г.

После доработки 12.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Вакуумно-ампульным методом синтезированы сплавы полупроводник-ферромагнетик в системе CdAs₂–MnAs. Методами ДТА, РФА, ДСК и СЭМ показано, что эта система эвтектическая (тип игольчатый) с координатами эвтектики: 6 ± 0.5 мол. % MnAs, $t_{пл} = 614 \pm 1^\circ\text{C}$. Линии ликвидуса, построенные по тепловым эффектам плавления ДТА, на $40\text{--}50^\circ\text{C}$ выше, чем линии, построенные по тепловым эффектам кристаллизации, что обусловлено склонностью CdAs₂ к стеклованию. Сплавы ферромагнитные с $T_c = 315$ К, намагниченность в них возрастает с увеличением содержания MnAs. Сплавы с нановключениями ≤ 40 нм ферромагнитной фазы MnAs приготовлены кристаллизацией из расплавов при высоких скоростях охлаждения (≤ 100 град/с). Температура Кюри (T_c) в них возрастает до 353 К, и наблюдается эффект отрицательного магнетосопротивления $\Delta R = 2\%$ при 300 К в магнитном поле насыщения 4500 Э, что представляет практический интерес для создания магнитных гранулированных структур спинтроники.

Ключевые слова: спинтроника, полупроводники, гранулированные структуры, эффект гигантского магнетосопротивления

DOI: 10.31857/S0044457X20080115

ВВЕДЕНИЕ

В качестве основных материалов спинтроники используют нанослои (сверхрешетки) из магнетиков и немагнетиков, полученные с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии [1, 2], которые обладают эффектом гигантского магнетосопротивления (ГМС). В качестве альтернативы сверхрешеткам активно изучают магнитоупорядоченные неоднородные системы (магнитные гранулированные структуры). Такие структуры состоят из немагнитной матрицы и ферромагнитных нановключений [3–7]. Интерес к таким структурам обусловлен возможностью их получения более простыми методами, чем метод молекулярно-лучевой эпитаксии. Свойства магнитных гранулированных структур зависят [8–11] от соотношения составов матрицы и ферромагнетика, их дисперсности, а также от электропроводности материалов матрицы и ферромагнетика. Для успешной работы матрица и ферромагнетик магнитной гранулированной структуры должны иметь резкие границы

раздела, исключая химическое взаимодействие и диффузию. Такими свойствами могут обладать фазы в системах эвтектического типа, в системах с перитектикой или широкой областью несмешиваемости. Однако для получения наноструктур больше подходят системы эвтектического типа, так как они способны к кристаллизации в условиях высоких скоростей охлаждения. В качестве материалов ферромагнетиков обычно используют 3d-элементы или соединения на их основе с T_c выше комнатной. Матрицей могут быть различные немагнитные металлы или изоляторы, способные образовывать с ферромагнетиком вышеперечисленные системы. Эффект ГМС более эффективен, когда немагнитные слои или матрицу изготавливают из высокопроводящих материалов [12–14].

Из-за высокой подвижности носителей заряда в работах [15–17] предложено использовать полупроводники. В качестве объекта исследования выбрана система CdAs₂–MnAs, состоящая из по-



Рис. 1. Слиток сплава $\text{CdAs}_2\text{—MnAs}$.

лупроводника и ферромагнетика. Триангуляция тройной системы $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{—MnAs—CdAs}_2$ показала большую вероятность образования эвтектики в системе $\text{CdAs}_2\text{—MnAs}$ [18]. Соединение CdAs_2 является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.9 эВ при 300 К (1.14 эВ при 0 К) и обладает уникальной анизотропией оптических и электрических свойств. Диарсенид кадмия кристаллизуется в тетрагональной структуре с пр. гр. $I4_122$. Параметры элементарной ячейки: $a = 7.954$, $c = 4.678$ Å. В CdAs_2 наряду со связями Cd—As образуются связи As—As, что определяет способность этого соединения к стеклованию [19–21].

