Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Аль-Онаизан Мохаммад Хассан Али

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИРАКОВСКОГО ПОЛУМЕТАЛЛА Сd₃As₂ И ФЕРРОМАГНЕТИКА MnAs

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 литературы	9
1.1 Соединения кадмия с мышьяком	9
1.1.1 Фазовая диаграмма системы Cd-As	9
1.1.2 Рентгеноструктурные исследования соединений кадмия с мышьяком	11
1.1.3 Термохимические, тензометрические и масс-спектрометрические исследования термодинамических параметров арсенидов	13
1.1.4 Зонная структура и электрофизические свойства Cd ₃ As ₂	14
1.2 Соединения марганца с мышьяком	17
1.2.1 Фазовая диаграмма системы Mn-As	17
1.2.2 Кристаллохимические параметры соединений арсенидов марганца	19
1.2.3 Электрические и магнитные свойства MnAs	21
1.3 Фазовые равновесия в системах Cd ₃ As ₂ – MnAs	22
Выводы по главе 1	24
Глава 2. Методы и объекты исследования	25
2.1 Методы получения сплавов и тонких пленок композитов Cd ₃ As ₂ -MnAs	25
2.1.1 Методы получения сплавов Cd ₃ As ₂	25
2.1.2 Технология синтеза Cd ₃ As ₂ и MnAs в печи	26
2.1.3 Гранулированные структуры на основе тонких пленок Cd ₃ As ₂ -MnAs	29
2.1.4 Технология синтеза тонких пленок с помощью установки ВУП-2К	30
2.2 Методики исследования	31
2.2.1 Исследование микроструктур	32
2.2.2 Рентгеноструктурный анализ	33
2.2.3 Исследование магнитных и электромагнитных свойств	34
2.2.4 Дифференциальный термический анализ	51
Выводы по главе 2	53
Глава 3. Синтез и электромагнитные свойства объёмных композитов Дираковского полуме Cd ₃ As ₂ и магнита мягкого ферромагнетиком MnAs	талла 54
3.1 Особенности электрических и магнитных свойств и поведения точки Кюри в нанокомп на основе Cd ₃ As ₂ и MnAs	юзитах 54
3.2 Влияние высокого давления на электрофизические и магнитные свойства нано компози Cd ₃ As ₂ с MnAs	итов 70

3.3 Электрические и магнитные свойства композита состава 80 мол. % Cd ₃ As ₂ и 20 мол. % MnAs.77
Выводы по главе 383
Глава 4. Синтез и электромагнитные свойства тонких пленок нанокомпозитов Дираковского полуметалла Cd ₃ As ₂ с магнитомягким ферромагнетиком85
4.1 Влияние состава на электромагнитные свойства тонких пленок композита Cd ₃ As ₂ с MnAs85
4.2 Влияние структуры на электромагнитные свойства тонких композитных пленок, полученных методом вакуумного термического напыления при температурах подложки 300 К и 427 К из прекурсора 30 мол.% Cd ₃ As ₂ и 70 мол.% MnAs91
4.3 Магнитооптическая Керр-спектроскопия пленок Cd ₃ As ₂ с MnAs99
Выводы по главе 4
Основные результаты и выводы106
Публикации автора по теме диссертации107
Список литературы

введение

Актуальность работы

В настоящее время активно развивается одно из направлений электроники — это спинтроника, которая характеризующаяся способностью обеспечивать более быструю обработку информации при одновременном снижении энергопотребления. Устройства спинтроники широко нашли применение в компьютерной технике, как магнитная память. Для устройств спинтроники необходимы структуры, обеспечивающие высокую степень спин-поляризации, например, в мультислоях из нанослоев ферромагнетика и немагнетика. В таких мультислоях имеют место эффекты гигантского и туннельного магнитного сопротивления (ГМС и ТМС). Получение мультислоев проводят молекулярно-лучевой эпитаксией. Этот метод ограничен и трудоёмок. Альтернативой многослойным являются гранулированные структуры, для них также имеют место эффекты ГМС и ТМС. Гранулированные структуры представляют собой однослойную пленку с гранулами ферромагнетика и немагнитной матрицы. Гранулированные структуры могут быть получены более распространёнными и менее трудоёмкими методами, например, лазерной абляцией, магнетронным распылением и вакуумно-термическим напылением. Основной задачей в данной работе было изучение возможности получения гранулированной структуры на основе тонких плёнок композита Cd₃As₂ с MnAs. Выбор Cd₃As₂ в качестве матрицы был обусловлен его высокой подвижностью, значительной величиной свободного пробега носителей заряда, в сочетании со значительными спин-когерентными диффузионными длинами 10 мкм и эффективными скоростями преобразования заряда. В качестве ферромагнетика был выбран MnAs, который является магнитомягким ферромагнетиком с температурой Кюри выше комнатной и значительной величиной намагниченности 400 эму/см³ в магнитном поле насыщения 1 кЭ. Получение тонких композиционных пленок проводили методом вакуумно-термического напыления. Выбор метода определял конгруэнтный характер испарения Cd₃As₂ согласно реакции:

$$Cd_3As_2 (T) \rightarrow 3Cd(\Gamma) + \frac{1}{2}As_4(\Gamma)$$

Основная часть диссертации выполнена на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», отдельные экспериментальные исследования научной работы проведены федеральном В

государственном бюджетном учреждённой науки института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской Академии Наук.

<u>Цель работы</u>

Разработка технологии тонких композитных пленок системы Cd₃As₂-MnAs. Проведение исследований электромагнитных свойств синтезированных пленок. Оценка возможности создания спин поляризованной гранулированной структуры на основе этих пленок.

Для достижения этой цели решались задачи:

1. Провести синтез сплавов композитов Дираковского полуметалла Cd₃As₂ с ферромагнетиком MnAs в широком интервале концентраций ферромагнетика, в качестве прекурсоров для получения тонких композитных пленок. Исследовать влияние технологических условий на размер и однородность распределения фаз и электромагнитные свойства этих композитах.

2. Проанализировать физико-химические, электрические и магнитные свойства Cd₃As₂, MnAs и характер их взаимодействия как компонентов спин-поляризованной гранулированной структуры и обосновать выбор метода вакуумно-термического напыления для её получения тонких композитных пленок.

3. Синтезировать композитные тонкие пленки системы Cd₃As₂-MnAs с содержанием ферромагнитной фазы в широком интервале концентраций, исследовать влияние технологических условий на их структурные и магнитоэлектрические свойства. Выбрать оптимальный состав и технологические режимы, обеспечивающие синтез спин-поляризованной гранулированной структуры на основе тонких композитных пленок.

Научная новизна

1. Синтезированы и идентифицированы сплавы Cd₃As₂ с содержанием MnAs, соответственно, 20, 25, 40, 50 и 70 мол.%. Исследовано влияние скорости кристаллизации на однородность распределения и размер кристаллитов фаз и показано, что с ростом скорости кристаллизации, особенно при режимах закалки, происходит увеличение однородности распределения фаз, уменьшение размеров кристаллитов, а также уменьшение электропроводности, коэрцитивной силы и температуры Кюри.

5

2. Исследовано влияние барического давления на электромагнитные свойства композитных сплавов и показано, что с ростом давления наблюдалось отрицательное магнетосопротивление (*MR*) с максимумом в области давлений 22–26 ГПа, что связывалось с появлением спиновой поляризации.

3. Методом вакуумно-термического испарения получены тонкие композитные пленки Cd₃As₂ с MnAs на подложках из кремния и ситалла с содержанием, согласно Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС), 5,8–21,1 ат.% Mn. Методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой (АСМ) и магнито-силовой микроскопии (МСМ) исследованы состав и структурные свойства, и показано, что плёнки состояли из кристаллитов α"-фазы Cd₃As₂ и ферромагнитных гранул MnAs. При 20–300 К в магнитном поле до 3,0 кЭ измерены полевые и спектральные зависимости поперечного эффекта Керра, подтверждающие наличие ферромагнетизма при содержании Mn более 9,9 ат.%.

4. Электромагнитные измерения, проведённые при температурах 77–300 К и магнитных полей 0-0,3 Тл показали, что пленки обладали металлическим типом проводимости. Магнетосопротивление пленок, в зависимости от состава, изменялось от положительного (для составов до 9,9 ат.% Mn) до отрицательного (от 12,9 ат.% Mn). Величина положительного сопротивления падала с ростом содержания марганца. Изменение сопротивления от магнитного поля для пленок с положительным характером магнетосопротивления, соответствовал случаю воздействия силы Лоренца. Для пленок с отрицательным характером магнетосопротивления величина сопротивления увеличивалась с ростом содержания Мn, также изменился вид зависимости сопротивления от магнитного поля. Наличие магнитного поля насыщения указывало на появление спиновой поляризации в пленках.

5. Пленки отличались отрицательным магнетосопротивлением, величина которого зависела от состава и размеров кристаллитов и достигала 5,7% в магнитном поле насыщения 0,135 Тл. Наличие отрицательного магнетосопротивления и магнитного поля насыщения свидетельствовало о появлении в пленках спиновой поляризации. Линейный характер изменения сопротивления от температуры и магнитного поля представляет интерес при использовании пленок в качестве сенсоров температуры и магнитного поля.

Практическая значимость

Высокие значения магнетосопротивления и линейный характер изменения от температуры и магнитного поля композитных сплавов и тонких пленок представляет

практический интерес при использовании их в качестве материалов сенсоров температуры и магнитного поля.

Методология и методы исследования

Данное исследование имеет материаловедческое направление и при его выполнении были использованы: вакуумно-ампульный метод синтеза сплавов Cd₃As₂ с MnAs; метод вакуумно-термического напыления композитных тонких пленок. Для идентификации и изучения свойств использовался комплекс методов физико-химического анализа: микроструктурный и рентгеноструктурный анализы; методики измерения электрических и магнитных свойств; дифференциально-термический анализ; методика магнитооптических измерений; квазигидростатического давления от 15 до 50 Гпа. Для экспрессного анализа магнитных свойств была разработана методика и сконструирована установка, основанная на изменении индукции при помещении ферромагнетика в магнитное поле соленоида.

Положения, представленные на защиту

1. Синтез и влияние технологических условий на структуру и электромагнитные свойства сплавов - Cd₃As₂ с MnAs и получение на их основе прекурсоров.

2. Методика и конструкция установки экспрессного измерения температуры Кюри.

3. Синтез и влияние технологических условий на состав, структуру и электромагнитные свойства композитных тонких пленок Cd₃As₂ с MnAs.

<u>Личный вклад автора</u>

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в планировании и проведении экспериментов, обработке, обсуждении, интерпретации и оформлении результатов.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы были представлены и обсуждены на:

1- Международный форум молодых ученых "Ломоносов" (2022, Москва, Россия)

2- VIII Международный евроазиатский симпозиум «Тенденции магнетизма» (2022, Казань, Россия)

3- Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах (2023, Махачкала, Россия)

4- Международный форум молодых ученых "Ломоносов" (2023, Москва, Россия) Публикации

Основные результаты диссертации представлены в 4 статьях, опубликованных в высокорейтинговых научных журналах Scopus, входящих в список рекомендованных журналов ВАК.

<u>Структура и объем работы:</u> диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 199 названий, представлена на 122 страницах, содержит 72 рисунка и 8 таблицы.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Соединения кадмия с мышьяком

1.1.1 Фазовая диаграмма системы Cd-As

Научные исследования фазовой диаграммы кадмий-мышьяк (Cd-As), впервые проведенные С.Ф. Жемчужным, сформировали представления об этой сложной системе [1], и играют важную роль в определении оптимальных условий синтеза соединений этой системы. Более детально данная фазовая диаграмма была изучена в [2–5] и представлена на рисунке 1.1. Для диаграммы характерно наличие двух стабильных и одного метастабильного соединений, соответственно Cd₃As₂, CdAs₂ и CdAs₄



Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма Cd-As [4]

Сd₃As₂ представляет интерес в исследованиях материаловедения, благодаря своим разнообразным аллотропным формам. В различных условиях окружающей среды и температурных режимах Cd₃As₂ обнаруживает различные структурные аллотропы, каждый из которых обладает уникальными свойствами. Одной из стабильных структурных форм Cd₃As₂ при высоких температурах (475–600 °C) является тетрагональная структура (P4₂/nmc). В этой форме кристаллическая решетка кадмия и арсенида образуют тетрагональную симметрию. В то же время, при низких температурах (ниже 475 °C) Cd₃As₂ принимает центросимметричную структуру (I4₁cd), характеризующуюся сохранением центра симметрии в кристаллической решетке. Каждый из этих структурных аллотропов обладает уникальными характеристиками, которые оказывают существенное влияние на его свойства в различных условиях. Исследования различных аллотропных форм Cd₃As₂ играют ключевую роль в понимании его фундаментальных свойств и открывают перспективы для его применения в электронике, фотонике и нанотехнологиии. Характерной особенностью этого соединения является узкая односторонняя область гомогенности. рисунок 1.2.



Рисунок 1.2 – фазовая диаграмма в области Cd₃As₂[5]

1.1.2 Рентгеноструктурные исследования соединений кадмия с мышьяком

В системе Cd-As образуются четыре соединения, первые два соединения на фазовой диаграмме (Cd₃As₂ и CdAs₂) образуются при нормальных условиях давления, а CdAs и CdAs₄ при необычных условиях давления. CdAs обладает ромбической симметрией и по структуре схож с другими соединениями, такими как CdSb и ZnSb (см. рисунок 1.3). В таблице 1.1 представлена информация о кристаллохимических свойствах кадмий-арсеновых соединений [6–11].



Рисунок 1.3 – Структура решетки CdAs [5]

Аллотропы	группа	Параметры кристаллической				
		решетки				
		<i>c</i> , Å	b, Å	<i>a</i> , Å		
α-Cd ₃ As ₂	I4 ₁ cd	25,48	-	12,67		
a'-Cd ₃ As ₂	P4 ₂ /nmc	12,680	-	8,963		
β-Cd ₃ As ₂	P _n 3m	-	-	6,20		
CdAs	Pbca	8,011	7,819	5,993		
CdAs ₂	I4 ₁ 22	4,67	-	7,96		
CdAs ₄	_	15,965	-	5,467		

Таблица 1.1. Химический состав и структура кадмиевых арсенидов [5]

Ранее Cd_3As_2 рассматривался как узкозонный полупроводник, был подробно изучен, однако его анализ в современном контексте представляет особый интерес из-за его полуметаллических свойств и высокой подвижности электронов [12]. Это вещество привлекает внимание как потенциальный аналог графена представляющий интерес в различных областях электроники [13, 14]. Ранее были проведены теоретические исследования электронной структуры Cd_3As_2 , однако они ограничивались использованием либо простой тетрагональной структуры для промежуточной температуры, либо центросимметричной структуры низкой температуры, предложенной ранее. Простая тетрагональная структура, установленная в 1935 году, характеризуется кубами из арсенида с атомами кадмия на позициях, аналогичных флюориту, в то время как структура низкой температурной модификации, обнаруженная в 1968 году, показала, что имеет более крупные элементарные ячейки с упорядоченными пустотами на вершинах кубов в трехмерной низкотемпературной структуры, указывают на то, что Cd_3As_2 представляет собой новый вид 3D-дираковского полуметалла, благодаря отсутствию инверсионной симметрии.

По данным дилатометрических измерений, арсенид кадмия проявляет полиморфные превращения, в следующей данной последовательности: α -Cd₃As₂ $\stackrel{230 \circ C}{\longleftrightarrow} \alpha'$ -Cd₃As₂ $\stackrel{465 \circ C}{\longleftrightarrow} \alpha''$ -Cd₃As₂ $\stackrel{595 \circ C}{\longleftrightarrow} \beta$ -Cd₃As₂. Исследования, проведенные с использованием рентгенографии в работах [15–17], показали, что α -Cd₃As₂ обладает тетрагональной объемно-центрированной кристаллической решеткой с параметрами (a = 12,656 Å; c = 25,634 Å; при температуре 300 °C). На рисунке 1.4 представлена кристаллическая структура α -Cd₃As₂.



Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура α-Cd₃As₂[5]

1.1.3 Термохимические, тензометрические и масс-спектрометрические исследования термодинамических параметров арсенидов кадмия

Изучение термодинамических констант арсенидов кадмия представляет собой важный аспект в области химии и материаловедения. Термодинамические константы, такие как энтальпия образования, свободная энергия образования и энтропия, играют ключевую роль в понимании химических реакций, происходящих в системе, и определяют ее термодинамические свойства. Экспериментальные и теоретические исследования проводятся для определения этих констант для различных фаз арсенидов кадмия при различных условиях температуры и давления[6, 7]. Это включает в себя измерения тепловых эффектов, анализ равновесных реакций и расчеты на основе термодинамических моделей. Знание термодинамических констант позволяет прогнозировать химические реакции, оптимизировать условия синтеза материалов, а также оценивать их стабильность и применимость в различных технологических процессах. Расчетные величины указаны в таблице 1.2 [6–9, 11, 18].

Соединение	$\Delta H^{0}_{f 298},$	$\Delta S^{0}_{f 298},$	$\Delta G^{0}_{f 298},$	$\Delta H_{\pi\pi}$,	$\Delta S_{n\pi}$, Дж	$\Delta H_{T \text{ дисс}}$,
	КДж / моль	Дж /	КДж / моль	КДж /	/ моль ·	кДж /
		моль		МОЛЬ	град	моль
		град				
α -Cd ₃ As ₂	-60	-20	_	71	72	475
β-Cd ₃ As ₂	-53	—	_	_	—	467
CdAs ₂	-31	-23	-16	-29	33	220

Таблица 1.2. Термодинамические константы арсенидов кадмия

Равновесная сублимация Cd₃As₂ может быть описана следующей так:

 $Cd_3As_2(TB.) = 3Cd(\Gamma a_3) + \frac{1}{2}As_4(\Gamma a_3)$

В ряде исследований было определено давление насыщенного пара над Cd₃As₂ [19–21], Результаты исследования приведены в таблице 1.3.