Арсенид марганца — известный ферромагнетик с $T_c = 313\text{—}318$ К и магнитным моментом $3.4 \mu_B$ — относится к интерметаллидам и обладает высокой электропроводностью ($\sigma \sim 2 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 300 К) [22–24]. Ферромагнитная фаза MnAs кристаллизуется в гексагональной модификации (пр. гр. $P6_3/mmc$) с параметрами элементарной ячейки $a = 3.72$, $c = 5.71$ Å. При T_c эта фаза переходит в парамагнитную, относящуюся к орторомбической сингонии (пр. гр. $Pnma$), с параметрами элементарной ячейки $a = 3.72$, $b = 3.66$, $c = 6.37$ Å [22]. Интересной особенностью арсенида марганца, имеющей практическое значение, является наличие колоссального магнетокалорического эффекта [25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы получали вакуумно-ампульным методом как из предварительно синтезированных со-

единений CdAs_2 и MnAs , так и непосредственным взаимодействием элементов. Для предотвращения взаимодействия с расплавом использовали кварцевые ампулы, покрытые изнутри пиролитическим углеродом. При изучении системы $\text{CdAs}_2\text{—MnAs}$ было приготовлено не менее 15 образцов с интервалом не более 5 мол. %. В качестве прекурсоров использовали Cd (99.999%), As (99.999%) и Mn (99.998%). Синтез проводили при температуре на 10 град выше температуры плавления MnAs . Для предотвращения переноса легколетучих компонентов из зоны реакции ампулы располагали в изотермической зоне вертикальной электропечи [10, 18]. Идентификацию и анализ сплавов проводили с помощью рентгенофазового (РФА) и дифференциального термического анализа (ДТА). Микроструктуры изучали с использованием оптического и электронного микроскопов. РФА выполняли в ЦКП ИОНХ РАН на порошковом дифрактометре Bruker D8 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.1540$ нм). Съемку осуществляли в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{—}90^\circ$ (накопление 1 с, шаг 0.014 град). ДТА проводили в запаянных до давления 10^{-2} Па; масса навески составляла 1 г, скорость нагревания и охлаждения 4 град/мин, точность определения температуры тепловых эффектов ± 1 град. Эффект магнитно-структурного превращения MnAs изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра Q20 TA Instruments в температурном интервале 293–353 К при скоростях нагревания и охлаждения 10 град/мин. Вес образцов составлял 2–4 мг. Точность измерения температуры тепловых эффектов составляла $\pm 1^\circ$. Микроструктурный анализ проводили с использованием оптического металлографического микроскопа Iriquant (увеличение $\times 400$) и электронного микроскопа SEM/EDX (Jeol JSM-6480) с анализатором энергодисперсионного рентгеновского спектра (ЭРС) Oxford Instruments X-Max, точность определения состава ± 0.1 ат. %. Подготовка микроструктур состояла из разрезания слитков на пластины и полировки абразивом SiC с последовательным уменьшением размера абразива от 20 до 0.1 мкм. Магнитные измерения выполняли с помощью магнитометра S600X (Cryogenic, UK), электропроводность измеряли четырехзондовым методом с точностью $\pm 0.5\%$ при 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После синтеза образцы представляют собой плотные слитки с минимальной пористостью (рис. 1). По данным РФА, образцы двухфазные. На дифракционных картинах наблюдаются пики, которые относятся к фазам CdAs_2 (пр. гр. $I4_122$) и MnAs (пр. гр. $P6_3/mmc$) (рис. 2а). Анализ пиков

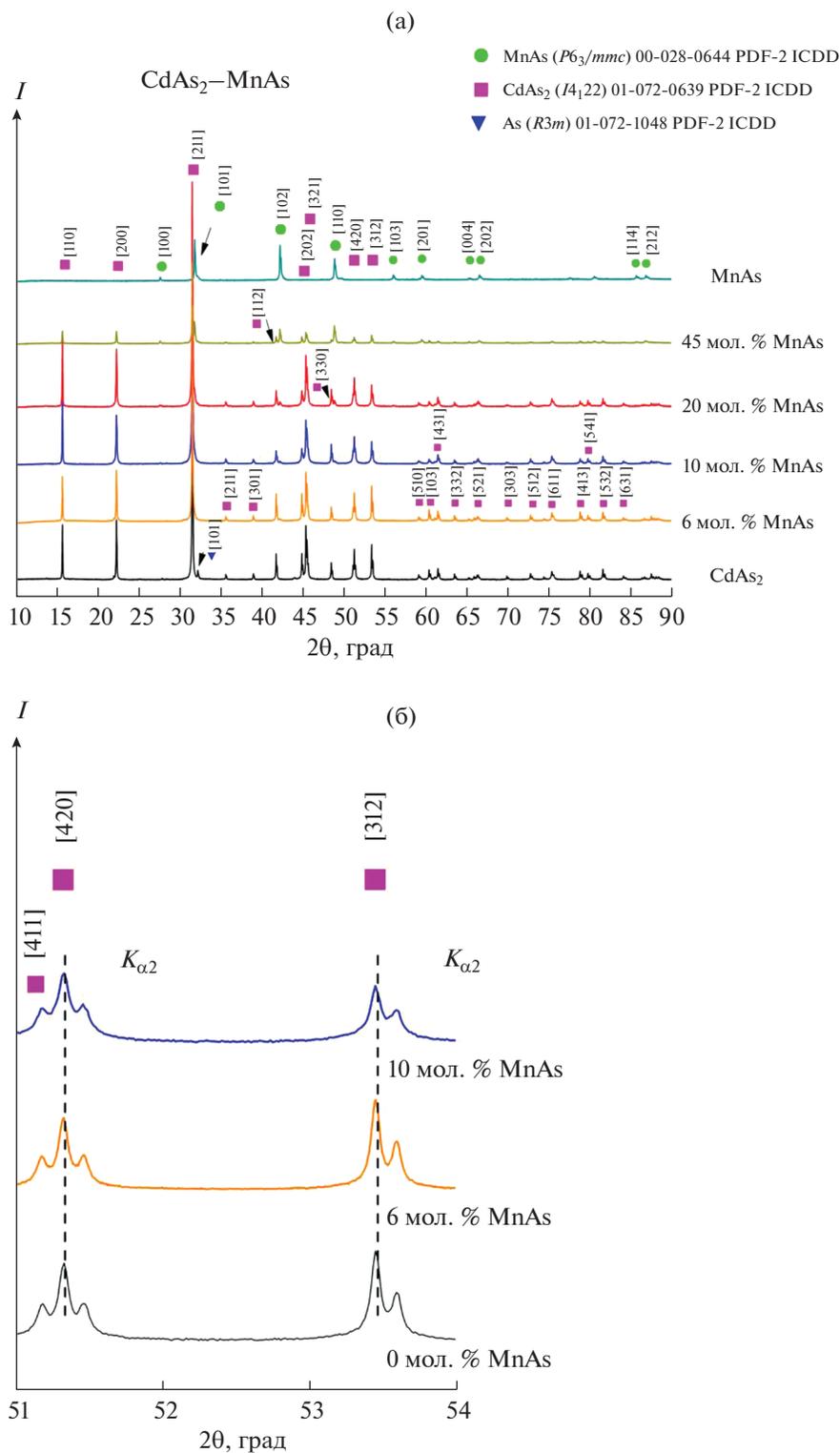


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы: а – CdAs_2 , MnAs и сплавов CdAs_2 – MnAs ; б – CdAs_2 и сплавов CdAs_2 – MnAs в области больших углов.