Т, К	<i>Р</i> , Па	Т, К	<i>Р</i> , Па
400	155	591	18662
417	267	608	25327
443	563	628	41990
445	583	632	49321
469	1156	636	52654
470	1256	640	55320
484	1804	643	56919
499	3333	651	64651
517	4346	658	69849
527	6024	664	73982
540	7565	671	79980
551	9504	675	82646
566	12210	685	89978
579	15356	688	91977

Таблица 1.3. Температурная зависимость давления пара над CdAs₂ [19]

1.1.4 Зонная структура и электрофизические свойства Cd₃As₂

В теоретическом анализе, проведенном в работе [22], было показано, что тетрагональную α-Cd₃As₂ фазу можно рассматривать как полуметалл с Дираковскими характеристиками, аналогичными 3D графену. Её электронная структура представляет собой случай, при котором зоны проводимости и валентности пересекаются только в изолированных точках импульсного пространства. Таким образом, α -Cd₃As₂ классифицируется не как полупроводник и не как металл, а как полуметалл. В отличие от графена, точки Дирака в α -Cd₃As₂ охватывают объем, и при этом не подвержены разрушению в результате спин-орбитального взаимодействия. На основе этих теоретических концепций, представленных в [23-25], было сделано предсказание о наличии ряда оригинальных топологических эффектов в тетрагональной α-Cd₃As₂ фазе. Экспериментально с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии [26-28] было подтверждено, что валентная зона и зона проводимости Cd₃As₂ представляют собой конические структуры, пересекающиеся вблизи точки Г на уровне Ферми. С применением фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением были выделены области, где конусообразные структуры свидетельствуют о формировании 3D точек Дирака (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 – (а) Иллюстрация трехмерного распыления полуметалла Дирака. (б) Схематический вид поверхности Ферми выше точки Дирака, в точке Дирака и ниже точки Дирака [26]

Проведенные расчеты касались структур тетрагональных модификаций α- и α"- [29] и кубической модификации β-Cd₃As₂ [30]. Эти расчеты были выполнены с использованием пакета "Quantum Espresso", применяя обменно-корреляционный функционал и псевдопотенциалы типа PAW, при этом спин-орбитальное взаимодействие было учтено. На рисунке 1.6 представлена зонная структура тетрагональной фазы α-Cd₃As₂, которая характеризуется типичными чертами Дираковского полуметалла. Из рисунка видно, что зоны Λ6 и Λ7 пересекаются слева от точки Г на уровне Ферми, что приводит к формированию 3D конуса Дирака.

В структуре α" (см. рисунок 1.7) наблюдается формирование конуса Дирака, сосредоточенного справа от точки Г на уровне Ферми. Этот процесс существенно отличается от зонной структуры тетрагональных фаз α и α" (см. рисунок 1.8). В частности, в кристаллической структуре кубической β-Cd₃As₂ не наблюдается образования Дираковского конуса на уровне Ферми. Важно подчеркнуть, что результаты расчетов зонных структур согласуются с данными фотоэлектронной спектроскопии.



Рисунок 1.6 – Зонная структура α -Cd₃As₂ ($I4_{I}/cd$) [29]



Рисунок 1.7 – Зонная структура α"-Cd₃As₂ (*P*4₂/*nmc*) [29]



Рисунок 1.8 – Зонная структура β-Cd₃As₂ [30]

Поскольку Cd₃As₂ имеет электронную структуру, содержащую конусообразные области, вокруг которых электронные состояния считаются безмассовыми фермионами Дирака [31–33], и это связано с его сверхвысокой подвижностью электронов и чрезвычайно высокой длиной свободного пробега (сотни микрометров) при низких температурах, кроме того, он имеет диапазон удельного сопротивления между ($21 \times 0^{-9} - 46,5 \times 10^{-6}$) Ом × см при 5 K и удельного сопротивления между ($21 \times 0^{-9} - 46,5 \times 10^{-6}$) Ом × см при 5 K и удельного сопротивление между ($86,1 \times 10^{-6} - 249 \times 705 \cdot 10^{-6}$) Ом × см при 300 K [34, 35]. Пленки и объемные кристаллы Cd₃As₂ по своей сути являются материалами n-типа [34]. Подвижность электронов значительно превышает подвижность дырок, и концентрации электронов в этих материалах также значительно выше. По литературным данным концентрация n-носителей в таких системах колеблется от 10^{16} до $1,7 \times 10^{19}$ см⁻³ [29, 34–36]. Ранние исследования с использованием сканирующей туннельной спектроскопии приписывали флуктуации проводимости кластерам вакансий As [38].

1.2 Соединения марганца с мышьяком

1.2.1 Фазовая диаграмма системы Mn-As

Фазовая диаграмма системы Mn–As была исследована до 50 атомных % As [39–41]. Фазовая диаграмма системы Mn–As показана на рисунке 1.9. Подготовка образцов с более высоким содержанием As затруднена из-за высокой летучести мышьяка. Более того, в системе Mn–As не были обнаружены стабильные соединения, содержащие более 50 атомных % As. В рамках данной системы было выявлено шесть идентифицированных химических формул соединений мышьяка и марганца: MnAs, Mn₅As₄, Mn₄As₃, Mn₃As₂, Mn₂As и Mn₃As [40, 41].



Рисунок 1.9 – Фазовая диаграмма системы Mn–As [39]

В работе [42] была проведено определение линии ликвидуса. Выше данной линии система находится в состоянии жидкости, и температура ликвидуса зависит от атомной концентрации марганца. Фазовая диаграмма системы включает два эвтектических состояния: MnAs + Mn₃As₂ и Mn₂As + (βMn). В системе наблюдается две точки конгруэнтного плавления – при 935 °C и 1029 °C связанных с образованием соединений MnAs и Mn ₂As.

В данной системе обнаружены следующие равновесные фазы: жидкость, предельный твердый раствор арсенида (As), парамагнитный γ MnAs, который существует в диапазоне температур между конгруэнтной точкой плавления (935 °C) и 125 °C. Также в системе присутствуют β MnAs, ферромагнитный α MnAs, тетрагональный Mn₄As₃, формирующийся в результате перитектоидного превращения при 650 °C, β Mn3As2, α Mn₃As₂, тетрагональный Mn₂As с конгруэнтной точкой плавления 1029 °C, орторомбический AsMn₃, а также предельные твердые растворы (δ Mn), (γ Mn), (β Mn) и (α Mn). При температуре 880 °C происходит образование высокотемпературной фазы β Mn₃As₂ наблюдается при 750 °C в

области с высоким содержанием As и при 775 °C в области с более богатым содержанием Mn [44].

1.2.2 Кристаллохимические параметры арсенидов марганца

В системе Mn–As формируются следующие соединения: MnAs, Mn₄As₃, Mn₃As₂, Mn₂As и Mn₃As. Подробные характеристики этих соединений и их полиморфных модификаций представлены в таблице 1.4.

Соединение	Содержание Мп, ат%	Сингония	Пространственная группа	Параметры решетки			Источник
				a, Å	b, Å	c, Å	
1	2	3	4	5	6	7	[45]
αMnAs	50	Гексагональная	P6 ₃ /mmc	3,722	_	5,699	[45]
βMnAs	50	Ромбическая	Pnma	5,72	3,691	6,35	[46]
γMnAs	50	Гексагональная	P6 ₃ /mmc	3,722	_	5,699	[45]
Mn ₄ As ₃	57,1	Моноклинная	C2/m	13,411	3,693	9,628	[40]
βMn ₃ As ₂	60	Моноклинная	C2/m	13,856	3,777	13,622	[40]
aMn ₃ As ₂	60	Моноклинная	C2/m	13,247	3,695	9,046	[40]
Mn ₃ As ₂	60	Ромбическая	Cmc2 ₁	3,761	13,76	13,19	[40]
Mn ₂ As	66,7	Тетрагональная	P4/nmm	3,769	3,769	6,278	[47]
Mn ₃ As	75	Ромбическая	C2/m	3,788	3,788	16,29	[48]

Таблица 1.4. Кристаллическая структура соединений системы Mn-As

На рисунке 1.10 представлена кристаллическая структура соединения MnAs и его модификаций.



Рисунок 1.10 – Структура полиморфных модификаций MnAs: a) – α MnAs, б) – β MnAs, в) – γ MnAs [48]

При температуре 300 К арсенид марганца принимает α -модификацию, характеризующуюся кристаллографической структурой и пространственной группой Р6/mmc. Эти характеристики подтверждены результатами рентгенографических исследований, описанных в работе [45]. Размеры элементарной ячейки составляют а = 3,722 Å и с = 5,699 Å. Фаза үMnAs обладает той же структурой, но существует при более высоких температурах. В структуре α MnAs (см. рисунок 1.11) атомы марганца Mn занимают все октаэдрические положения в гексогональной плотнейшей упаковке, созданной атомами мышьяка As.



Рисунок 1.11 – Структура кристаллической решетки MnAs [42]

Структура αMnAs характеризуется чередованием слоев ABACA, где A (Mn), B (As) и C (As) образуют плотные шаровые упаковки в трех различных позициях в гексагональной

решетке. Следовательно, атомы марганца и мышьяка занимают треугольные и октаэдрические пустоты, образуя по 6 связей с другими элементами [43].

Соединение β MnAs кристаллизуется в орторомбической структуре, подобной MnP (пространственная группа симметрии *Pnma*), и имеет следующие параметры решетки: a = 5,720 Å; b = 3,691 Å; и c = 6,35 Å.

1.2.3 Электрические и магнитные свойства MnAs

Среди соединений системы Mn-As особенно интересен MnAs. MnAs представляет собой ферромагнетик с пространственной группой (*P63/mmc*) при комнатной температуре и структурным магнитным переходом первого рода в пространственную группу (Pnma) около 318 К [46]. MnAs имеет тип носителей: дырочный и электронный. Удельное электросопротивление MnAs в парамагнитном диапазоне, где на него практически не влияет температура, составляет примерно 5×10^{-4} Ом см. Однако в ферромагнитном диапазоне при 273 К удельное сопротивление составляет около 2×10⁻⁴ Ом см, при этом температурный коэффициент составляет 5×10^{-3} на К [49]. Постоянная Холла (R_H) равна -4×10^{10} , отрицательный заряд здесь указывает на то, что большинство зарядов носителей составляют электроны [50]. В работе [51] установлено, что аномальный эффект Холла в слоях InMnAs с включениями MnAs объясняется силой Лоренца, вызванной магнитным полем включений и неоднородным ферромагнитных распределением плотности тока. Гистерезисная зависимость намагниченности включений от магнитного поля приводит к гистерезисной зависимости коэффициента Холла от магнитного поля ($R_H(H)$). Исследование показывает, что в тонких проводящих слоях с ферромагнитными включениями в отсутствие спиновой поляризации носителей тока можно наблюдать гистерезисную зависимость *R_H*(*H*) (т. е. наблюдать аномальный эффект Холла). Это означает, что аномальный эффект Холла можно наблюдать, даже если носители в материале не имеют суммарной спиновой поляризации. В исследовании [52] продемонстрировано поведение спиновой фильтрации гетероструктуры MnAs(001)/InP(001). Особое поведение возникает из-за различной длины полос областей рассеяния, создающих 100% спиновую поляризацию устройств. MnAs может проявлять переход первого рода в диапазоне 35-47 °C в форме пленки, как в [53]. в гибридных структурах и формах гетероструктур, как и в [54–58], произошло резкое изменение температуры Кюри, вызванное многими факторами, такими как ориентация подложки, процесс роста, толщина пленок и концентрации магнитный гистерезис сильно подвержен влиянию прошлых факторов, как в работах [56, 58, 59].

21

В источниках [60, 61] сообщается, что намагниченность насыщения (M_s) чистых пленок MnAs составляет 649 и 400 эму/см³. Однако в случае гибридных структур M_s значительно ниже, со значениями меньше или равными 27.3 эму/см³, как сообщается в [62].

Показано, что в случае коэрцитивной силы (H_c) в пленках MnAs она значительно больше, чем в гибридной структуре. В источниках [60, 61] сообщается, что для чистых пленок MnAs H_c находится в диапазоне (52–150 Э). С другой стороны, H_c гибридной структуры MnAs зависит от температуры, которая может увеличиваться с понижением температуры, как сообщается в [62]. Кроме того, H_c пленок также зависит от температуры отжига пленок, как сообщается в [58].

1.3 Фазовые равновесия в системах Cd₃As₂ - MnAs

Тройная система Cd₃As₂-MnAs-CdAs₂ была тщательно исследована путем систематических исследований в разрезах Cd₃As₂-MnAs и CdAs₂-MnAs (см. рисунок 1.12), исследование выявило различные микроструктурные особенности и эвтектический состав вдоль обоих бинарных сечений [63, 64].



Рисунок 1.12 – Диаграмма состояния системы Cd₃As₂ – MnAs – CdAs₂ [63] В разрезе Cd₃As₂ - MnAs в микроструктурах вплоть до эвтектического состава обнаружено наличие фазы Cd₃As₂, окруженной эвтектикой. За пределами эвтектических составов наблюдались зерна фазы MnAs, окруженные эвтектикой. В микроструктурах отмечен смешанный столбчато-пластинчатый тип эвтектики. Состав эвтектики Cd₃As₂ - MnAs соответствовал 70 мол. % Cd₃As₂ & 30 мол. % MnAs с температурой плавления 708 °C. По разрезу CdAs₂ - MnAs исследование показало доминирование фазы CdAs₂ вплоть до эвтектического состава. За эвтектическим составом зерна фазы MnAs были окружены эвтектикой, игольчатого типа. Координаты эвтектики разреза составляли 94 мол. % CdAs₂ и 6 мол. % MnAs с температурой плавления 614 °C. Разрез Cd₃As₂ - CdAs₂ также относился к системам эвтектического типа. Координаты эвтектики составляли 56 мол. % CdAs₂ и 44 мол. % Cd₃As₂ с температурой плавления 610 °C. Исследованные разрезы образовывали тройную систему с координатами эвтектики: 8,4 % Cd₃As₂, 5 мол. % MnAs и 86,6 % CdAs₂ с температурой плавления 708 °C.

Выводы по главе 1

1- Приведен анализ литературных данных по физическим и электрическим свойством арсенидам кадмия, который показал перспективность дираковского Cd₃As₂, как материала для создания гранулированных структур в качестве матрицы.

2- Проанализированы физические и электрические и магнитные свойства магнита-мягкого ферромагнетика MnAs и показано перспективность его как материал при создании гранулированной структуры в качестве ферромагнетика.

3- Проведён анализ характера взаимодействия между Cd₃As₂ и MnAs на основе данных тройной системы Cd₃As₂-MnAs-CdAs₂ и показано, что разрез Cd₃As₂-MnAs является квазибинарным эвтектического типа с незначительной взаимной растворимостью компонентов. Анализ этих данные позволил выбрать технологические условия синтеза композитных сплавов.

Глава 2. Методы и объекты исследования

2.1 Методы получения сплавов и тонких пленок композитов Cd₃As₂-MnAs

Процесс получения композитов (Cd₃As₂-MnAs) из высокочистых элементов Cd, As и Mn, однако для обеспечения стехиометрического баланса предпочтительно сначала синтезировать (Cd₃As₂) и (MnAs), а затем проводить синтез (Cd₃As₂-MnAs). Процессы синтеза композитов (Cd₃As₂-MnAs) требуют применения передовых технологий производства. Эти процессы обычно включают использование чистой среды, свободной от примесей, такой как бескислородная атмосфера или специальная атмосфера, предотвращающая взаимодействие составляющих элементов с воздухом и другими примесями. Также используются методы контроля температуры и давления, чтобы гарантировать, что химические реакции происходят в соответствии с заданными параметрами и в нормальных условиях. Для этого применяются специализированные инструменты, такие как специальные печи и системы контроля температуры и давления. Эти процессы также требуют использования инструментов и методов синтеза материалов, таких как передовые методы мониторинга и измерения для анализа характеристик конечных композитов и обеспечения.

2.1.1 Методы получения сплавов Cd₃As₂

Согласно данным масс-спектрометрических, тензометрических исследований, выполненных различными методами, установлено, что при нагревании происходят следующие реакции диссоциации для Cd₃As₂:

1)
$$Cd_3As_2(TB) \leftrightarrows 3Cd(\Gamma) + \frac{1}{4}As_4(\Gamma)$$

2) $\frac{1}{2}As_4(\Gamma) \leftrightarrows As_2(\Gamma)$

С целью увеличения скорости процесса рассматривалось введение As, как дополнительного источника переноса.

3)
$$3CdAs_2(TB) \leftrightarrows Cd_3As_2(TB) + As_4(\Gamma)$$

Количество As, как транспортного агента определялось по соотношению масс Cd₃As₂ и CdAs₂.

Для получения монокристаллов Cd₃As₂ применяются различные температурные режимы, обеспечивающие оптимальные условия для роста кристаллов с высокой чистотой и качеством (см. рисунок 2.1). Эти режимы включают подготовку исходных материалов, формирование реакционной смеси, обработку в условиях повышенной температуры, охлаждение и кристаллизацию, а также очистку и обработку полученных монокристаллов.

Подготовка исходных материалов представляет из себя предварительную очистку и подготовку, а затем смешивание в определенном мольном соотношении. Реакционная смесь обрабатывается при повышенных температурах, и после завершения реакции материал остывает, образуя монокристаллы. Полученные кристаллы проходят этапы очистки и дополнительной обработки, такие как отделение от остаточных материалов и шлифовка. Эти процессы обеспечивают высокое качество и определенные структурные и электронные свойства монокристаллов Cd₃As₂, делая их перспективным материалом для различных исследовательских и технологических приложений [65].



Рисунок 2.1 – Температурные режимы получения монокристаллов Cd₃As₂

2.1.2 Технология синтеза Cd₃As₂ и MnAs в печи

Электросопротивление (ЭПС) основано на преобразовании электрической энергии в тепловую при прохождении тока через твердые материалы. Существуют косвенные и прямые ЭПС. Косвенные ЭПС создают тепло через нагревательные элементы при прохождении электрического тока. Также существуют прямые ЭПС, например, устройства электроконтактного нагрева, где ток протекает через нагреваемые тела, создавая в них теплоту.

Печи ЭПС разделяются на низкотемпературные (600—700 °С), среднетемпературные (от 600 до 1250 °С) и высокотемпературные (более 1250 °С). Конструкция печей различается

в зависимости от их температуры: в низко- и среднетемпературных печах используются металлические нагреватели из хромоникелевых сплавов, а в высокотемпературных - нагреватели из неметаллических материалов, таких как графит, карборунд и тугоплавкие металлы (вольфрам или молибден).

Для низкотемпературных ЭПС используются специальные экраны между нагревательными элементами и изделиями для защиты последних от излучения нагревателей.

В низкотемпературных печах применяются вентиляторы для улучшения равномерности температуры и интенсификации повышения скорости нагрева. Циркуляция воздуха происходит внутри печи, что снижает расход тепла. Заполнение пространства между металлическим каркасом и внутренним служит теплоизоляцией: обычно используется минеральная вата для низкотемпературных ЭПС и экранные теплоизоляторы для высокотемпературных.

ЭПС бывают нагревательными и плавильными, а по режиму работы периодическими и непрерывными. В периодических ЭПС образцы нагреваются без перемещения, что сохраняет равномерность температуры в различных точках в каждый момент времени, однако меняет температуру во времени. В непрерывных ЭПС материалы перемещаются по всей области печи, что позволяет достичь равномерности температур в различных точках, не изменяя их во времени. Печи непрерывного действия обычно имеют лучшую производительность, чем периодические [66].