CdAs_2 и сплавов с 6 и 10 мол. % MnAs не выявил изменений в их положении в области больших углов (рис. 2б). Расчет параметров фаз CdAs_2 и MnAs в сплавах дал следующие результаты: $a =$

$= 7.9541$, $c = 4.6778 \text{ \AA} (\pm 0.005 \text{ \AA})$ и $a = 3.7367$, $c = 5.6976 \text{ \AA} (\pm 0.006 \text{ \AA})$ соответственно для CdAs_2 и MnAs . Эти данные совпадают с параметрами, приведенными в работах [19, 21]. Анализ микро-

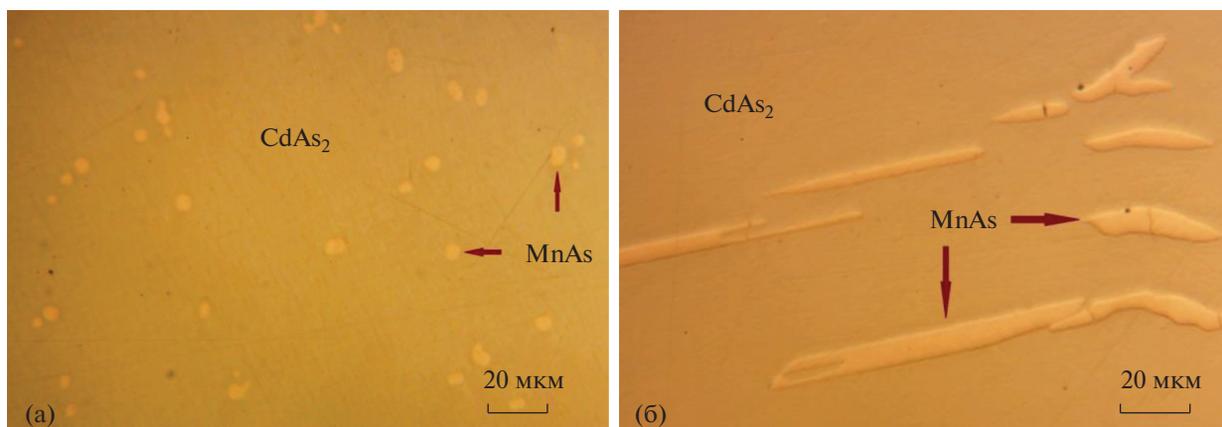


Рис. 3. Микроструктура сплава эвтектического состава 94 мол. % CdAs₂-6 мол. % MnAs в плоскости, перпендикулярной росту (а), и в плоскости роста (б).

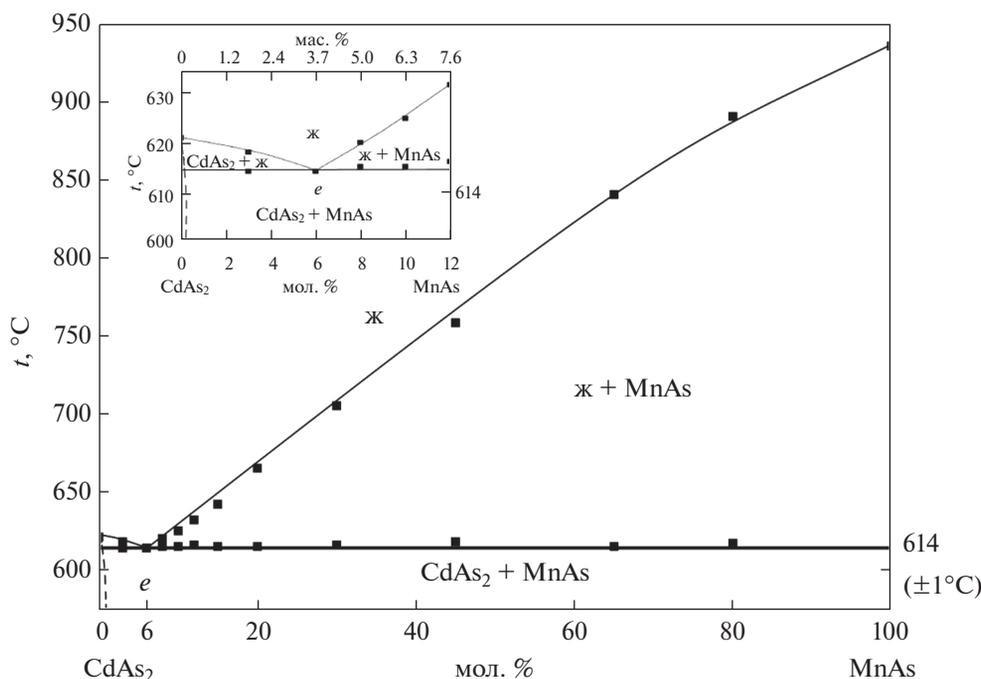


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы CdAs₂-MnAs.

структур показал, что для системы CdAs₂-MnAs характерен игольчатый тип эвтектики. На рис. 3 представлены игольчатые включения MnAs перпендикулярно и вдоль направления роста. Состав эвтектики установлен с помощью электронного микроскопа SEM/EDX Jeol JSM-6480 с анализатором ЭРС Oxford Instruments X-Max. Согласно ЭРС, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), состав эвтектики составляет, ат. %: 2.0 Mn, 33.4 Cd, 64.6 As; в мол. %: 94 CdAs₂ и 6 MnAs. Результаты РФА и микроструктурных исследований дополняют данные ДТА. Температуры тепловых эффектов плавления и нагревания приведе-

ны в табл. 1. Линии ликвидуса и солидуса системы показаны на рис. 4.

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) магнитных и электрических свойств проведены на закристаллизованных сплавах при обычных (~1 × 10⁻² град/с) и высоких (закалочных, ~1 × 10² град/с) скоростях охлаждения. Размер включений ферромагнитной фазы MnAs в сплавах, закристаллизованных при обычных скоростях охлаждения, составлял несколько мкм, при закалочных скоростях размер включений уменьшался до ≤40 нм. На рис. 5 представлены результаты ДСК сплава с 20 мол. %

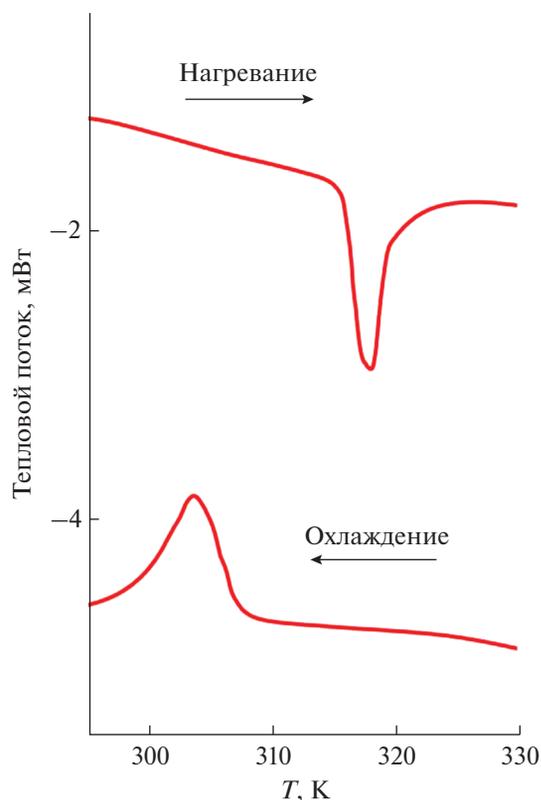


Рис. 5. Кривые ДСК сплава 80 мол. % CdAs_2 –20 мол. % MnAs , охлажденного со скоростью $\sim 1 \times 10^2$ град/с.