Примеры одно зонной вертикальной печи и двузонной горизонтальной печи представлены соответственно на рисунках (2.2 и 2.3). Асбестовая плита может дополнительно покрываться металлическими листами для придания товарного вида.

27



1 – кварцевая или керамическая труба, 2 – нагревательный элемент (проволока, карбид-кремневые стержни), 3 –теплоизоляционный, негорючий материал (минвата, шамотный кирпич, огнеупорные волокнистые материалы), 4 – асбестовая плита, 5 – токовые выводы дляподключения к электросети, 6 – шахта печи.

Рисунок 2.2 – Вертикальная печь электросопротивления



 1 – кварцевая или керамическая труба, 2 – нагревательный элемент (проволока, карбид-кремневые стержни), 3 –теплоизоляционный, негорючий материал (минвата, шамотный кирпич, огнеупорные волокнистые материалы), 4 – асбестовая плита, 5 –

токовые выводы для подключения к электросети, 6 – шахта печи, 7 – термопара, 8 – пробка изшамотной глины.

Рисунок 2.3 – Горизонтальная печь электросопротивления

2.1.3 Гранулированные структуры на основе тонких пленок Cd₃As₂-MnAs

В качестве материалов спинтроники используют мультислои, которые состоят из нанослоев ферромагнетика и немагнетика [67–72]. В таких мультислоях имеют место эффекты GMR и TMR [73, 74] В настоящее время для производства устройств спинтроники мультислои получают молекулярно-лучевой эпитаксией [75, 76], этот метод ограничен и трудоемок. Альтернативу мультислоям составляют гранулированные структуры [77, 78]. Гранулированные структуры представляют собой однослойную пленку с нанокластерами ферромагнетика в высокопроводящей немагнитной матрице. Гранулированные структуры получают более распространёнными и менее трудоемкими методами [79, 80]. Другим преимуществом гранулированных структур является то, что эта структура является однослойной [81]. В данном исследовании представляло интересным изучить возможность создания гранулированной структуры на основе тонких пленок композита Cd₃As₂ с MnAs. Выбор компонентов определяли уникальные свойства Cd₃As₂ и MnAs. Высокая подвижность и значительная величина свободного пробега носителей заряда [29, 34, 82] в сочетание со диффузионными диффузионными длинами значительными спин-когерентными И эффективными скоростями преобразования заряда [83] определили выбор Cd₃As₂ в качестве матрицы гранулированной структуры. В качестве ферромагнетика был выбран MnAs. Арсенид марганца является магнитомягким ферромагнетиком с температурой Кюри 318 К [45, 46, 50] и величиной магнитного насыщение 400 emu/см³ в магнитном поле 0.1 Т [61], для разных структур с MnAs проводились также исследования транспортных и магнитооптических свойств [84, 85]. В качестве метода синтеза гранулированной структуры был выбран метод вакуумно-термического напыления [26]. Выбор этого метода определял конгруэнтный характер испарения Cd₃As₂ [86], согласно реакции:

$$Cd_3As_2 (x) = 3Cd_{(\Gamma)} + \frac{1}{2}As_{4(\Gamma)}$$

Синтез прекурсоров для процессов напыления проводили на основе исследований тройной системы Cd₃As₂ - MnAs - CdAs₂ [63, 64]. Эти исследования показали эвтектический характер взаимодействия Cd₃As₂ с MnAs, что обеспечивает возможность синтеза композитных сплавов с высокой степенью совершенства. Для изучения влияния состава и структуры на электромагнитные свойства пленки получали при разных температурах подложек.

2.1.4 Технология синтеза тонких пленок с помощью установки ВУП-2К

Вакуумно-термическое испарение — это процесс, при котором материал испаряется в вакууме под воздействием высокой температуры [87]. В вакууме материал испаряться при более низких температурах, чем при обычных условиях. Тепловая энергия приводит к испарению частиц материала, которые затем конденсируются на подложке, образуя тонкий слой или пленку. Этот процесс используется для создания тонких пленок с определенными химическими и физическими свойствами в различных областях, таких как электроника, оптика и материаловедение [85, 88]. Вакуумно-термическое испарение является одним из самых распространенных методов изготовления тонкопленочных материалов, так как он позволяет получать плёнки высокого качества с толщиной от нескольких нанометров до нескольких микрометров [87, 88].

Процесс вакуумно-термического испарения состоит из следующих этапов:

1. Подготовка подложки: Подложка должна быть очищена от загрязнений и иметь гладкую поверхность.

2. Нагрев материала: Материал, который будет использоваться для создания плёнки, помещается в вакуумную камеру и нагревается до температуры испарения.

3. Испарение материала: при нагревании материала он испаряется и образуется пар, который движется к подложке.

4. Осаждение плёнки: Пар, движущийся к подложке, охлаждается и осаждается на её поверхности, образуя плёнку.

5. Охлаждение подложки: после осаждения плёнки подложку охлаждают, чтобы предотвратить дальнейшее испарение материала.

Установка вакуумно-термического испарителя ВУП-2К состоит из нескольких основных частей:

А.Вакуумная камера – Это основная область, где создается и поддерживается вакуум. В нем находится источник испарения, который представляет собой резистивный нагреватель, а также материалы и компоненты, необходимые для процесса термического испарения, такие как электроды. также содержит держатель подложек.

Б. Блок управления и подачи напряжения на испаритель и контроль температуры – Некоторые испарители могут иметь системы контроля температуры для регулирования температуры подложек или среды осаждения. Это обеспечивает правильное формирование и качество пленки.

30

В. Блок управления напряжением испарителя и вакуум.

Г. Система откачки – сюда входят вакуумные насосы и сопутствующие компоненты, необходимые для создания и поддержания необходимого уровня вакуума внутри камеры.

Д. Мониторинг вакуума. Этот прибор контролирует уровень вакуума в мм рт. ст. он может измерять 10-6мм рт.ст.

На рисунке 2.4 показаны основные части ВУП-2К.



А. Вакуумная камера – 1– испарителя . 2–держатель подложек . 3– электроды . Б. Блок управления и подачи напряжения на испаритель и контроль температуры. В. Блок управления напряжением испарителя и вакуум. Г. Система откачки. Д. Мониторинг вакуума Рисунок 2.4 – Основные части ВУП-2К

2.2 Методики исследования

Методики исследования являются незаменимыми инструментами в области синтеза электронных материалов, поскольку они играют многогранную роль в обеспечении качества, функциональности и инноваций устройств на основе электронных материалов. Эти устройства варьируются от оптических микроскопов до электронных микроскопов, которые описывают структуру зерен и фазовое распределение, а также шероховатость и толщину пленок. Эти микроскопы дополняют друг друга, поскольку каждый метод обеспечивает конкретное исследование. С другой стороны, рентгеновские методы изучают структурную характеристику тонких пленок с помощью дифракции рентгеновских лучей (РФА) или изучают атомные соотношения элементов, как в энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

2.2.1 Исследование микроструктур

2.2.1.1 Микроинтерферометр (МИИ-4)

МИИ-4 - оптический бесконтактный прибор, предназначенный для измерения параметров шероховатости, а также для определения толщины пленок на поверхностях. Он обеспечивает возможность наблюдения интерференционной картины в белом и монохроматическом свете и фиксации её на фотопленку, входящую в комплект прибора. Микроинтерферометр позволяет производить измерения с использованием винтового окулярного микрометра (МОВ) или фотоэлектрического окулярного микрометра (ФОМ) с последующей обработкой результатов. При использовании МИИ с фотоэлектрическим окулярным микрометром точность измерений параметров шероховатости увеличивается вдвое, что приводит к значительному снижению объема работы оператора.

2.2.1.2 Световая (оптическая) микроскопия

Подготовка образцов сплавов к микроскопическому исследованию включает в себя резку, монтаж, шлифовку и полировку образца для получения гладкой поверхности. Для выявления микроструктурных деталей может применяться химическое травление. После очистки образец готов к наблюдению под микроскопом, что позволяет проанализировать его микроструктуру и свойства. Микроструктура сплавов и тонких пленок изучалась при помощи оптического микроскопа EPIQUANT. В исследовании использовали естественный и поляризованный свет.

2.2.1.3 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Для анализа микроструктуры использовался сканирующий электронный микроскоп Tescan-VEGA3 LMH с ЭДС/ЭДА X-MAX80 от Oxford Instruments и оборудованием EBSD-HKL (NordlysMax EBSD, Oxford Instruments) для обратно рассеянных электронов. Сканирование проводилось при напряжении 20 кВ.

2.2.1.4 Атомно-силовой микроскоп (ACM) и магнитно-силовой микроскоп (MCM)

Шероховатость поверхности, размер и распределение магнитной в пленках исследовались на приборе SPM (сканирующая зондовая микроскопия) фирмы NT-MDT, модель Integra Prima, с магнитным кантилевером MCM 01 с резонансной частотой около 70

32

кГц. Изображения были получены методом двух проходов, сначала магнитный зонд провел одну линию вдоль поверхности образца (линия рельефа), а затем зонд поднялся на расстояние Dz (100 нм) над поверхностью образца и проходил по той же траектории, фиксируя только приповерхностные магнитные силы дальнего действия. Магнитный зонд дополнительно намагничивался постоянным магнитом. Все изображения были обработаны с помощью программного обеспечения Nova_Px. Для оценки размера частиц использовался метод водораздела-перевернутого изображения.

2.2.2 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновское излучение (состоящее из рентгеновских лучей) является формой электромагнитного излучения. Большинство рентгеновских лучей имеют длину волны от 0,01 до 10 нм [66], что соответствует частотам в диапазоне (от 3×1016 Гц до 3×1019 Гц) и энергиям в диапазоне от 100 эВ до 100 кэВ. Рентгеновская дифракция — широко используемый неразрушающий метод исследования углеродных материалов. Его применяют для изучения фазового состава образцов, анализа качественного и количественного состава конкретных фаз, оценки структурных характеристик кристаллических углеродных материалов. Кристаллическая структура структуры чаще всего характеризуется межплоскостным расстоянием d₀₀₁, размером кристалла L_C и степенью упорядоченности.

L_C рассчитывается по дифрактограмме рентгеновских лучей с использованием уравнения Шеррера (2.1) [3], а *d*₀₀₁ рассчитывается по диаграмме дифракции рентгеновских лучей с использованием закона Брэгга (2.2) [67]:

$$L_C = \frac{k \times \lambda}{B \times \cos(\theta)} \qquad \dots (2.1)$$

*L*_{*C*} – размер кристалла;

k – числовая константа, равная 0,89;

В — полная ширина на половине высоты (FWHM) пика на рентгенограмме;

 λ – длина волны падающих рентгеновских лучей;

Ө (угол Брэгга) — это угол пика на дифрактограмме рентгеновских лучей.

$$2 \times d_{001} \times \sin(\Theta) = n \times \lambda \qquad \dots (2.2)$$

Входящий луч (см. рисунок 2.5) заставляет каждый рассеянный луч повторно излучать небольшую часть своей интенсивности в виде сферической волны. Если рассеиватели расположены симметрично с расстоянием d_{011} , эти сферические волны будут синхронизированы только в тех направлениях, где их разность длин путей $2d_{001} \sin \theta$ равна

целому кратному длине волны λ. В этом случае часть входящего луча отклоняется на угол 20, образуя пятно отражения на дифракционной картине.

Для анализа фазового состава была проведена рентгеновская дифрактометрия (порошковый образец) на Bruker D8 ADVANCE с использованием излучения Cu-Kα.



Рисунок 2.5 – Схема закона Брэгга

2.2.3 Исследование магнитных и электромагнитных свойств

2.2.3.1 Вибрационный магнитометр (BM)

Вибрационный магнитомет отличается высокоэффективной конструкцией магнитометра. Его адаптируемость к широкому диапазону размеров и масс образцов является заметным преимуществом. В этой установке образец сталкивается с постоянным равномерным внешним магнитным полем, вызывающим намагниченность внутри него. Вокруг образца расположена конфигурация катушек. Намагниченный образец подвергается вибрации, создавая электродвижущую силу (ЭДС) внутри этих катушек.

Несколько факторов влияют на ЭДС в пределах конкретной геометрии катушки:

(а) Амплитуда и частота вибрации,

(б) Внешнее магнитное поле и

(в) Намагниченность образца.

Путем манипуляции можно использовать ЭДС для определения значения намагниченности. Схематическое изображение ВМ показано ниже.

Критическим моментом для этого метода является первоначальное создание вибрационного механизма, способного обеспечивать измеримые и регулируемые вибрации образца. Впоследствии используется электромагнит для создания необходимого магнитного поля для намагничивания образца. Катушки обнаружения играют решающую роль в выявлении изменений магнитного поля, создаваемых вибрирующим намагниченным образцом в приложенном магнитном поле (см. рисунок 2.6).

Определение амплитуды вибрации. Чтобы определить амплитуду вибрации, необходимую для расчета намагниченности образца, используется линейный регулируемый дифференциальный преобразователь (LVDT).



Рисунок 2.6 – Вибрационный магнитометр (схема).

Магнитные свойства объемных образцов измерялись с помощью вибрационного магнитометра MB-7 в магнитных полях до 12 кЭ при 300 К. Для тонких пленок - в магнитных полях до 12 кЭ при 300 К и 60 К.

2.2.3.2 Сверхпроводящий квантовый интерферометр (СКВИД)

СКВИД, генератор импульсов на основе джозефсоновского перехода, состоит из двух параллельно соединенных джозефсоновских контактов, образующих петлю, предназначенную для обнаружения магнитного потока, как показано на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Различные схемы установки устройства СКВИД (переход Джозефсона)

Что отличает устройства СКВИД, так это их замечательная чувствительность при измерении магнитного поля, связанного с одним ударом потока. Такая чувствительность позволяет обнаружить даже самую маленькую интенсивность отдельного потока.

$$\Phi_0 = \frac{2 \times \pi \times \hbar}{2 \times e} \qquad \dots (2.3)$$

Когда к устройству СКВИД прикладывается постоянное смещение, оно индуцирует колебательное напряжение на двух джозефсоновских контактах, синхронизированных друг с другом. Это напряжение зависит от изменений магнитного потока, как показано на рисунке 2.8. Анализ количества колебаний позволяет рассчитать изменения, происходящие внутри СКВИД-устройства.


Рисунок 2.8 – Форма напряжения, вырабатываемого в устройстве СКВИД

Исследование намагниченности и магнитной восприимчивости проводили с использованием СКВИД-магнетометра (MPMS-XL-7 EC) с чувствительностью измерения магнитного момента 1·10⁻⁸ Г·см³. Исследования проводились в диапазоне от 10 до 350К при магнитном поле 100 Э (режим FC) и без магнитного поля (режим ZFC).

2.2.3.3 Метод исследования эффекта Керра

Эффект Керра – изменение поляризации света, отраженного от поверхности намагниченного материала. Эффект Керра — одно из наиболее широко используемых явлений в магнитооптических методах. Этот метод использует изменение оптических свойств сред под действием внешнего магнитного поля для определения напряженности поля и в итоге расчета намагниченности.

Магнитооптические Керр эффекты (МОКЕ) представляют собой мощный неразрушающий метод исследования поведения намагниченности внутри магнитных наноструктур. Это включает в себя исследование петель магнитного гистерезиса и визуализацию магнитных доменов. Среди этих эффектов поперечный магнитооптический метод Керра экваториальный магнитооптический эффект Керра (transverse magneto-optical Kerr effect –ТМОКЕ) становится доступным и экономически эффективным методом измерения тонких магнитных пленок, как показано на рисунке 2.9, заметно превосходящим подходы СКВИД и VSM. ТМОКЕ включает оценку изменений интенсивности отраженного

37

или прошедшего света от намагниченного материала, при этом вектор М остается параллельным пленке, но перпендикулярным плоскости света. Этот результат обусловлен разными показателями преломления намагниченных материалов для левого и правого света с круговой поляризацией, что способствует наблюдаемому эффекту.



Рисунок 2.9 – Принципиальная схема установки ТМОКЕ

МО исследования проведены в ТМОКЕ геометрии при T=20–300 K, в диапазоне 0,5– 4,0 эВ в магнитном поле до 3,0 кЭ. Использовался р-поляризованный свет под углом падения 69.5°. Для каждого образца измерялись спектральные зависимости в максимальном магнитном поле, а также температурные и полевые зависимости МО сигнала для выбранных длин волн. Измерения выполнены динамическим методом с использованием переменного магнитного поля частотой 40 Гц.

2.2.3.4 Метод определения температуры Кюри (*T_C*)на основе индуктивности

Наблюдение других физических величин, связанных с магнетизмом и магнитной восприимчивостью, позволяет прямо или косвенно измерить эти свойства. Методы измерения различаются в зависимости от типа связи между различными переменными, включая динамику образца, температуру или оптические реакции на внешнее магнитное поле. Ниже приводится подробное описание методов измерения, использованных в этом исследовании.

Магнитные моменты в ферромагнитных материалах ориентированы параллельно друг другу, вызывая спонтанную намагниченность при определенной температуре, известной как температура Кюри (T_C). Если температура превышает T_C , материал демонстрирует парамагнитное поведение, поскольку тепловая энергия достаточно велика, чтобы позволить импульсам стать неупорядоченными.

Уменьшение физических размеров существенно влияет на магнитные свойства материалов, имея как фундаментальное, так и технологическое значение. В объемных ферромагнитных или ферримагнитных системах длина спиновой корреляции увеличивается с температурой и достигает наибольшего значения при температуре объемного магнитного перехода T_C . Если хотя бы одно измерение в системе крайне мало — менее 50 нм — то рост длины спиновой корреляции ограничится самым маленьким размером D. и система будет демонстрировать пониженную температуру перехода T_C (D) после конечного измерения. соотношение масштабирования размера [89]:

$$T_{C}(\mathbf{\omega}) - T_{C}(D) = T_{C}(\mathbf{\omega}) \ (D_{o}/D)^{1/\nu} \qquad \dots (2.4)$$

Формула предполагает, что *D*_o представляет собой микроскопический масштаб длины, близкий к постоянной решетке [89, 90], тогда как *v* представляет собой показатель масштабирования.

По мере уменьшения размера частиц все большую роль в формировании результирующих свойств материала играет поверхность; поэтому в наноразмерном состоянии на материал действуют силы поверхностного натяжения, что приводит к сближению атомов между собой и усилению обменных взаимодействий [91, 92]. Одновременно с этим атомы, расположенные на поверхности, имеют меньшее количество связей с соседними (меньшие координационные числа) и обладают пониженной симметрией, что приводит как к уменьшению обменных взаимодействий, так и к проявлению поверхностной магнитной анизотропии. Кроме того, в таких системах начинают проявляться эффекты квантовых флуктуаций и усиление роли неопределенности, что также сказывается на снижении обменного взаимодействия [93, 94]. Таким образом, температура Кюри является параметром, отражающим уровень обменного взаимодействия и возможность реализации магнитных свойств, важных для создания устройств спинтроники [95, 96].