MnAs при скорости охлаждения 1×10^{-2} град/с, при этом наблюдается тепловой эффект при 315 К, соответствующий магнитно-структурному превра-

щению ферромагнитной (гексагональной) в парамагнитную (орторомбическую) модификацию MnAs . В образцах, закристаллизованных с высокой скоростью охлаждения, тепловой эффект превращения исчезает.

Вид петель гистерезиса при 300 К (рис. 6) показывает, что сплавы системы CdAs_2 – MnAs относятся к мягким ферромагнетикам с малой коэрцитивной силой. С ростом содержания в них арсенида марганца величина намагниченности возрастает. На рис. 7 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости сплава с содержанием 20 мол. % MnAs . Первая зависимость (кривая 1) относится к образцу, закристаллизованному при скорости охлаждения $\sim 1 \times 10^{-2}$ град/с, вторая (кривая 2) – к образцу, полученному при скорости охлаждения $\sim 1 \times 10^2$ град/с. Наблюдается разница в T_c , в первом случае она составляет 315 К, во втором случае возрастает до 353 К. Температурные зависимости электропроводности показали, что сплавы, содержащие MnAs , в отличие от образцов CdAs_2 , имеют металлический характер проводимости. Сплавы, закристаллизованные при закалочных скоростях охлаждения, обладают эффектом отрицательного магнетосопротивления. Величина $\Delta R = 2\%$ при 300 К в магнитном поле насыщения 4500 Э. При дальнейшем увеличении магнитного поля магнетосопротивление изменяет свой знак и становится положительным.

Таблица 1. Температурные эффекты сплавов системы CdAs_2 – MnAs по данным ДТА

| № образца | Концентрация MnAs , мол. % | Эффекты ДТА, °С | | | |
|-----------|-------------------------------------|-----------------|----------|------------|----------|
| | | нагревание | | охлаждение | |
| | | эвтектика | ликвидус | эвтектика | ликвидус |
| 1 | 0 | – | 621 | – | 491 |
| 2 | 3 | 614 | 618 | 550 | 540 |
| 3 | 6 | 614 | – | 538 | – |
| 4 | 8 | 615 | 619 | 533 | 540 |
| 5 | 10 | 615 | 625 | 536 | 551 |
| 6 | 12 | 616 | 632 | 540 | 560 |
| 7 | 14 | 615 | 642 | 545 | 580 |
| 8 | 20 | 610 | 667 | 541 | 620 |
| 9 | 30 | 616 | 697 | 550 | 671 |
| 10 | 45 | 618 | 758 | 555 | 751 |
| 11 | 65 | 615 | 847 | 539 | 822 |
| 12 | 80 | 617 | 877 | 560 | 854 |
| 13 | 100 | – | 933 | – | 910 |