В работе [97] приводится критический анализ реализации дальнодействующего сверхобменного Рудермана – Киттеля – Касуи – Иосиды (РККИ)-взаимодействия,

39

осуществляемого с помощью носителей заряда посредством углеродной матрицы типа графеновых структур, которые являются аналогами полуметаллического Дирака. Косвенным подтверждением проявления такой возможности в этих материалах является обнаружение области отрицательного магнитосопротивления при повышенном давлении, что объясняется уменьшением расстояния между включениями MnAs в матрице Cd₃As₂ [78].

Предсказание температуры Кюри (T_C) играет важную роль в понимании ферромагнитных материалов и их разработке для конкретных температурных диапазонов, соответствующих нуждам приложений. Теоретический анализ обращает внимание на интересные температурно-зависимые магнитные свойства [98]. Например, для монослоя йодида хрома (CrI₃) экспериментально измеренная температура Кюри составляет около 45 К, в то время как модель Изинга предсказывает её выше 80 К [99, 100] из-за учета анизотропных взаимодействий. Кроме того, симуляции методом Монте-Карло показали, что она находится между гамильтонианами [101, 102]. Кажется, что метод Монте-Карло для предсказания температуры Кюри материалов более надежен и открывает прямую зависимость между температурой Кюри и магнитным взаимодействием соответствующего материала [103, 104]. Этот метод включает двухэтапный подход: сначала определение констант обменного взаимодействия (*J*_{ij}) с использованием функции Грина [105–107] и метода замороженных магнонов[107, 108], затем построение модели Гейзенберга как эффективной решеточной модели с присвоением J_{ij}. В Исследовании [109] недавно рассматривало гамильтониан Гейзенберга для двумерных ферромагнетиков, не учитывая вклад локальной анизотропии, начиная с.

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \in S} \mathcal{J}_{ij,S} S_i S_j - \sum_{i \in S} \mathcal{D}_{i,S} (S_i^z)^2 \qquad \dots (2.5)$$

Когда гамильтониан Гейзенберга рассматривается с учетом одноузловой анизотропии, оно преобразуется в следующее уравнение [110].

$$\mathcal{H} = -\sum_{i,j\in S} \mathcal{J}_{ij,S} S_i S_j - \sum_{i\in S} \mathcal{D}_{i,S} (S_i^z)^2 - \sum_{i,j\in b} \mathcal{J}_{ij,b} S_i S_j - \sum_{i\in b} \mathcal{D}_{i,b} (S_i^z)^2 - Hg\mu_B \sum_i S_i^z \qquad \dots (2.6)$$

где S_i и S_j - операторов спинов Гейзенберга в узлах *i* и *j*, \mathcal{J}_{ij} - обменного взаимодействия между ними, зависящего от расстояния между спинами *i* и *j*, уменьшение взаимодействия происходит при увеличении расстояния между ионами. Это влияет на температуру Кюри. При исследовании легирования и поверхностных эффектов важно учесть параметры решетки, ее симметрию и количество близких соседей. Стоит отметить, что положительное обменное взаимодействие способствует ферромагнетизму и может быть

получено путем теоретического сопоставления с экспериментальными результатами. D_i (D < 0) — параметр одноузловой анизотропии, H — внешнее магнитное поле, g — коэффициент спектроскопического расщепления, μ_B — Магнетон Бора. Обозначения S и b означают поверхность и объем соответственно.

Эти методы включают мониторинг изменений магнитной индукции в зависимости от температуры для обнаружения изменений магнитного потока в конкретной конфигурации катушки. Это измерение позволяет определить изменения магнитной индукции в зависимости от магнитной восприимчивости ферромагнитного сердечника внутри катушки, что позволяет оценить точку Кюри.

За счет введения в катушку ферромагнитного материала увеличивается напряженность магнитного поля, создаваемого катушкой. Это происходит потому, что выравнивание магнитных доменов внутри ферромагнитного материала, реагирующее на магнитное поле катушки, приводит к концентрированному магнитному потоку. Следовательно, общая плотность магнитного потока внутри и вокруг соленоида усиливается, что приводит к усилению магнитного воздействия.

Для определения температуры Кюри была разработана специальная измерительная установка (см. рисунок 2.10-а), позволяющая регистрировать температурную зависимость индуктивности катушки с образцом. Образец помещали в индуктор на стеклянной трубке, а затем нагревали в печи с постоянной скоростью, равной 0,5 °C·мин⁻¹. Для нагрева и измерения температуры образца использовали источник питания с максимальным значением 60 В и термопару с чувствительностью 0,1 °C соответственно. Индуктивность катушки без образца и с образцом определялась с помощью измерителя иммитанса E7-20 (см. рисунок 2.10-б). Индуктор, в который помещается образец, одновременно является резистивным датчиком температуры, предварительно откалиброванным с помощью термопары.

41



Рисунок 2.10 – Измерительное оборудование, разработанное для автоматизации измерения температурной зависимости индуктивности катушки с образцом: а) блок-схема, б) измеритель иммитанса, в) интерфейс приложения

Для автоматизации процедуры измерения точки Кюри было разработано специальное приложение. Перед проведением эксперимента в конфигурационный файл программы вносят температурные коэффициенты зависимости параметров измерительной катушки, а также задают частоту переменного тока, протекающего через нее, и периодичность измерений (обычно 10 с). В процессе измерения измеритель иммитанса, подключенный к катушке, автоматически передает данные в компьютер по цифровой шине универсальный асинхронный приёмопередатчик в виде последовательности байтов, содержащих информацию о текущем режиме работы и значениях измеряемых параметров (индуктивность и температура). Полученные данные сохраняются в формате txt в папку, указанную в интерфейсе приложения (см. рисунок 2.10-в).

2.2.3.5 Метод измерения сопротивления и магнетосопротивления

Обычно омическое сопротивление любого материала зависит от температуры. Но для некоторых материалов удельное электросопротивление зависит от величины приложенного магнитного поля. Это свойство, в силу которого некоторые материалы проявляют разные значения сопротивления в магнитном поле и без него, называется магнетосопротивлением.

Магнитосопротивление может быть отрицательным или положительным. В большинстве немагнитных твердых тел магнитосопротивление положительное [111]. В немагнитных чистых металлах и сплавах MR обычно положителен, а MR демонстрирует квадратичную зависимость от напряженности магнитного поля, H. MR может быть отрицательным в магнитных материалах из-за подавления «спинового беспорядка» магнитным полем [112].

Отрицательное магнитосопротивление (*NMR*) — это термин, обозначающий уменьшение электрического сопротивления, когда определенные системы подвергаются воздействию магнитного поля. (Отрицательное) сопротивление магнето обычно определяется как процентное соотношение:

$$MR = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} * 100\% \qquad \dots (2.7)$$

где $\rho(H)$ — удельное сопротивление в присутствии магнитного поля напряженностью $H, \rho(0)$ — удельное сопротивление в отсутствие магнитного поля.

Магнитосопротивление может быть внутренним или внешним свойством [113, 114]. Собственное магнетосопротивление в основном близко к температуре ферропарамагнитного перехода *Tc* и возникает из-за внутренних взаимодействий в материалах. Эти переходы сопровождаются изменением поведения удельного сопротивления с температурой: система металлическая ниже магнитной критической температуры и диэлектрическая в парамагнитной области.

Магнитосопротивление также может быть вызвано внешними свойствами. Он возникает в поликристаллических образцах и искусственно созданных барьерах. В такой ситуации низкие магнитные поля в несколько сотен «Э» могут привести к снижению сопротивления, если температура ниже *Tc*. Магнитосопротивление низкого поля возникает из-за барьеров, которые создают интерфейсы для прохождения через них. Материалы, демонстрирующие внешнее магнетосопротивление, сильно поляризованы по спину, полуметалл в виде MnAs может иметь 100% спин-поляризованный ток [115, 116].

В 1988 году Грюнберг и Ферт сделали прорывное открытие [73, 117], раскрывая эффект гигантской магнитосопротивления (GMR). Их исследования включали тонкие металлические пленочные системы, раскрывающие удивительное явление: смежные ферромагнитные пленки, разделенные тонким немагнитным межслоем, самопроизвольно выстраивают свою намагниченность параллельно или антипараллельно в зависимости от толщины межслоя. Эта магнитная ориентация существенно влияет на сопротивление системы: параллельное выравнивание проявляется как низкое сопротивление, в то время как

43

антипараллельное приводит к высокому сопротивлению. Толщина промежуточного слоя служит определяющим фактором для начальной конфигурации, позволяя осуществить начальное антипараллельное выравнивание. Что делает эту систему замечательной, так это ее способность измерять внешние магнитные поля в электрических единицах между этими двумя состояниями сопротивления.

За невероятно короткий период - всего десять лет - эффект GMR нашел свое первое применение в коммерческих целях в качестве магнитных датчиков поля и считывающих головок для жестких дисков [118]. В настоящее время спектр успешных применений технологии GMR охватывает широкий спектр [67, 68, 118, 119], что указывает на то, что потенциал магнитосопротивляющей технологии далеко не исчерпан.

Хотя основные принципы физики GMR и межслойного обменного взаимодействия широко понимаются сегодня, иногда более детальные аспекты показывают расхождения между экспериментальными наблюдениями и теоретическими моделями. Комплексное теоретическое описание рассеяния электронов на дефектах решетки, беспорядке или дефектах остается ключевым [120, 121].

Эффект гигантского магнитосопротивления не ограничивается магнитными многослойными структурами, а распространяется на системы с несколькими ферромагнитными моментами, выравнивающимися параллельно под воздействием внешних магнитных полей. Гранулярные системы служат примером этого явления, включающие проводящую немагнитную матрицу с внедренными магнитными, проводящими частицами. Обычно эти системы без воздействия внешнего магнитного поля демонстрируют случайное распределение магнитных доменов из-за дипольного взаимодействия и зависимости от расстояния обменной связи РККИ - взаимодействия. Применение внешнего поля выравнивает магнитные частицы, что приводит к общему снижению сопротивления системы в целом (см. рисунок 2.11). Экспериментальные данные подтверждают, что глобальная относительная намагниченность р (H) = $\frac{M(H)}{M_c}$ является хорошим параметром для описания GMR в гранулярных системах.

$$\frac{R_0(H) - R(H)}{R(H)} \approx A \,\mu(H) \qquad \dots (2.8)$$

где *А* определяет амплитуду эффекта и измеряется для каждой экспериментальной установки отдельно [122].



Рисунок 2.11 – Схематическая иллюстрация гранулярного ГМС (сплошная линия) в зависимости от приложенного поля и намагниченности образца (пунктирная линия). Гранулированный ГМР проявляет наибольшее сопротивление в коэрцитивном поле, поскольку магнитные моменты частиц ориентированы там хаотично [122]

В 1879 году Эдвин Холл обнаружил явление, названное его именем (Эффект Холла). Когда немагнитный металлический образец подвергается перпендикулярному внешнему магнитному полю *H*, сила Лоренца (см. рисунок 2.12), действующая на носители тока, вызывает поперечное напряжение в плоскости образца. Поперечная компонента удельного сопротивления, ρ_{xy} , зависит от магнитного поля по формуле [123]:

$$\rho_{xy} = R_H H \qquad \dots (2.9)$$

где $R_{\rm H} = 1/(ne)$ известен как коэффициент Холла, *n* представляет плотность носителей заряда, и *e* - заряд электрона. Этот феномен, полностью объясняемый классической физикой, называется обычным эффектом Холла. Определение коэффициента Холла $R_{\rm H}$ стало основным методом для измерения плотности носителей заряда в проводящих материалах.



Рисунок 2.12 – Эффект Холла в металлическом образце пропускают электрический ток под действием внешнего перпендикулярного магнитного поля Н

На следующий год Холл обратил внимание, что у многих ферромагнетиков поперечное удельное сопротивление приобретает дополнительный член, В аномальном эффекте Холла в магнитных материалах возникают дополнительные поперечные разности потенциалов, связанные с магнитными свойствами материала. Эти дополнительные эффекты могут проявляться в случае материалов с различными магнитными структурами [124]. Это явление известно как аномальный эффект Холла (AHE). Так в магнитных материалах поперечная составляющая удельного сопротивления *рху* зависит от магнитного поля по формуле [125, 126]:

$$\rho_{xy} = R_H H_z + R_s M_z \qquad \dots (2.10)$$

где было обнаружено, что *R*_s незначительно зависит от множества конкретных параметров материала.

Этот эффект впоследствии был обнаружен во многих системах, включая переходные металлы и их оксиды, материалы с колоссальным магнитным сопротивлением, ферромагнитные полупроводники, топологические изоляторы и множество других топологических материалов [127].

Аномальный эффект Холла связан с отклонением электронов преимущественно в одном направлении при прохождении тока через магнитный материал. Это вызывает появление дополнительного тока, перпендикулярного основному, который исчезает в немагнитных материалах. Отклонение электронов, ответственное за этот эффект, долгое время оставалось предметом дискуссий с момента первых экспериментов Холла [128–130].

Механизмы, стоящие за этим явлением, включают в себя спин-орбитальное взаимодействие - магнетизм сам по себе часто недостаточен для возникновения аномального тока Холла. Эффекты спин-орбитального взаимодействия условно делятся на внутренние, связанные с зонной структурой материала, и внешние, связанные с процессами рассеяния. Последние исследования показывают сложное взаимодействие внутренних эффектов спин-орбитального взаимодействия связанные с внутренних эффектов спин-орбитального взаимодействия с топологическими свойствами зонной структуры материала, что делает влияние внутренних и внешних процессов весьма сложным[131–135].

Измерение сопротивления или магнитного сопротивления является одним из необходимых параметров при проектировании или производстве электронной техники. Эти параметры могут быть измерены одним из двух методов: двухконтактным или четырехконтактным. Выбор этих двух методов зависит от величины сопротивления измеряемого прибора и сопротивления цепи, включающей соединительные провода.

Четырехконтактный метод, также известный как метод Кельвина, уменьшает ошибки, вызванные соединением проводов при измерении сопротивления[136, 137]. Он включает в себя два дополнительных провода, называемые «чувствительными» или «Кельвиновыми» соединениями, как показано на рисунке 2.13, наряду со стандартными двумя проводами для подачи тока.



Рисунок 2.13 – Четырехконтактный метод подключения (схема)

Этот метод позволяет избежать ошибок за счет использования отдельных измерительных выводов для измерения напряжения на тестируемом устройстве, отличных от токоведущих проводов. При подаче тока по одному набору проводов и измерении напряжения отдельными измерительными выводами падение напряжения на соединительных проводах не учитывается, что обеспечивает точное измерение напряжения устройства. Следовательно, сопротивление соединительных проводов эффективно

исключается из измерения напряжения, что позволяет более точно определить сопротивление устройства, особенно в сценариях, где собственное сопротивление соединительных проводов может существенно повлиять на точность измерения.

Следовательно, метод с двумя контактами можно использовать, если измеряемое устройство имеет высокое сопротивление, где падение напряжения на соединительных проводах цепи намного меньше, чем падение напряжения в измеряемом устройстве. В целом значения, измеренные одним из двух предыдущих методов, имеют незначительную разницу, если сопротивление измеряемого устройства превышает 100 Ом [138]. Поэтому можно рекомендовать использовать один из двух методов измерения электрического сопротивления в случае тонких пленок, сопротивление которых превышает 100 Ом. Однако в случае объемных образцов электрическое сопротивление составляет менее 100 Ом, и использование 2-полюсного метода приводит к очень большой погрешности измерения. Магнитное сопротивление аналогично методу измерения электрического сопротивления, за исключением того, что устройство подвергается воздействию магнитного поля, перпендикулярного или параллельного направлению электрического тока, проходящего через тонкую пленку.

Чтобы облегчить измерение как электрических, так и электромагнитных свойств образцов, была разработана специальная измерительная установка, показанная на рисунке 2.14. Эта установка включала в себя держатель, оснащенный шестью встроенными проводами. Четыре из шести проводов служили электродами для четырехконтактного метода измерения, обеспечивая подключение к цифровому мультиметру (DMM6500), способному определять чувствительность до 1 мкОм.



Рисунок 2.14 – Схема измерения электрического сопротивления

Для исследования зависимости удельного сопротивления от температуры держатель располагался внутри сосуда Дьюара, наполненного жидким азотом. Температурные условия в этой среде варьировались от 75 К до 273 К, что обеспечивает широкий спектр температур, способствующий тщательной характеристике. Для мониторинга и регистрации изменений температуры внутри газонаполненного Дьюара использовалась термопара с чувствительностью 0,1 °C.

Измерения магнитного сопротивления проводились путем воздействия на образцы магнитного поля в диапазоне от 0 до 2,5 кЭ. Для оценки образцы располагались так, чтобы выровнять магнитное поле перпендикулярно или параллельно направлению электрического тока. Рисунок 2.15 показывает блок-схему такой установки.



Рисунок 2.15 – Схема измерения магнитного сопротивления

2.2.3.6 Методика создания и измерения квазигидростатических давлений от 15 до 50 Гпа

Использовали КВД с алмазными наковальнями типа «закругленный конус — плоскость», собранными в бронзовых обоймах и изолированными в изоляционных стаканах. Наковальни центрировали с помощью вкладыша и цилиндра (см. рисунок 2.16).



Рисунок 2.16 – Конструкция камеры высокого давления типа «закругленный конус – плоскость»: 1- вкладыш; 2- изолирующий материал (текстолит или фторопласт); 3- обоймы

из бронзы; 4 – синтетические алмазы; 5 – изолирующий цилиндр.

Искусственные алмазы типа "карбонадо" обладают высокой электропроводностью, что позволяет исследовать электрические свойства образцов, помещенных в камеру высокого давления (КВД) [139]. Принцип устройства КВД с наковальнями базируется на увеличении предельной интенсивности нагрузки при уменьшении размера площадки. При сверхвысоких давлениях используется принцип «массивной поддержки», например, в наковальнях типа «закругленный конус — плоскость».

Свойства алмазов карбонадо в проводимости электрического тока позволяют использовать их в качестве контактов для электрических испытаний образцов. Сопротивление короткозамкнутых наковален колеблется в пределах 7–12 Ом и практически не зависит от температуры или давления. Напряжение на КВД должно быть не более 10 мВ, а толщина образца должна составлять не менее 10 мкм, чтобы избежать электрического пробоя.

Калибровка давлений в камере высокого давления с использованием наковален типа "закругленный конус - плоскость" из синтетических поликристаллических алмазов "карбонадо" (АСПК) проводилась двумя методами. Первый метод базировался на известных значениях давлений фазовых переходов в различных материалах, а второй метод включал расчеты на основе данных работы [140]. Метод оценки давлений, основанный на механических свойствах сжимаемого материала, алмаза и геометрии наковален, был протестирован на широком спектре материалов при различных температурах и давлениях,

50

подробное описание которого содержится в работе [140–142]. Определение давления имеет погрешность, не превышающую 10% в диапазоне значений от 15 до 50 ГПа.

Электросопротивление материалов при давлениях до 50 ГПа измерялось с использованием специальной схемы: на контакты ячейки высокого давления, содержащей образец, подавалось постоянное напряжение. Когда ток, проходящий через ячейку, стабилизировался, измерялось электрическое сопротивление при атмосферном давлении. Затем гидростатическое давление увеличивалось от ~16 ГПа до максимального ~50 ГПа. После установления каждого уровня нагрузки образец выдерживался в течение некоторого времени для стабилизации тока, и затем производилось измерение. При последующем постепенном снижении давления до исходного проводилась повторная оценка электросопротивления.

При каждом значении фиксированного давления (*P*) относительное магнитосопротивление (MR) вычисляли по измеренному электросопротивлению (*R*) в поперечном магнитном поле (*H*) по формуле:

$$MR = 100 \ \frac{R_H - R_0}{R_0} \qquad \dots (2.11)$$

где R_0 – это электросопротивление при отсутствии магнитного поля.

2.2.4 Дифференциальный термический анализ

При использовании дифференциального термического анализа (ДТА) мы можем регистрировать разницу температур между исследуемыми и эталонными образцами, сравнивая их при нагревании и охлаждении. При изменении энтальпии температуры образца и эталона меняются. ДТА обеспечивает высокую чувствительность и позволяет измерять даже незначительные изменения температуры образца благодаря регистрирующим термопарам, которые соединены друг с другом напротив. Этот метод позволяет измерять образцы весом до нескольких миллиграмм. Измерительная ячейка ДТА представлена на рисунке 2.17. Сигналы с двух ячеек (S и R) измеряются одновременно, а благодаря симметричному расположению ячеек мы можем не учитывать процессы теплопереноса, не связанные с образцом [143].



Тр – температура нагревателя

Рисунок 2.17 – Схема и рисунок измерительной ячейки дифференциального термического анализа.

Вывод по Главе 2

1- Исследование подчеркивает ключевую роль температуры Кюри (*T_C*) в ферромагнитных материалах и влияние размеров на магнитные свойства, важные для спинтроники. Анализы, включая взаимодействия РККИ, подчеркивают значение прогнозирования *T_C* при формировании материалов с нужными магнитными свойствами.

2- Отрицательное магнитосопротивление (NMR) проявляется как уменьшение электрического сопротивления под воздействием магнитного поля. Это свойство может быть как внутренним, связанным с материалом, так и внешним, обусловленным интерфейсами и поляризацией спина. Магнитосопротивление оказывает существенное влияние на электрические и магнитные характеристики, особенно в системах с различными ориентациями спина носителей.

3- При экспериментальных исследованиях цель которых показать перспективность сплавов тройной системы Cd₃As₂-MnAs-CdAs₂ перспективность сплав разреза Cd₃As₂-MnAs. Использованы тройной системы были использован был использован комплекс методов синтеза идентификации изучения электрических и магнитных свойств в широком интервале температура магнитных полей и давлений.

Глава 3 Синтез и электромагнитные свойства объёмных композитов Дираковского полуметалла Cd₃As₂ и магнита мягкого ферромагнетико MnAs

3.1 Особенности электрических и магнитных свойств и поведения точки Кюри в нанокомпозитах на основе Cd₃As₂ и MnAs

Исследование свойств электрических И магнитных свойств нанокомпозитов, сформированных на основе Cd₃As₂ и MnAs, представляет собой важную материаловедческую задачу, в первую очередь актуальную для разработок в области спинтроники [77, 86, 144]. Так, Cd₃As₂ – стабильное соединение, успешно получаемое как в объемных формах, так и в виде тонких пленок [15, 145–147]. Сd₃As₂ считается топологическим Дираковскими полуметаллом [22, 28, 29], электронные свойства которого подобны графену, но в отличие от последнего, движение электронов в нем не ограничивается плоскостью, а распространяется на третье измерение. У Cd₃As₂ электронная структура включает конусообразные области, в которых электронные состояния могут считаться безмассовыми фермионами Дирака [31-33], что обусловлено ультравысокой подвижностью электронов и экстремально высокой средней длиной свободного пробега, достигающей при низких температурах нескольких сотен микрометров. Что касается ферромагнитного MnAs, то он является магнитомягким материалом [61]. который тоже хорошо подходит для создания устройств спинтроники. При введении MnAs в другое вещество его поведение сильно отличается от того, которое наблюдается в этом же соединении, но взятом в чистом виде.

При этом меняются многие параметры, такие как магнитная восприимчивость, коэрцитивная сила, намагниченность насыщения, поле насыщения и т. д. Эти свойства изменяются по-разному в зависимости от концентрации и геометрических параметров частиц MnAs. В данном разделе приводится детальное исследование системы Cd₃As₂-MnAs.

Комплекс методов физико-химического анализа показал, что система Cd₃As₂-MnAs относится к системам эвтектического типа с эвтектическими координатами 25 мол. % MnAs с температурой плавления $T_{n\pi} = 604$ °C [148]. Образцы композитов были приготовлены вакуумно-ампульным методом в широком диапазоне составов этой системы. Поскольку арсенид кадмия и арсенид марганца содержат легколетучие элементы, в процессе синтеза градиент температуры по длине ампул не составлял ±1 °C, что исключало изменение состава сплава. Что касается заряда выбранных составов, то он обусловлен, прежде всего, переносом летучего элемента (As). Масса образцов составляла 20 г. При приготовлении смеси навески ингредиентов составляли с точностью ±1 x 10⁻⁴ г. Составы готовили с различным соотношением Cd₃As₂:MnAs – 30:70, 50:50, 60:40, 70:30, 75:25 и

54

80:20 мол.%. Образцы были получены вакуумно-ампульным методом в обычном режиме (см. рисунок 3.1) и в условиях закалки перегретых расплавов системы Cd_3As_2 -MnAs. При скорости охлаждения в нормальных условиях около 0,05 °C х с⁻¹ рост размеров кристаллов больше, чем в случае закалки, где скорость охлаждения достигает 100 °C х с⁻¹.



Рисунок 3.1 – Температурный режим синтеза сплавов Cd₃As₂-MnAs

На рисунке 3.2 показан внешний вид сплава Cd₃As₂-MnAs с номинальным составом 50:50 мол.%.



Рисунок 3.2 – Внешний вид сплава состава Cd₃As₂-MnAs 50:50 мол.%: а) в ампуле, б) вне ампулы

На рисунке 3.3 представлена рентгенограмма этих нанокомпозитов, согласно которой они состояли из двух фаз – метастабильной α′′-Cd₃As₂, кристаллизующегося в тетрагональной структуре (*P4₂/nmc*) и MnAs, кристаллизующегося в гексагональной структуре (*P6₃/mmc*).



Рисунок 3.3 – Рентгенограммы состава Cd₃As₂-MnAs для незакаленных образцов (а) и закаленных образцов (в). Для иллюстрации определения размера кристаллитов MnAs на вкладке (б) приведено увеличенное изображение пика [102], присущего этому соединению

Как показано в работах [63, 64], стабилизация метастабильной фазы α'' -Cd₃As₂ связана с образованием твердых растворов арсенида кадмия с марганцем. Для расчета размера кристаллитов (L_c) использовалось математическое соотношение, указанное в (2.2.2). На рисунке 3.4 показана зависимость размера кристаллитов от молярного содержания MnAs в различных нанокомпозитах.



Рисунок 3.4 – Зависимость размера кристаллов от мол.% MnAs в различных нанокомпозитах

По данным, полученным из рис. 3.4 можно выделить несколько ключевых моментов:

1. Все композиты содержат нанокристаллы, содержащие как Cd₃As₂, так и MnAs.

2. Закаленные образцы имеют заметно меньшие размеры по сравнению с незакаленными. Это несоответствие возникает из-за пониженной кинетической энергии атомов в процессе закалки, что ограничивает процесс диффузии во время роста кристаллов.

3. Уменьшение мольного содержания MnAs приводит к увеличению размеров кристаллов Cd₃As₂.

Разнообразие методов синтеза проявляется в микроструктуре образцов. В закаленных образцах рост кристаллов оказывается более слабым по сравнению с незакаленными. Примечательно, что зернистая структура MnAs в закаленных образцах имеет существенно меньшие размеры. Этот эффект ярко выражен на микрофотографиях, полученных с помощью металлографического микроскопа и представленных на рисунке 3.5. Изображения подчеркивают

влияние метода синтеза, демонстрируя, что закалка приводит к образованию частиц MnAs, имеющих в несколько раз меньшие размеры (0,5-5 мкм) (рис. 3.5.а), чем те, которые получены без закалки (10-24 мкм) (рис. 3.5.б).



а



Для более глубокого изучения микроструктуры этих композитов с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) был исследован закаленный композит Cd₃As₂:MnAs в соотношении 60:40 мол.%. На рисунке 3.6.а показано распределение частиц MnAs внутри матрицы Cd₃As₂. Эти магнитные частицы выстраиваются вдоль определенных линий, образуя сеть внутри матрицы. Однако это распределение не является равномерным и отклоняется от ожидаемой идеальной геометрии.

Рисунки 3.6 (б-д) иллюстрируют корреляцию между изображением поверхности и картиной распределения химических элементов в композите, полученными соответственно методами СЭМ и ЭДС. Видно, что расстояние между магнитными частицами обычно составляет не более 1 мкм, а в некоторых совокупностях оно снижается до 100 нм или даже меньше.





а

б

Рисунок 3.6 – а и б: СЭМ- изображение поверхности закаленного композита Cd₃As₂:MnAs 60:40 мол.%; в, г и д: отображение состава композита, полученное на основе ЭДС анализа для участка образца, показанного на фрагменте б

Изменения, наблюдаемые в кристаллической структуре, играют ключевую роль в определении электрических и магнитных свойств этих соединений. На рисунке 3.7 показана взаимосвязь между удельным электрическим сопротивлением и температурой, что обеспечивает визуальное представление этих зависимостей. В частности, электросопротивление, этих композитов снижается в закаленных образцах, что объясняется меньшим размером кристаллической структуры по сравнению с незакаленными аналогами. Это уменьшение размера кристаллов увеличивает вероятность рассеяния и, следовательно, сокращает длину свободного пробега.



Рисунок 3.7 – Зависимости электросопротивления сплавов составов Cd₃As₂:MnAs 60:40, 75:25, 80:20 мол.% от температуры в диапазоне 77–300 К: а) закаленные образцы и б) незакаленные образцы

Кроме того, в образцах, синтезированных аналогичным образом, концентрация MnAs влияет на электропроводность за счет двух различных факторов:

1. Размеры кристаллов Cd₃As₂ уменьшаются с увеличением концентрации MnAs, что приводит к уменьшению удельного электрического сопротивления.

2. MnAs по своей природе обладает значительно меньшим удельным электросопротивлением, чем Cd₃As₂. По мере увеличения концентрации MnAs общее электросопротивление соединения снижается.

На рисунке 3.8 показана модель, описывающая электропроводность в композите Cd₃As₂-MnAs.



Рисунок 3.8 – Модель электропроводности в композите Cd₃As₂ и MnAs

С точки зрения магнитных свойств изучаемые композиты представляют собой более сложный случай, чем в плане электрических свойств. В этом смысле поведение таких материалов обычно зависит от множества факторов, среди которых можно назвать магнитную восприимчивость, коэрцитивность, остаточная намагниченность, наличие магнитной доменной структуры. В композитах, в которых сочетаются разные материалы или фазы, понимание того, как эти компоненты взаимодействуют в магнитном отношении, может быть особенно сложным. Усложнению могут способствовать такие факторы, как ориентация магнитных доменов, наличие магнитных примесей или фаз, а также особенности магнитных свойств, обусловленные синергическими эффектами, появляющимися в результате комбинации материалов.

На рисунке 3.9 представлены зависимости удельной намагниченности образцов от напряженности магнитного поля при 300 К. Магнитные характеристики композитов показали

существенные различия между закаленными образцами (рис. 3.9.а) и незакаленными образцами (рис. 3.9.б). Результаты экспериментов по изучению магнитных свойств представлены в таблице 3.1, где M_s — удельная намагниченность насыщения, H_c — коэрцитивное поле, H_s — напряженность поля, при которой достигается намагниченность насыщения. Значение M_s незакаленных композитов выше, чем у закаленных образцов. Наличие зерен большого размера приводит к более значительным магнитным моментам с меньшим количеством магнитных доменов, что приводит к большему количеству магнитных моментов, которые можно выравнивать без усилий и с высоким магнитным насыщением, а H_s для незакаленных образцов меньше по сравнению с закаленными. Влияние концентрации и размера зерен на значения коэрцитивной силы очевидно. При увеличении концентрации магнитной фазы там, где присутствуют крупные зерна, расстояние между магнитными гранулами уменьшается. Эта близость приводит к более сильным магнитным взаимодействиям, что затрудняет изменение выравнивания дипольных моментов, что требует большей коэрцитивной силы. Результаты подтверждают эту связь.



рис. 3.9 – Зависимости удельной намагниченности от магнитного поля при 300 К композитов составов Cd₃As₂:MnAs 30:70, 50:50, 60:40, 75:25, 80:20 мол.%. а) закаленные сплавы, б) незакаленные сплавы

	Cd ₃ As ₂ :MnAs	M_s	H_s	H_c
	мол.%	эму/г	Э	Э
Незакаленные сплавы	30:70	23,76	1603	30
	50:50	16,60	1834	30
	60:40	7,61	1983	27
	75:25	2,29	1750	25
	80:20	1,85	1800	24
2	50:50	11,42	2053	27
закаленные	60:40	6,40	2103	25
СПЛАВЫ	75:25	1,56	2112	16

Таблица 3.1. Расчетные магнитные свойства Cd₃As₂ - MnAs

Измеренная температуры Кюри проводили на специальной сконструированной установке на измене индукции, как показно в (2.2.3.4). Значения намагниченности и коэрцитивной силы коррелируют с температурой Кюри, что отражает тесную связь последней с обменными взаимодействиями между различными магнитными зернами в композите. На рисунке 3.10 представлена зависимость индуктивности катушки с различными образцами от температуры.



Рисунок 3.10 – Зависимость индуктивности катушки с композитом Cd₃As₂:MnAs в качестве сердечника от температуры

Большее содержание MnAs приводит к формированию более крупных кристаллитов и более крупных частиц MnAs, и у композитов с высокой концентрацией магнитной фазы кривые имеют более крутой наклон по сравнению с графиками, полученными на композитах с низкой концентрацией. Интерпретация поведения фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик основана на вкладе прямого и непрямого обменного взаимодействия, типы которого в системе Cd₃As₂-MnAs показаны на рисунке 3.11.

Прямое обменное взаимодействие — это взаимодействие между ближайшими соседними атомами или ионами непосредственно в ферромагнитном материале (MnAs), что выражается уравнением:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \in S} \mathcal{J}_{ij,S} S_i S_j \quad , \qquad \dots (3.1)$$

где $\mathcal{J}_{ij,S}$ — обменный интеграл, который является быстроубывающей функцией расстояния между соседними спинами S_i и S_j .

Косвенное обменное взаимодействие включает взаимодействия между спинами в материале, опосредованные промежуточной немагнитной средой (Cd₃As₂). Одной из наиболее известных форм непрямого обменного взаимодействия является взаимодействие Рудермана-Киттеля-Касуи-Йосиды (РККИ), выражаемое уравнением:

$$E_{RKKY} \propto \mathcal{J}^2 \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}$$
, ...(3.2)

где k_F и r — импульс Ферми и расстояние между спинами соответственно. Косвенное обменное взаимодействие сильно зависит от расстояния (r), а множитель с косинусом отражает знакопеременный осциллирующий характер такого взаимодействия. Таким образом, можно ожидать, что применительно к рассматриваем ой системе эта энергия будет иметь множество значений в зависимости от расстояния между ферромагнитными частицами.



Рисунок 3.11 – Прямое и косвенное обменное взаимодействие в системе Cd₃As₂-MnAs

Так как расстояние между ферромагнитными частицами в системе Cd₃As₂-MnAs намного выше, чем между соседними атомами внутри MnAs, то косвенное обменное взаимодействие в ней много меньше по сравнению с прямым обменным взаимодействием, для которого значение обменного интеграла можно считать постоянной величиной, поэтому кривая магнитной восприимчивости имеет большой наклон. В образцах с высокой концентрацией и мелкими частицами MnAs (а соответственно с малыми расстояниями между частицами) вклад косвенного обменного взаимодействия становится заметным в сравнении с прямым обменом. Это, в частности, проявляется на зависимости восприимчивости от температуры, демонстрирующей разброс уровней энергии из-за неравномерности расстояний между частицами (r), что указывает на то, что композиции с более высокими концентрациями магнитной фазы имеют значения энергии обменного взаимодействия в узком диапазоне, обычно связанном с прямым обменным взаимодействием. С другой стороны, композиты с более низкими концентрациями демонстрируют широкий диапазон обменной энергии, что позволяет предположить более значительный вклад непрямого обменного взаимодействия. На рисунке 3.12 представлена зависимость точки Кюри от содержания MnAs и ее связь с намагниченностью насыщения композита. Таблица 3.2 дает дальнейшее представление об особенностях этих кривых, где T_C обозначает температуру Кюри, а $\frac{dL}{dT}$ означает максимальный наклон, наблюдаемый на этих кривых. Малый наклон отражает постепенное ослабление ферромагнитного упорядочения и широкую полосу фазового перехода.



Рисунок 3.12 – Зависимость точки Кюри от содержания MnAs (мол.%) в системе и ее корреляция с намагниченностью насыщения материала

В тонкопленочных образцах удается получить более упорядоченную структуру распределения наноразмерных частиц. В таких структурах возможно осуществление непрямое обменное взаимодействие через электроны проводимости, поскольку длина спиновой релаксации в них может превышать 100 нм. В пленках DSM, подобным рассматриваемым в настоящей работе, даже при комнатной температуре наблюдался дальний спиновый транспорт с длиной когерентности микрометрового масштаба [83].

Таблица 3.2. Ориентировочные значения T_C и $-\frac{dL}{dT}$.

	Cd ₃ As ₂ :MnAs мол.%	<i>T_C</i> , °C	
Незакаленные сплавы	30:70	47,2	0,789
	50:50	47,5	0,489
	60:40	46,1	0,415
	75:25	43,7	0,029
	80:20	43,1	0,052
Закаленные сплавы	50:50	47,1	0,387
	60:40	45,9	0,225
	75:25	35,6	0,066

Для описания такого взаимодействия можно использовать представление о распределении магнитных частиц в матрице, где их объемная доля C_v и размер D определяют среднее расстояние между их центрами и промежутки между ними. Оценку последних можно провести аналогично подходу, использованному в модели, представленной в [149] для феррит-диэлектрических композитов с различными типами укладки округлых частиц. Рисунок 3.13 иллюстрирует взаимосвязь между тремя ключевыми параметрами: D, расстоянием между центрами частиц a и зазором между частицами d. Из микроструктуры, представленной на рисунке 3.5, видно, что величина D для закаленных образцов находится в диапазоне 0,5-5 мкм, а для незакаленных образцов – в диапазоне 10-24 мкм.