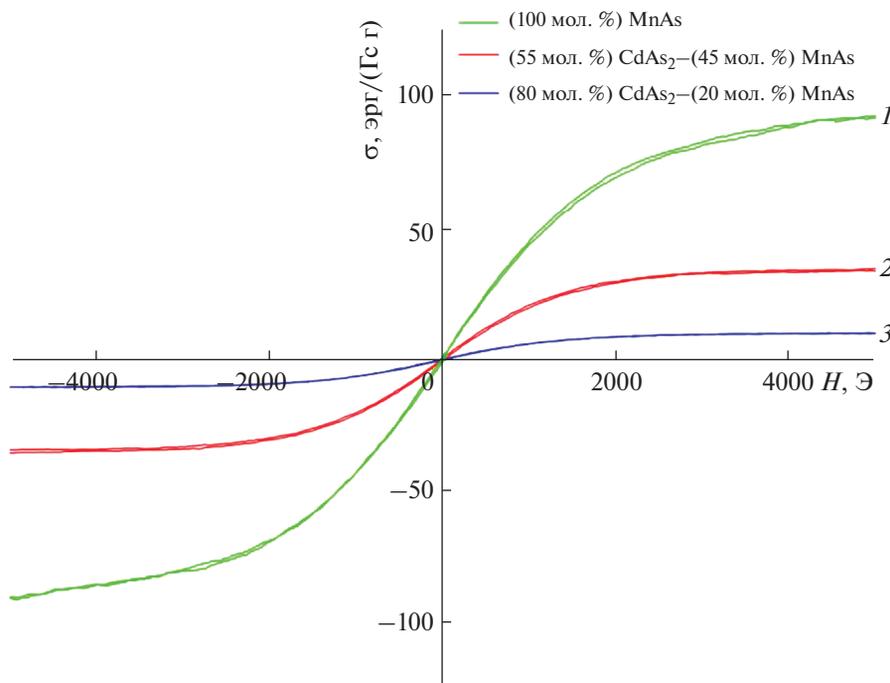


Рис. 6. Концентрационная зависимость удельной намагниченности от внешнего поля сплавов CdAs₂-MnAs при 300 К: 1 – 100 мол. % MnAs, 2 – 45 мол. % MnAs, 3 – 20 мол. % MnAs.

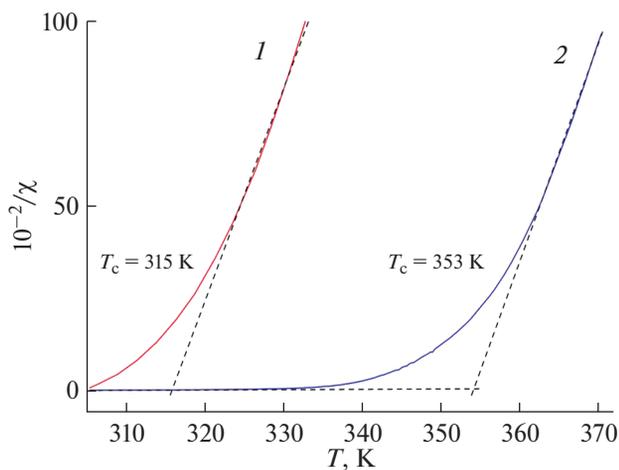


Рис. 7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости сплава 80 мол. % CdAs₂-20 мол. % MnAs в магнитном поле 100 Э, охлажденного со скоростью $\sim 1 \times 10^{-2}$ (1) и $\sim 1 \times 10^2$ град/с (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты РФА, ДТА и микроструктурных исследований подтвердили эвтектический характер взаимодействия в сплавах арсенидов кадмия и марганца. Координаты эвтектики: 6 ± 0.5 мол. % MnAs, $t_{пл} = 614 \pm 1^\circ\text{C}$, тип эвтектики игольчатый. Анализ изменения положения пиков CdAs₂ и MnAs на дифракционных картинах и результатов ЭРС и СЭМ показал малую взаимную раствори-