Рисунок 3.13 – Взаимосвязь между тремя ключевыми параметрами: D, a и d

В таблице 3.3 приведены расчетные значения параметров a и d в случае расположения частиц, уложенных подобно атомам в простой элементарной кубической ячейке. Ранее на рисунке 3.6.а было замечено, что распределение магнитных частиц в реальном объемном композите может существенно отличаться от идеализированных модельных представлений, образуя сеточную картину, что приводит к значительному уменьшению параметра d по сравнению с значениями, приведенные в таблице.

Таблица 3.3. Среднее расстояние между частицами и зазор между ними (*a* и *d*) для модели нанокомпозита, обладающего структурой типа примитивной кубической укладки частиц, выраженные в единицах их диаметра (*D*)

MnAs, мол.%	ПК	а Закаленный	а Незакаленный	<i>d</i> Закаленный	<i>d</i> Незакаленный
20	2,01		20,1-46,23		10,1-23,23
25	1,84	0,92-9,2	18,4-42,32	0,42-4,2	8,4-19,32
40	1,5	0,75 -7,5	15-34,5	0,25-2,5	5-11,5
50	1,34	0,67-6,7	13,4-30,82	0,17-1,7	3,4-7,82
70	1,1		11-25,3		1-2,3

Как было показано в [150], на величину точки Кюри существенно влияет обрыв обменных связей, происходящий при возрастании роли поверхности в формировании результирующих свойств материала по мере уменьшении размера наночастиц. И хотя обычно это происходит, когда размеры объектов на порядок меньше, чем размер частиц, достигаемый при синтезе в объемных образцах, такой механизм может проявиться при изготовлении изучаемых композитов в виде тонких пленок, в которых, как ожидается, будут получены наночастицы диаметром порядка единиц и нескольких десятков нанометров. С другой стороны, дополнительный вклад знакопеременного обменного взаимодействия через носители заряда в дираковских полуметаллах п-типа, имеющих длину спиновой релаксации, превышающую расстояние между центрами частиц (и тем более, толщину зазоров между ними), может привести к немонотонному характеру зависимости точки Кюри и намагниченности от среднего расстояния между частицами в нанокомпозите.

Величину изменения точки Кюри в магнитных нанокомпозитах можно выразить, оценив дополнительный вклад в обменную энергию \mathcal{E}'_{ex} , обусловленный переносом спиновой поляризации через матрицу Cd₃As₂, по сравнению с ситуацией в материале самих ферромагнитных включений, т.е. в чистом MnAs (\mathcal{E}_{ex}).

При условии $x = 2k_F d \gg 1$, взаимодействие спинов (S) округлых частиц одинакового размера, расположенных в соседних узлах магнитной решетки, может быть описано выражением из [151]:

$$\mathcal{E}'_{ex} \propto \mathcal{J}^2 S^2 \chi, \qquad \dots (3.3)$$

где \mathcal{J} — константа обменного взаимодействия в материале ферромагнитных включений, $k_F = (2mE_F)^{1/2}/\hbar = (3\pi^2 n)^{1/3}$ — волновой вектор на уровне Ферми (E_F), п — концентрация носителей в

материале матрицы, а *d* соответствует расстоянию (зазору) между взаимодействующими частицами, и обобщенная восприимчивость в соответствии с [152] можно представить как $\chi = \frac{x \cdot \cos x - \sin x}{r^4}$.

Полный спин пропорционален числу магнитных атомов в частице, поэтому разницу $\Delta \mathcal{E}'_{ex}$ между максимальным и минимальным значениями дополнительной энергии в системе соседних частиц магнитного композита по сравнению с энергией \mathcal{E}_{ex} в чистом MnAs можно оценить с учетом среднего количества таких атомов в частице размера D и разности между соседними максимумов и минимумов параметра χ , имеющего порядок ~($x^{-4}+x^{-3}$).

Число молекул MnAs и, соответственно, атомов Mn в частице диаметром D равно

$$N(D) = \pi D^3 \rho_{\text{MnAs}} / (6A_{\text{MnAs}} / N_{\text{A}}), \qquad \dots (3.4)$$

где р_{MnAs} и A_{MnAs} - соответственно плотность и молекулярная масса MnAs, N_A - число Авогадро.

Таким образом, можно ожидать, что.

$$\Delta \mathcal{E}'_{ex} / \mathcal{E}_{ex} \sim [N(D)]^2 \cdot (x^{-4} + x^{-3}). \qquad \dots (3.5)$$

Исходя из литературных данных [34, 35, 153, 154] о концентрации носителей п в таких системах (10^{16} - $1,7 \times 10^{19}$ см⁻³) и соответствующих значений волнового вектора на уровне Ферми, можно ожидать, что возможные расчетные значения параметра *x* в образцах исследованных нами композиций для любых методов укладки в рамках рассматриваемых моделей будут находиться в диапазоне от 1.5 до 150. Таким образом, критерий *x* \gg 1 наблюдается в большинстве рассмотренных нами составов наногранулированных структур, и в выражении (3.5) можно ограничиться членом *x*⁻³.

Поскольку длина спиновой диффузии в Cd₃As₂ в диапазоне комнатных температур находится в микрометровом масштабе [83], что намного больше расстояния между частицами MnAs в композите, перенос спиновой поляризации может вносить вклад в магнитные свойства материала. Как ожидается, этот эффект должен быть особенно заметен в случае тонких пленок, в которых при одинаковой концентрации магнитной фазы размер частиц и расстояния между ними могут быть на порядок меньше, чем в объемных материалах.

Степень влияния этого процесса на полную энергию обменного взаимодействия и температуру Кюри магнитно-гранулированной структуры в диапазоне значений $x \sim 1$ должна даже превышать величину приведенных оценок, выполненных по формуле:

$$\Delta \mathcal{E}'_{ex} / \mathcal{E}_{ex} \sim \frac{\left[\frac{\rho_{\text{MnAs}}}{N_{\text{A}}}\right]^2}{24} \times \frac{1 + x^{-1}}{n\left[\left(\frac{K_{\text{C}}}{C_{\text{V}}}\right)^{\frac{1}{3}} - 1\right]} \times D^3 \qquad \dots (3.6)$$

где K_c определяется методом укладки частиц принятым в модели методом, составляя 0,52, 0,68 или 0,72 в случае простого кубического, объемно-центрированного или гранецентрированного типа пространственной структуры композита. Если мы зададимся, например, целью оценить изменение точки Кюри $\Delta T_C/T_C$, критерий $\Delta \mathcal{E}'_{ex}/\mathcal{E}_{ex} \ge 1$ %, это приводит к следующему ограничению на размер ферромагнитных частиц в системе:

Здесь коэффициент $b = \{0.24/[\rho_{MnAs}/(6A_{MnAs}/N_A)]^2\}^{1/3}$ в случае MnAs равен 2,19×10⁻¹⁵ см⁻².

Расчеты показывают, что во всех рассмотренных нами случаях параметр $(1+x^{-1})^{1/3}$ находится в диапазоне от 0,843 до 1, а указанное условие (3.7) соблюдается в области всех исследованных концентраций рассматриваемых наногранулированных структур. Таким образом, можно ожидать, что в рассматриваемой системе флуктуации значений T_C за счет обмена через электроны проводимости должны превышать 1% от величины, присущей чистому MnAs, что составляет не менее 3 K.

3.2 Влияние высокого давления на электрофизические и магнитные свойства нано композитов Cd₃As₂ с MnAs

Рентгеновская дифракция Cd₃As₂ при высоком давлении выявила наличие моноклинной пространственной группы $P2_{1/C}$ [155]. Для облегчения управления спиновым ансамблем высокоподвижных носителей заряда в веществах с электронными состояниями, защищенными топологией k-пространства, необходимы топологические изоляторы и родственные им материалы с внедренными катионами переходных элементов (Mn, Fe, Cr, Co, V). Актуальной задачей является создание на их основе ферромагнитных полупроводников [156–158]. Наличие одновременно полуметаллических свойств в кристаллах Cd₃As₂ и магнитных включений, например, наногранул MnAs, представляет потенциальный интерес для спинтроники. Такие нанокомпозиты в литературе известны как магнитогранулированные структуры, в которых, как и в сверхрешетках характерно преобладание эффект GMR [73]. В настоящее время физические свойства композитов Cd₃As₂+MnAs до конца не изучены. Марганец растворяется в Cd₃As₂, образуя в некотором интервале концентраций широкий ряд тройных твёрдых растворов (Cd_{1-x}Mnx)₃As₂. Превышение предельной концентрации

приводит к образованию эвтектического сплава, содержащего наряду с твёрдым раствором (Cd₁₋ $_x$ Mn_x)₃As₂ и наноразмерные ферромагнитные включения MnAs с элементарной ячейкой симметрии *P6₃/mmc* и параметрами, a=3.72 Å и c=5.71 Å. При комнатной температуре MnAs при достижении давления 0.45 ГПа претерпевает переход из гексагональной структуры типа NiAs с симметрией *P6₃/mmc* в орторомбическую структуру типа MnP с симметрией *Pnma* [159]. Высокое значение точки Кюри в MnAs (318 K) делает его перспективным материалом для использования в различных элементах спиновой электроники, функционирующих в терагерцовом диапазоне [160–162].

Обсуждается влияние давления на свойства композита Cd₃As₂+(30%)MnAs до 50 ГПа и поведение намагниченности при давлении до 5 ГПа. Исследование проводилось в камере высокого давления с алмазными наковальнями типа «закругленный конус-плоскость». Минимальное измеряемое давление – 15 ГПа. Образцы имели толщину ~15 мкм и диаметр ~200 мкм. Синтез проводился вакуумно-ампульным методом при температуре плавления арсенида марганца.

3.2.1 Структурное исследование

Образцы были исследованы с помощью рентгеновской дифракции (см. рис. 3.14). Анализ показал, что основную часть составляет Cd₃As₂, с менее чем 5% MnAs. Рентгенограмма показала присутствие α-CdAs и магнитной фазы MnAs. Также обнаружено незначительное количество CdAs₂. На микроструктурах видны Cd₃As₂ и эвтектика Cd₃As₂+MnAs, с отдельными гранулами при 30% MnAs.



Рисунок 3.14 – Рентгенограмма образца Cd₃As₂ + 30 мол. % MnAs

3.2.2 Зависимость электрического сопротивления от давления

На рисунке 3.15. Показана зависимость сопротивления (R) композита Cd₃As₂ + 30 мол. % MnAs от давления (P) при двух циклах измерений в области комнатных температур. В интервале 15–25 ГПа первого цикла отмечается снижение R с увеличением P, соответствуя результатам для Cd₃As₂ [163]. Сопротивление меняется почти линейно с dR/dP = -24,9 Ом/ГПа при P > 34 ГПа и -1,1 Ом/ГПа при P < 34 ГПа. Гистерезис наблюдается при сбросе давления с 50 ГПа, свидетельствуя о структурном переходе при давлении выше 4,67 ГПа.



Рисунок 3.15 – Зависимости электрического сопротивления $Cd_3As_2 + 30$ мол. % MnAs от давления при двух последовательных циклах измерений. На вставке показана зависимость R(P) первого цикла при подъеме давления. Штрихованные линии соответствуют определению наклонов dR/dP

Однако, исходя их данных рентгеновской дифракции, приведенных в работе [163], Моноклинная фаза была обнаружена до 17,8 ГПа, но ее доминирование до 50 ГПа является гипотетическим. Так как рентгеновские исследования при высоком давлении не проводились, предполагается, что наличие незначительного CdAs₂ может влиять на гистерезис зависимости R(P). В настоящее время известно, что структурное превращение CdAs₂ наблюдается до 9 Гпа [164].
Гистерезис в электротранспорте может быть связан с разложением композита Cd3As2+MnAs при давлении, а не со структурным переходом выше 17,8 ГПа. Факт, что значение R не восстанавливается после первого цикла, и увеличение ширины гистерезиса на втором цикле, также указывает на это (см. рис. 3.15). Магниторезистивный эффект может быть чувствителен к структурным превращениям или разложению в композитах [165–167].

3.2.3 Зависимость магнитного сопротивления от давления

На рисунке 3.16 (а) представлены зависимости MR от магнитной индукции для Cd3As2 + 30% MnAs при различных давлениях (комнатная температура). Измерения в режимах подъема и сброса давления позволили установить связь между гистерезисом на зависимости R(P) и поведением MR. Поперечный MR рассчитывался как показано на рисунке 3.16 (б).



Рисунок 3.16 –Зависимости магнетосопротивления Cd₃As₂+30 мол.% MnAs от индукции магнитного поля при указанных давлениях, измеренные в режиме увеличения (а) и последующего уменьшения (b) давления

При давлении 16 ГПа в композите наблюдается положительный MR, что ранее было отмечено при 7,7 ГПа, обусловлено конкуренцией между силой Лоренца и спин-зависимым рассеянием на кластерах MnAs. [168]. Положительный MR распространяется до 16 ГПа, но его величина уменьшается по мере роста давления. При давлении 22 ГПа отмечается максимальное отрицательное MR (~20%) при поле 1 Т. В этой области давления происходит резкое изменение темпа dR/dP на зависимости R(P). Отрицательный MR наблюдается при увеличении давления во всей исследованной области, с максимумом в диапазоне 22–26 ГПа. (рис. 3.17).



Рисунок 3.17 – Зависимости магнетосопротивления композита Cd₃As₂+30 мол. % MnAs от давления при различных значениях индукции поперечного магнитного поля при увеличении давления

При сбросе давления с 50 ГПа барическая зависимость $\Delta R/R_0(P)$ имеет инверсию знака *MR*: около 40 ГПа отрицательный *MR* сменяется положительным, а при 20 ГПа наблюдается максимальный положительный *MR* ~5,3%. Это может указывать на необратимость структурных свойств композита Cd₃As₂ + 30% MnAs после декомпрессии. Максимумы отрицательного и положительного *MR*, вероятно, связаны с фазовыми превращениями в электронной подсистеме матрицы Cd₃As₂ [169].

Отметим, что наличие MnAs-кластеров в композитной структуре может иметь отношение к природе наблюдаемого *MR*. Однако магнитная фазовая диаграмма для объемного соединения MnAs хорошо изучена лишь до давлений 1,1 ГПа [170]. Нейтронные исследования показали, что орторомбическая фаза типа MnP остается устойчивой до 1,26 ГПа, далее формируется спиральная структура[171]. Поскольку исследование магнитных свойств MnAs-кластеров при давлениях сопоставимых с определениями *MR*, представляется крайне затруднительным, измерения изотермической намагниченности ограничили областью до 5 ГПа.

3.2.4 Зависимость намагниченности от температуры

На рисунке 3.18 приведены температурные зависимости намагниченности M(T) Cd₃As₂ + 30 % mol. MnAs, полученные в магнитных полях (H = 0, 2, 5, 3, 6 кЭ) при атмосферном давлении. Видно, что качественный ход кривых идентичен: с охлаждением наблюдается резкий рост M в близи $T_C \approx$ 318 К. Это связано с магнитным превращением из немагнитного состояния в ферромагнитное [170].



Рисунок 3.18 – Температурная зависимость намагниченности Cd₃As₂+30 мол. % MnAs в области магнитного перехода парамагнетик – ферромагнетик, измеренная в магнитных полях до *H* = 0–3,6 кЭ. Кривые последовательных циклов нагрева и охлаждения смещены друг относительно

друга

С повышением *H* до 3,6 кЭ, температура Кюри (определенная как dM/dT для кривых *M* в режиме нагрева) незначительно смещается в сторону высоких температур (до $T_C = 321$ K). Это подтверждает, что нановключения MnAs в матрице Cd₃As₂ демонстрируют схожие с их объемным аналогом магнитные свойства. Особенностью ферромагнитного перехода – отсутствие характерного гистерезиса *M*, являющегося признаком фазового перехода первого рода в объемном MnAs. Магнитный переход первого рода происходит с изменением немагнитной β -фазы (ромбической) фазы в α -фазу (гексагональную) (ширина гистерезиса около 8–12 K). Отсутствия гистерезиса *M* может быть равносильно ситуации, наблюдающейся в эпитаксиальных слоях MnAs (001) / GaAs (111), в которых преобладает область сосуществования α + β фаз [172].

3.2.4 Зависимость намагниченности от давления

Поскольку исследование магнитных свойств MnAs-кластеров при давлениях сопоставимых с определениями *MR*, представляется крайне затруднительным, измерения изотермической намагниченности ограничили областью до 5 ГПа.

На рисунке 3.19 представлены зависимость изотермической M от P (T=293 K). При атмосферном давлении (P=0 ГПа) M = 0,05 и 7,69 Am²/кг в магнитных полях 0,5 и 5 кЭ, соответственно. Начальное значение M в слабых магнитных полях 0,5 и 5 кЭ соответственно [173]. Максимумы на зависимости M(P) свидетельствуют о магнитном превращении, происходящем в MnAs-кластерах. При этом возрастание M в области максимумов достигает 80 (0,5 кЭ) и 23% (5 кЭ) от начальных значений. Кроме того, с ростом напряженности магнитного поля область фазового превращения смещается в сторону высокого давления (от 0,77 до 0,9 Гпа). Это указывает на изменение ферромагнитного состояния MnAs кластеров в антиферромагнитное упорядочение. Антиферромагнитная фаза - следствие метамагнитного перехода, который может быть вызван одновременным действием H и P ниже T_C в объемном соединении MnAs.



Рисунок 3.19 – Барическая зависимость намагниченность при *T*=293 К, измеренная в магнитных полях 500 Э и 5 кЭ

Поскольку с дальнейшим ростом P (до 5 ГПа) М монотонно убывает (см. рис. 3.18), можно предположить, что MnAs-кластеры в условиях более высоких давлений будут, скорее всего, находиться в немагнитном состояния. Поэтому появление отрицательного *MR* в диапазоне 16–50 ГПа (см. рис. 3.15) не следует ассоциировать с их влиянием. Так как примесь Mn растворяется в матрице Cd_3As_2 в предельно минимальном количестве, отрицательное *MR* может возникать вследствие индуцированного магнитной примесью топологического фазового перехода и формирования магнитных поляронов, за счет которых поддерживается спин-зависимое рассеяние в легированном Cd_3As_2 [174].

3.3 Электрические и магнитные свойства композита состава 80 мол. % Cd₃As₂ и 20 мол. % MnAs

При постановке исследований по синтезу и изучению электрических и магнитных свойств композитов систем полупроводник-ферромагнетик предполагается не только рассмотрение аддитивности свойств, составляющих их фаз, но и сингулярность, с возможностью обнаружением новых явлений [175–177]. В данном исследовании, в качестве объекта исследования, был выбран композит состава 80 мол.% а"- Cd_{2.76} Mn_{0.24}As₂ и 20 мол.% MnAs.

Синтез проводили вакуумно-ампульным методом из высокочистых элементов как показное на раздел, на основе данных тройной системы Cd_3As_2 –MnAs–CdAs₂. Анализ результатов по растворимости марганца в Cd_3As_2 [178] показал, что состав синтезированных образков необходимо рассматривать как $Cd_{2.76}$ Mn_{0.24}As₂. Поэтому при синтезе, чтобы не отклониться от квазибинарности разреза Cd_3As_2 –MnAs вводился соответствующий избыток марганца. Образцы представляли плотные слитки весом ~20г, с малым количеством пор и трещин. Внешний вид синтезированного образца представлен на рисунке 3.20.



Рисунок 3.20 – Внешний вид слитка состава 80 мол.% α"- Cd_{2.76}Mn_{0.24}As₂ и 20 мол.% MnAs 3.3.1 Структурное исследование

На рисунке 3.21 представлены дифракционные картины 1 и 2, соответственно, Cd_{2.76}Mn_{0.24}As₂ и MnAs, взятых в качестве эталонов. Дифракционная картина 3 относилась к синтезированному образцу и содержала две фазы α"-Cd₃As₂ (пространственная группа (пр. гр.) P4₂/nmcs, [03-065–2857 ICDD PDF-2]) и MnAs (пр. гр. P6₃/mmc, [00-028-0644 ICDD PDF-2]). Следует отметить, что наличие фазы α"-Cd₃As₂ в композите подтверждало наши данные о стабилизации этой фазы при введении марганца [178].



Рисунок 3.21 – Дифрактограммы: 1) Cd_{2.76}Mn_{0.24}As₂; 2) MnAs, 3) 80 мол.% α"-Cd_{2.76}Mn_{0.24}As₂ и 20 мол.% MnAs

Микроструктура состава 80 мол.% α"- Cd_{2.76}Mn_{0.24}As₂ и 20 мол.% MnAs (рис. 3.22) содержит две фазы. Светлая идентифицируется как MnAs, более темная как α"- Cd_{2.76}Mn_{0.24}As₂.



Рисунок 3.22 – Микроструктура образца 80 мол% Cd_{2.76}Mn_{0.24}As₂ –20 мол% MnAs

3.3.2 Термические свойства и фазовые переходы

На рисунке 3.23 приведены термограммы нагревания и охлаждения образца состава 80 мол.% α"- Cd_{2.76}Mn_{0.24}As₂ и 20 мол.% MnAs. На термограмме нагревания видны 3 эффекта, соответственно, относящиеся к полиморфному превращению α→β Cd₃As₂ при 560 °C, к плавлению эвтектики при 593 °C и ликвидусу при 710 °C. На термограммах охлаждения при кристаллизации наблюдается эффект переохлаждения, что типично для соединений, содержащих мышьяк.



Рисунок 3.23 – Термограмма образца композита состава 80 мол.% α"- Cd_{2.76}Mn_{0.24}As₂ и 20 мол.% MnAs

3.3.3 Измерения магнитных и свойств композита

Измерения полевых и температурных зависимостей электросопротивления производились стандартным четырех зондовым методом в интервалах температур 4–300 К и магнитных полях 0-8Tл, на образцах электронного типа проводимости с концентрацией носителей заряда 1.7×10¹⁹см³, подвижностью 4,9×10³см².B⁻¹.c⁻¹ и удельном сопротивлении 7,7×10⁻⁵Ом·см.

На рисунке 3.24 (а) представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости χ . На представленном графике видно, что при увеличении температуры наблюдается резкое падение магнитной восприимчивости начиная с при T~310 K, что объясняется началом перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние. На рисунке 3.24 (б) – зависимость магнитного момента от напряженности внешнего магнитного поля. Как видно, из рис. 3.24 (б) композит состава 80 мол.% α "- Cd_{2.76}Mn_{0.24}As₂ и 20 мол.% MnAs, относится к мягким ферромагнетикам. Величина H_s составляла ~ 5000 Э и H_c ~10 Э. На кривой ZFC наблюдалась особенность, связанная со снижением величины восприимчивости на 3,3%, в диапазоне температуры 280–50 К. При этом более быстрое снижение магнитной восприимчивости, наблюдается с 240 К. Такой вид ZFC изменения характерен для эффекта фрустрации, при переходе ферромагнетика в состояние спинового стекла.



Рисунок 3.24 – (а)–Температурные зависимости магнитной восприимчивости Cd₃As₂- MnAs, охлажденного в магнитном поле 100 Э (FC) и без магнитного поля (ZFC); (б)–зависимость магнитного момента от магнитного поля

На рисунке 3.25 представлены температурные зависимости сопротивления композита 80 мол.% α"- Cd_{2.76}Mn_{0.24}As₂ и 20 мол.% MnAs в интервалах температур 4-300К и магнитных полей 0-

8T, при перпендикулярной направленности электрических и магнитных полей. С ростом темпАзературы и величины магнитного поля наблюдается увеличение сопротивления, это свидетельствует, во-первых о металлическом типе проводимости композита, во-вторых о положительном характере магнетосопротивления. Такой вид зависимостей имел место во всех исследованных интервалах температур и магнитных полей.



Рисунок 3.25 – Температурная зависимость сопротивления композита 80 мол.% α"-Cd_{2.76}Mn_{0.24}As₂ и 20 мол.% MnAs в магнитных полях от 0-8T

На рисунке 3.26 при 4К представлены магнитополевые зависимости сопротивления в двух направлениях. Наблюдается анизотропный магниторезистивный эффект, подавляемый силой Лоренца. Это подтверждается магнитополевыми зависимостями, измеренными при 0-8T и 10-300К (рис. 3.27). Композиты Cd₃As₂–MnAs обладают линейной зависимостью сопротивления от температуры и магнитного поля, что отличает их от фазы Cd₃As₂. Эти композиты могут быть полезны как материалы для сенсоров температуры и магнитных полей.



Рисунок 3.26 – Магнитополевая зависимость сопротивления композита 80 мол.% а"- Cd_{2,76} $Mn_{0,24}As_2$ и 20 мол.% MnAs при T=4 К

Температурные (рис.3.24) и магнитополевые зависимости (рис.3.25) свидетельствует о наличии фазы дираковского топологического полуметалла α"-Cd₃As₂ и присутствие ферромагнитные фазы MnAs.



Рисунок 3.27 – Магнитополевая зависимость сопротивления композита 80 мол.% α"-Cd_{2,76}Mn_{0,24}As₂ и 20 мол.% MnAs при температурах 4-300К

Вывод по Главе 3

1. Воздействие двух методов синтеза на электрические и магнитные свойства, а также точку Кюри нанокомпозита Cd₃As₂-MnAs, очевидно. Методы синтеза показали образование нанокристаллов, при этом закаленный синтез приводит к образованию более мелких кристаллов. Размер этих кристаллов играет ключевую роль в определении электропроводности, где составы с более мелкими кристаллами при закаленном синтезе проявляют более низкую электропроводность. Незакаленные образцы демонстрируют более высокую намагниченность, коэрцитивные силы и точки Кюри. Наблюдается резкое снижение коэрцитивной силы в закаленном композите с 25 мол.% MnAs по сравнению с незакаленным.

2. Исследование устанавливает прямую зависимость между намагниченностью и температурой Кюри для рассматриваемых материалов. В то время как в объеме Cd₃As₂-MnAs наблюдается практически монотонная зависимость точки Кюри, для тонких пленок ожидается не монотонное поведение из-за наноразмера частиц. Модельные оценки косвенного обменного взаимодействия в такой системе (Cd₃As₂-MnAs) предполагают, что флуктуации значений температуры Кюри вследствие обмена через проводящие электроны должны превышать 1% от значения, характерного для чистого MnAs, то есть быть не менее 3 К.

3. В композите $Cd_3As_2 + 30$ мол. % MnAs исследовано сопротивление и особенность *MR* при высоком давлении до 50 ГПа, а также магнитный свойства MnAs кластеров до 5 ГПа. Измерение *R* при циклировании *P* вывело гистерезисную характеристику в широком диапазоне давлений, которая связана с нестабильностью моноклинной структуры Cd_3As_2 при *P*>16 ГПа с её частичным разложением после сброса давления. Такое поведение подтверждается результатами измерениями *MR* при подъеме и сбросе давления, которые отмечают смену знака *MR* с отрицательного на положительный.

4. На зависимости $\Delta R/R_0(P)$ также обнаружены выраженные максимумы MR, в частности, при повышении давления максимум отрицательного $MR \sim 20\%$ и в режиме сброса давления максимум положительного $MR \sim 5.3\%$, происхождение которых скорее всего вызвано влиянием магнитной примеси Mn в результате топологического фазового превращения. Влияние магнитных MnAs кластеров на особенности MR в диапазоне 16-50 ГПа исключается, поскольку по данным зависимости M(P) в кластерах происходит

83

магнитное превращение в антиферромагнитной состояние ниже 1 ГПа и до давлений 5 ГПа происходит монотонное понижение *M*.

5. Анализ зависимостей электро и магнитосопротивления позволил установить, что в композите наблюдается металлический характер проводимости. Электронный тип и положительное магнисосопротивление свидетельствует о преимущественном влиянии дираковского топологического полуметалла на проводимость композита. Об этом также свидетедьствуют эффект слабой антилокалицации и диамагнитный отклик электронов зоны проводимости Cd₃As₂.

6. Анизотропный магниторезистивный эффект свидетельствует о влиянии спинмагнитных моментов ферромагнетика MnAs на характер проводимости композита, в котором при температуре 240К в слабых магнитных полях наблюдается состояние, аналогичное как для спинового стекла.

7. Линейный характер изменения сопротивления от температуры и магнитного поля выгодно отличает композит от фазы Cd₃As₂. Для которой также наблюдается колоссальный магниторезистивный эффект. Однако отсутствует линейный характер зависимости сопротивления от температуры и магнитного поля. Таким образом, композиты системы Cd₃As₂–MnAs могут представлять практический интерес в качестве материалов сенсоров температуры и магнитных полей.

Глава 4. Синтез и электромагнитные свойства тонких пленок нанокомпозитов Дираковского полуметалла Cd₃As₂ с магнитомягким ферромагнетиком MnAs

4.1 Влияние состава на электромагнитные свойства тонких пленок композита Cd₃As₂
c MnAs

В качестве материалов спинтроники обычно используют гибридные структуры, состоящие из множества нано слоев ферромагнетика и немагнетика [67–72, 179]. В таких слоях имеют место эффекты гигантского магнитосопротивления (ГМС) и туннельного магнитосопротивления (ТМС) [73, 74]. Получение мультислоёв обычно проводят молекулярно-лучевой эпитаксией [75, 76]. Этот метод ограничен и трудоемок. Альтернативу таким материалам представляют гранулированные структуры, в которых также имеют место эффекты ГМС и ТМС [81, 180]. Тонкопленочная гранулированная структура является однослойной композиционной пленкой, состоящей из нанокластеров ферромагнетика в высоко электропроводящей немагнитной матрице. Гранулированные пленочные структуры могут быть получены более распространёнными и менее трудоемкими методами, чем метод молекулярно-лучевой эпитаксии, например лазерной абляцией, магнетронным распылением, методом вакуумно-термического испарения и др. [79, 80, 181, 182]. Важным преимуществом таких материалов является то, что это однослойные структуры [77, 183, 184].

Цель в этом разделе являлось получение композитной пленки Cd_3As_2 содержащей добавку MnAs методом вакуумно-термического испарения, изучение влияние состав получаемых пленок, для дальнейший оценки возможности формирования гранулированной структуры в этих пленках. Выбор Cd_3As_2 в качестве предполагаемой матрицы определяли высокая подвижность и значительная величина длины свободного пробега носителей заряда, в сочетание с большими спин- когерентном диффузионном длинам 10 мкм и эффективными скоростями преобразования заряда [26, 34, 83, 185]. В качестве магнитной фазы был выбран магнитомягкий ферромагнетик MnAs, обладающей температурой Кюри выше комнатной и значительной величиной намагниченности 400 эму/см³ в магнитном поле насыщения 1 кЭ [61], [62], [66], [77]. Выбор метода вакуум-термического напыления определял конгруэнтный характер испарения Cd_3As_2 [86], проходящего согласно реакции:

$$Cd_3As_2 (x) = 3Cd_{(\Gamma)} + \frac{1}{2}As_{4(\Gamma)}$$

В этом разделе отмечалось, что в качестве основным фактором влияния на электромагнитные свойства пленок является состав Mn. С ростом состава Mn в пленках росло отрицательное магнитосопротивление (NMR). В [33] была попытка получения пленок Cd₃As₂ легированных Mn. Однако экспериментов по получению композитных пленок не

проводилось. Поэтому представляет интерес исследовать возможность получение композитной пленки Cd₃As₂ с MnAs методом вакуумно-термического испарения, изучить влияние состава на электромагнитные свойства тонких пленок.

4.1.1 Получение тонких пленок

В качестве прекурсора при получении пленок использовался композиционный сплав, полученный сплавлением предварительно синтезированных соединений Cd₃As₂ и MnAs, синтез которых проводили из высокочистых элементов по отработанной ранее методике [144, 186, 187]. Суммарное количество примесей в кадмии и мышьяке не превышало 1×10⁻³ масс.%.

Пленки были получены методом вакуумно-термического испарения с помощью установки ВУП-2К с использованием в качестве прекурсоров композитных сплавов. Средняя скорость роста пленок составляла 3,3 нм/с, процесс напыления проводился при температуре подложек основном при 300 К. В качестве материала подложек использовались монокристаллический кремний, сапфир и ситалл. Как показали дальнейшие исследования, при данных технологических условиях материал подложки не влиял на свойства пленок. С кремнием технически было легче работать. Рентгенограммы пленок на кремниевых подложках легче расшифровывались ввиду меньшего количества рефлексов, чем у плёнок на ситалловых подложках. Более того, пики от кремния служили эталонами, для более точной фиксации пиков от пленки. Напыление проводилось из прокуроров (табл. 4.1) трех составов Cd₃As₂:MnAs (A) 60:40, (B) 50:50 и (C) 30:70 мол.%. Электрические контакты для измерения электромагнитных свойств изготавливали напылением серебряных площадок размерами 5×2 мм², на которые припаивали медные микро-провода с помощью сплава Филда. Качество контактов проверяли с помощью измерения их В/А характеристик. В табл. 4.1 представлены технические характеристики процесса синтеза и состав пленок. Данные состава получены с помощью СЭМ с приставкой ЭДС. Подписи к табл. 4.1 (А,В,С- составы прекурсоров Cd₃As₂:MnAs (A) 60:40, (B) 50:50 и (C) 30:70 мол.%; № партий пленок; S, см⁻² площадь пленки; L, см расстояние между испарителем и подложкой; №8-пленка при температуре подложки 427 К. Средняя скорость роста пленки составляла 3,3 нм×с⁻¹, что давало толщину около 100 нм.

Прекурсор	N⁰	Тип	S 10 ⁻¹	L,	Mn	As	Cd	Macca	Macca
	пл.	подложки	см ²	СМ	ат. %	ат. %	ат. %	пленки	MnAs
								10 ⁻⁶ г	10 ⁻⁶ г
А	1	Кремний	5;2,5	5	5,8	45,8	48,4	31;155	2,5;
		и ситалл							1,3
	2	Ситалл	5	4	6,4	46,3	47,3	31	2,8
В	3	Кремний	5;2,5	5	9,9	51,4	38,7	31;15,5	4,6;
									2.3
	4	Ситалл	5;2,5	5	9,9	51,4	38,7	31;15,5	4,6;
									2,3
	5	Ситалл	5	4	12,9	50,5	36,5	31	6
	6	Кремний	5;2,5	5	16,4	53,5	30,1	31 ; 15,5	8;4
С	7	Ситалл	5;2,5	5	16,4	53,5	30,1	31;15,5	8;4
	8*	Кремний	5;2,5	5	16,3	53,5	30,2	31;15,5	8;4
		и ситалл							
	9	Кремний	5	4	19,7	53,7	26,6	31	9,8
		и ситалл							*
	10	Ситалл	5	4	21,1	53,3	25,6	31	10,4

Табл. 4.1 – Технические характеристики процесса синтеза и состав пленок

температурный режим синтеза тонких пленок Cd₃As₂-MnAs показано на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 – Температурный режим синтеза тонких пленок Cd₃As₂-MnAs

Для более равномерного распределения фаз кристаллизацию проводили в режиме закалки. Пленки Cd₃As₂ с MnAs были получены методом термического испарения при вакууме <10⁻³ Па [146, 188, 189].

4.1.2 Микроструктуры исследования

На СЭМ на рисунке 4.2 изображены две фазы, связанные с соединением высокой атомной массы Cd₃As₂, которое отображается серым цветом, и соединением с низкой плотностью и малой атомной массой MnAs, отображаемым черным цветом. При высокой концентрации Cd₃As₂, сравнимой с MnAs (пленок № 3), наблюдается четкое образование частиц Cd₃As₂, как показано на рисунке 4.2(а). В противоположность этому, при низких концентрациях Cd₃As₂, сопоставимых с MnAs (пленок № 6), зерна Cd₃As₂ образуется в виде более мелких и аморфных частиц, как показано на рисунке 4.2(б).



Рисунок 4.2 – СЭМ -изображения для пленок: а) пленок № 3и б) пленок № 6

Данные MCM показывают уменьшение плотности магнитных доменов по мере уменьшения содержания MnAs (см. рис. 4.3).



Рисунок 4.3 – Результаты АСМ, гистограмма площади частиц пленки и МСМ трех пленок а) № 6, б) № 3, в) №1

4.1.3 Электрические характеристики

Характер удельного сопротивления тонких пленок таких композитов согласуется с объемным (см. раздел 3.1). Где с уменьшением содержания Cd₃As₂ проводимость снижается из-за уменьшения подвижности из-за размера частиц Cd₃As₂, другой фактор MnAs имеет низкую проводимость, сравнимую с Cd₃As₂. На рисунке 4.4 показано удельное сопротивление таких композиций.