мость этих фаз (≤ 1 мол. %). По данным ДТА, температуры тепловых эффектов плавления и нагревания различаются на 40–50 град, т.е. кристаллизация расплавов арсенидов кадмия с арсенидом марганца сопровождается значительным переохлаждением вследствие склонности диарсенида кадмия к стеклованию. Результаты ДСК и магнитных измерений показали влияние дисперсности на calorические и магнитные свойства. При достижении наноразмерности ферромагнитной фазы MnAs T_c возрастает до 353 К, а тепловой эффект магнитно-структурного превращения MnAs исчезает. Эти данные представляются объективными, так как массоперенос и, следовательно, увеличение размерности ферромагнетика затруднены из-за полупроводниковой матрицы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований при частичной поддержке программы Президиума РАН 15.1 “Научные основы создания новых функциональных материалов”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grünberg P., Schreiber R., Pang Y. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 7. P. 4828.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.4828>
2. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. № 21. P. 2472.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2472>
3. Charles P., Poole Jr., Owens F.J. Introduction to Nanotechnology. N.Y.: Wiley, 2003.
4. Lamberti C., Agostini G. Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures. Amsterdam: Elsevier Science Bv., 2013.
5. Naimi E.K., Rabinovich O.I. // Crystallography Reports. 2011. V. 56. № 3. P. 486.
<https://doi.org/10.1134/S1063774511030199>
6. Gridnev S.A., Kalinin Y.E., Kalgin A.V. et al. // Phys. Solid State. 2015. V. 57. № 7. P. 1372.
<https://doi.org/10.1134/S1063783415070136>
7. Kalavathy Santhi, Dhanapal Kumarsan, Naryanan Ven- gidusamy et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 433. № 1. P. 202.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.020>
8. Samarth N. // Solid State Phys. 2004. V. 58. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(04\)80009-2](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(04)80009-2)
9. Tanaka M., Ohya S., Hai P.N. // Appl. Phys. Rev. 2014. V. 1. № 26.
<https://doi.org/10.1063/1.4840136>
10. Marenkin S.F., Aronov A.N., Fedorchenko I.V. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 12. P. 1187. [Маренкин С.Ф., Аронов А.Н., Федорченко И.В. и др. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 12. С. 1269.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168518120105>
11. Rabinovich O.I. // J. Alloys. Compd. 2014. V. 586. Suppl. 1. P. S258.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.214>
12. Xu Y., Awschalom D.D., Nitta Ju. Handbook of Spintronics. Dordrecht: Springer, 2016.
<https://doi.org/10.1007/978-94-007-6892-5>
13. Vinod Kumar Joshi // Eng. Sci. Technol. 2016. V. 19. № 2. P. 1503.
<https://doi.org/10.1016/j.jestch.2016.05.002>
14. Борисенко В.Е., Данилюк А.Л., Мигас Д.Б. Спинтроника. М.: Лаборатория знаний, 2017.
15. Marenkin S.F., Izotov A.D., Fedorchenko I.V., Novotortsev V.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 3. P. 295. [Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Федорченко И.В., Новоторцев В.М. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 343.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023615030146>
16. Marenkin S.F., Fedorchenko I.V., Izotov A.D., Vasil'ev M.G. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 865. [Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Изотов А.Д., Васильев М.Г. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 920.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168519090061>
17. Shchelkachev N.M., Yarzhemsky V.G. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 11. P. 1093. [Щелкачев Н.М., Яржемский В.Г. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1157.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168518110110>
18. Ril A.I., Fedorchenko I.V., Marenkin S.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 7. P. 976. [Риль А.И., Федорченко И.В., Маренкин С.Ф. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 977.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023617070191>
19. Červinka L., Hruby A. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1970. V. 26. P. 457.
<https://doi.org/10.1107/S0567740870002650>
20. Basalaev Yu.M., Kopytov A.V., Poplavnoi A.S. et al. // Semiconductors. 2017. V. 51. № 6. P. 783. [Басалаев Ю.М., Копытов А.В., Поплавной А.С. и др. // Физ. тех. полупроводн. 2017. Т. 51. Вып. 6. С. 815.]
<https://doi.org/10.1134/S1063782617060057>
21. Červinka L., Holba P. // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B. 2016. V. 57. № 5. P. 201.
<https://doi.org/10.13036/17533562.57.5.002>
22. Okamoto H. // Bull. All Phase Diagr. 1989. V. 10. № 5. P. 549.
<https://doi.org/10.1007/BF02882414>
23. Continenza A., Picozzi S., Geng W.T., Freeman A.J. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. V. 64. № 8. P. 852041.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.085204>
24. Govor G.A. // Phys. Solid State. 2015. V. 57. P. 871.
<https://doi.org/10.1134/S1063783415050121>
25. Marenkin S.F., Kochura A.V., Izotov A.D., Vasil'ev M.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1753.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618140036>