Рис. 4.4 – Температурная зависимость удельного сопротивления пленок № 1, 2, 4, 5, 7, 10

4.1.4 Магнитосопротивления характеристики

Данные по магнетосопротивлению плёнок представлены на рис. 4.5 (а, б). Зависимость магнетосопротивление от состава имело сложный характер. При малом содержании MnAs в пленках №1, 2, 4 (рис. 4.5.а) оно было положительно и определялось силой Лоренца. С увеличением содержания MnAs в пленках № 5, 7, 10 (рис. 4.5.б) магнетосопротивление становилось отрицательным и появлялось магнитное поле насыщения, что свидетельствовало о возникновении спиновой поляризации, величина которой возрастала с ростом содержания магнитной фазы.



Рис. 4.5 – Магнетосопротивление композитных пленок от внешнего магнитного поля для пленок № 1, 2, 4 (а) и 5, 7, 10 (б)

Образцы, демонстрирующие отрицательное магнитное сопротивление (NMR), продемонстрировали магнитные поля насыщения 0,135 Тл для образца 10 и 0,15 Тл для образцов 7 и 5. Среди них образец 10 продемонстрировал самое высокое измеренное NMR 5,7% затем 7 и 5 (5,4% и 4,1%), соответственно. Образцы, демонстрирующие положительное магнитное сопротивление, показали самое высокое положительное магнитное сопротивление для образца 1 при 0,275 Тл с величиной 3%.

4.2 Влияние структуры на электромагнитные свойства тонких композитных пленок, полученных методом вакуумного термического напыления при температурах подложки 300 К и 427 К из прекурсора 30 мол.% Cd₃As₂ и 70 мол.% MnAs

Цель в этом разделе заключается в получении композитной пленки Cd₃As₂, содержащей добавку MnAs методом вакуумно-термического испарения, изучение влияние технологических условий, в частности температуры подложки на состав и структуру получаемых пленок, для дальнейшей оценки возможности формирования гранулированной структуры в этих пленках. Выбор метода вакуум-термического напыления определял конгруэнтный характер испарения Cd₃As₂ [86], проходящего согласно реакции:

$$Cd_3As_2 (x) = 3Cd_{(\Gamma)} + \frac{1}{2}As_{4(\Gamma)}$$

Такой характер испарения позволяет формировать тонкие слои Cd₃As₂ стехиометрического состава. Получению пленок Cd₃As₂ методом вакуумно-термического напыления посвящены работы [146, 190]. Напыление проводили из предварительно синтезированного арсенида кадмия на различные подложки: Ситал, кремний. Известны работы по получение тонких пленок Cd₃As₂ с помощью магнетронного напыления [147]. В этих исследованиях отмечалось, что в качестве основным фактором влияния на структуру и электрические свойства пленок является температура подложки в процессе нанесения пленки. С ростом температуры подложки в пленках росла доля кристаллитов, увеличивался их размер, возрастала подвижность носителей заряда, а сами пленки по своим свойствам приближались к объёмным образцам [191, 192]. В [33] была попытка получения пленок Cd₃As₂ легированных Mn. Однако экспериментов по получению композитных пленок не проводилось. Поэтому представляет интерес исследовать возможность получение композитной пленки Cd₃As₂ с MnAs методом вакуумно-термического испарения, изучить влияние технологических условий, в частности температуры подложки на состав и структуру получаемых пленок, для дальнейший оценки возможности формирования гранулированной

структуры в пленках композита Cd₃As₂ с MnAs, используя в качестве прекурсора композитный сплав с большим содержанием ферромагнитной фазы MnAs.

В качестве прекурсора использовался композиционный сплав состава 30 мол% Cd₃As₂ и 70 мол% MnAs, полученный предварительным сплавлением этих соединений. Синтез сплава проводили на основе данных по тройной системе Cd₃As₂ - MnAs - CdAs₂ [63, 64] из высокочистых элементов. Суммарное количество примесей в кадмии и мышьяке не превышало 1×10^{-5} масс%. Для дополнительной очистки марганца проводили его двукратную сублимацию в высоком вакууме. Идентификацию прекурсора осуществляли с помощью (РФА) и (СЭМ). Прекурсор представлял собой структурно-совершенны слиток с низкой пористостью. Для равномерного распределение фаз в прекурсоре кристаллизацию проводили в режиме закалки. Пленки были получены термическим испарением в вакууме не хуже 1×10⁻⁴ Па на установке ВУП-2. В качестве материала подложек использовали пластинки монокристаллического кремния, ситалла и сапфира размером 5×10×0,6 мм³. Расстояние между испарителем и подложками составляло не менее 4 см. Это обеспечивало равномерность по поверхности толщины получаемых пленок. Толщина пленок составляла около 100 нм, при средней скорости напыления 3,3 нм/с. Были приготовлены две партии пленок при температурах подложек 300 и 427 К. Электрические контакты для измерения электромагнитных свойств изготавливали напылением серебряных площадок размерами 5×2 мм², на которые припаивали медные микро-провода с помощью Сплава Филда. Качество контактов проверяли с помощью измерения их В/А характеристик.

4.2.1 Рентгеноструктурный анализ

Рентгенограммы этих пленок представлены на рис. 4.6 (а,б). Пленки состояли из двух фаз. Одна относилась к метастабильной α "-Cd₃As₂ фазе, кристаллизующейся в тетрагональной структуре (*P4₂/nmc*), а вторая – к фазе MnAs, кристаллизующейся в гексагональной структуре (*P6₃/mmc*). Стабилизация метастабильной фазы α "-Cd₃As₂ связана с образованием твердых растворов Cd₃As₂ с марганцем. Предельная растворимость марганца в Cd₃As₂ соответствует составу (Cd_{0,92}Mn_{0,08})₃As₂. Вид рентгенограмм на вставке указывал также на наличие в образцах некоторого количества аморфной фазы. С ростом температуры подложек в пленках увеличивался размер кристаллитов Cd₃As₂ и появлялись пики, относящиеся к MnAs. Оценка размеров кристаллитов, проведенная согласно формуле Дебая-Шеррера по пикам рентгенограммы пленки, полученной при 427 К (пленок №8), показала для Cd₃As₂ и MnAs 44,0 нм и 26,6 нм, соответственно. Для пленки, полученной при 300 К (пленок №9), размер кристаллитов Cd₃As₂ был меньше и составлял 20,9 нм.

92

Рентгенограммы на рис.4.6 (а, б) показали наличие в пленках фазы α["]-Cd₃As₂. Фаза MnAs фиксировалась только на пленке №8 полученной при 427 К. Размер кристаллитов в данной пленке был выше. Отсутствие пиков на рентгенограммах других образцов объясняется тем, что дифракционная способность MnAs в 6 раз ниже Cd₃As₂.



Рис. 4.6 –Рентгенограмма пленок № 9 (красный цвет) и №8 (желтый цвет): а — с фоном; б) после вычета фона

4.2.3 Микроструктуры исследования

На рисунке 4.7 (а, б) представлены микрофотографии поверхности пленок, полученные с помощью оптического микроскопа. На пленках отсутствовали поры и механические дефекты. На пленках, полученных при 427 К, проявлялись темные точки микровключений фазы MnAs, что свидетельствовало о росте размеров кристаллитов этой фазы с увеличением температуры подложки.



Рисунок 4.7 – Оптические изображения для пленки, нанесенной на подложки при разных температурах: а) 300К, б) 427К

Данные СЭМ и ЭДС подтверждают результаты, полученные с помощью РФА. На рисунке 8 (а, б) показаны СЭМ картины пленок (а) при 300К и (б) при 427 К. Для пленок характерен существенный разброс по размерам кристаллитов обеих фаз. Средний размер кристаллитов увеличивался с ростом температуры подложки. По данным ЭДС пленки состояли из элементов Cd, As, Mn (рис. 9 а, б и табл. 4.1). Более равномерное распределение элементов было получено в пленке при 300К. Меньшее содержание Mn в пленке при 427 К, по-видимому, связано с меньшим градиентом температуры между испарителем и подложкой. Это определяло более низкую плотность потока пара марганца и приводило к меньшему его содержанию в пленке. Результаты АСМ и МСМ дополняли РФА и СЭМ.



Рисунок 4.8 – СЭМ -изображения для пленок: а) 300К и б) 427К



Рисунок 4.9 – Композиционные карты (СЭМ) для пленок: а) 300К, б) 427К

На рисунке 4.10 показаны ACM и MCM для этих тонких пленок, ACM (а, б) показывает более гранулярную структуру для тонкой пленки, полученной при температуре подложки 427 К. Гистограмма показан на рис. 4.10 (в, г), иллюстрирует предполагаемую разницу в размерах частиц в тонких композитных пленках. Видно, что размер частиц увеличивается при обработке тонких пленок при температуре подложки 427 К. О наличии ферромагнитной фазы MnAs в пленках свидетельствуют изображения MCM рис. 4.10 (д,е), на которых отчетливо видны темные включения, относящиеся к магнитной фазе. Эти данные подтверждают сделанный ранее вывод об увеличении размера кристаллитов с ростом температуры подложки. Одновременно с этим. При этом падала однородность их распределения.



Рис. 4.10 – (а) АСМ на пленках № 9, снятая при 300 К; (б) АСМ в пленках № 8, при температуре 427 К, (в) гистограмма распределения по размерам частиц пленки при 300К; (г) распределения по размерам площади частиц пленки при 427К; (д) МСМ-изображение пленки при разрешении 300К; (е) МСМ-изображение пленки с разрешением 427К

4.2.4 Электрические характеристики

Измерение электропроводности проводили в интервале температур 77–300 К. На рисунке 4.11 представлены температурные зависимости электросопротивления пленок, полученных при температуре подложек 300 К и 427 К. Вид температурных зависимостей

показал металлический тип проводимости в пленках. Более высоким электросопротивлением обладали пленки, полученные при 300 К, по сравнению с пленками при 427К. Это объяснялось большим содержанием аморфной фазы и ростом площади поверхности границ раздела фаз, происходящим припри уменьшении размеров кристаллитов.



Рисунок 4.11 – Температурная зависимость удельного электросопротивления для плёнки №9 (300 К) и №8* (427 К) при отсутствии магнитного поля

4.2.5 Магнитосопротивления характеристики

Измерение магнитосопротивления проводили в интервале магнитных полей 0–0,22 Тл. На рисунке 4.12 представлена зависимость электросопротивления пленок, измеренного при 300 К в магнитных полях от 0 до 0,22 Тл. Для обоих образцов характерно уменьшение электросопротивления с ростом напряженности поля. Для пленки, полученной при температуре подложки 300 К, наблюдается более резкое падение сопротивления, кроме того, для нее характерно более низкое магнитное поле насыщения, чем для пленки, полученной при 427 К. Это связано с уменьшением размеров кристаллитов MnAs и, как следствие, с уменьшением расстояний между ними, что способствует увеличению взаимодействия между частицами магнитной фазы. Ранее на примере объемных образцов подобного состава нами была продемонстрирована принципиальная возможность осуществления переноса спиновой поляризации в композитах подобной системы и высказано предположение о достижении более высокой степени дисперсности и равномерности распределения кристаллитов в

тонкопленочном состоянии, что способствует увеличению потенциала для использования данного типа материалов в устройствах спиновой электроники и микросистемной техники.



Рисунок 4.12 – Зависимость электросопротивления пленок от внешнего магнитного поля для плёнки №9 (300 К) и №8* (427 К)

На рисунке 4.13 представлена зависимость магнитосопротивления (R/R_0) от магнитного поля (H) для пленок, полученных при 300 К и 427 К, где R и R_0 представляют собой сопротивление при приложенном магнитном поле и нулевом магнитном поле, соответственно. Величина магнитосопротивления достигала 5,35 % при комнатной температуре в магнитном поле насыщения 0,14 Тл. Отрицательное магнитосопротивление и характер изменения электрического сопротивления под действием магнитного поля свидетельствовали о наличии спиновой поляризации в пленках. Линейный характер изменения электрического сопротивления с температурой и магнитным полем может представлять интерес при использовании пленок в качестве датчиков температуры и магнитного поля.



Рисунок 4.13 – Зависимость магнетосопротивления пленок от внешнего магнитного поля для №9 (300 K) и №8* (427 K)

4.3 Магнитооптическая Керр-спектроскопия пленок Cd₃As₂ с MnAs

Класс топологических материалов непрерывно расширяется [193, 194], а многообразие их магнитных, магнитотранспортных, оптических, высокочастотных свойств привлекает повышенный интерес в связи не только с новыми, еще не объясненными в полной мере особенностями, но и с возможными применениями [70].

Сd₃As₂ является представителем семейства Дираковских полуметаллов, в энергетическом спектре которых имеются хиральные состояния с линейным законом дисперсии валентной зоны и зоны проводимости, смыкающимися в особых k-точках, называемых узлами Дирака. Наличие таких состояний в Cd₃As₂ доказано многочисленными экспериментами [35, 195]. Важно, что этот полуметалл устойчив при обычных условиях, и топологические особенности проявляются как в монокристаллах, так и в поликристаллах [35], причем не только в низкотемпературной α -фазе, но и в α "-фазе, или смеси этих фазах [178]. Более того, даже при незначительном легировании Mn, когда Mn замещает Cd, то есть в системе (Cd_{1-x}Mn_x)₃As₂ при x<0,02, также сохраняются проявления топологических

особенностей [195]. Теоретические предсказания относительно легирования большими концентрациями вплоть до порога растворимости х~0,13 противоречивы [178]: от перехода к Вейлевскому полуметаллу, до перехода к обычному полуметаллу или полупроводнику с открытой энергетической щелью. Наличие антиферромагнитного взаимодействия между ионами Mn при малой их концентрации может приводить к состоянию спинового стекла, причем как при низких, так и более высоких температурах [195], а образование кластеров из MnAs к суперпарамагнитному или ферромагнитному поведению.

Насколько нам известно, легирование Мп при больших концентрациях в тонких пленках $(Cd_3As_2)_{1-x}Mn_x$ или $Cd_3As_2)_{1-x}(MnAs)_x$ не проводилось. Тем не менее, даже при образовании кластеров MnAs за пределами растворимости Mn в Cd₃As₂ возможны проявления топологических особенностей, так как в композите заведомо существуют области с малым содержанием Mn, растворенным в матрице Cd₃As₂. Возможны эффекты и магнитной близости даже при наличии потенциальных барьеров на границе раздела MnAs и Cd_3As_2 . B данном разделе предпринята изучения магнитооптических спектров тонкопленочных композитов, полученных в разделе 4.1 (Таблица 4.1). Магнитооптическая Керр спектроскопия является чувствительным методом изучения магнитной микроструктуры и электронной структуры однородных и неоднородных материалов [196].

На рисунке 4.14 представлены результаты измерения температурной зависимости параметра ТКЕ для пленок № 3,4,5,6,7 при приложении магнитного поля 3,0 кЭ.



Рис. 4.14 – Температурные зависимости параметра ТКЕ в поле 3,0 кЭ по отношению к ТКЕ при 50 К для пленок № 3,4,5,6,7

Так как параметр ТКЕ пропорционален намагниченности, то представленные данные показывают, что данные пленки являются ферромагнитными, причем с температурой Кюри

T_c, меньшей характерной для объемных образцов MnAs стехиометрического состава, которая составляет 318 К. Из рисунка. 4.14 следует несколько выводов. Во-первых, видно, что температура Кюри тонкопленочных образцов сильно зависит от концентрации Мп, причем, чем меньше концентрация, тем меньше Т_с. Это может быть следствием двух факторов. С одной стороны, за счет отклонения от стехиометрического состава или механических напряжений в гранулах MnAs, а с другой, за счет уменьшения размера гранул, то есть за счет размерного эффекта. Хотя оба механизма, возможно, играют роль, представленные данные указывают на превалирующую роль размерного эффекта. Действительно, кривые рисунка 4.14 отклоняются от кривых Бриллюэна, характерных для температурной зависимости намагниченности однородных ферромагнетиков, либо композитов, содержащих гранулы ферромагнетика с одной и той же температурой Кюри. Видны "хвосты", которые свидетельствуют о распределении гранул MnAs по размерам, причем наряду с гранулами малого размера с низкими значениями Т_С существуют и относительно крупные гранулы, для которых T_C приближается к объемному значению. В этих образцах наблюдается фазовый переход магнит-парамагнитный с характерным периодом 100–150 К. Этот период означает влияние взаимодействия РККИ на кривую восприимчивости, как показано в описательной инновационной модели в разделе 3.1. Особого внимания заслуживает поведение образца №4, где резкое снижение происходит при 127 К, что представляет собой точку Нееля, связанную с антиферромагнитными характеристиками (Cd_{3-x}Mn_x)As₂, как подробно описано в ссылке [153]. МО сигнал для плёнок №1 и №2 не был выявлен вплоть до 20 К. То есть эти образцы не являются ферромагнитными. Это согласуются с литературными данными [35, 195], согласно которым при малой концентрации Mn в силу антиферромагнитного взаимодействия между атомами Mn возникает состояние спинового стекла. Также возможно, что при малой концентрации Mn нанокластеры MnAs становятся суперпарамагнитными, в силу их малого размера. В обоих случаях поля 3,0 kЭ недостаточно для наблюдения ТКЕ.

На рисунке 4.15 а-в представлены МО спектры пленок №6 (рис 4.15 а), №7 (рис 4.15 б) и №5 (рис 4.15 в) с относительно высокой концентрацией Мп, а на рисунке 4.16 (а, б) МО спектры для образцов №3 и №4 с содержанием Мп 9.9 ат.% на подложках из ситалла и кремния.

101



Рисунок 4.15 – Спектральные зависимости ТКЕ для образцов а)6, б) 7, и в) 5. На вставках показаны полевые зависимости ТКЕ



Рисунок 4.16 – Спектральные зависимости ТКЕ для образцов а) №3 и б) №4

При большой концентрации Mn (> 12,9 ат. %, Рис.4.15) спектральный профиль ТКЕ подобен спектрам MnAs. В частности, ярко выражен и не смещен пик при 3,2 эВ, а пик при

2,0 эВ несколько меньше выражен, чем у MnAs, но также не смещен. Отсюда можно заключить, что в образцах действительно есть фаза MnAs, с весьма незначительно измененной электронной структурой по сравнению с объемными образцами MnAs. Так как в этих образцах отсутствуют какие-либо дополнительные особенности в спектральном профиле TKE, то можно заключить, что данные образцы представляют собой двухфазную систему ферромагнитной фазы MnAs и фазы Cd₃As₂, причем доля растворенных в Cd₃As₂ ионов Mn весьма незначительна.

Ситуация коренным образом изменяется в случае композитов с концентрацией Mn 9,9 ат.% (Рис.4.16). Во-первых, ТКЕ спектр существенно изменяется по сравнению со спектром MnAs. В частности, отсутствуют характерные пики при 3,2 эВ и 2,0 эВ, а в образце №4 появляется положительный пик при 1,2 эВ. Во-вторых, амплитуда сигнала ТКЕ уменьшилась в несколько раз при уменьшении концентрации Mn от 16,4 до 9,9 ат.%, то есть явно не пропорционально концентрации Mn.

Появление новых особенностей в ТКЕ спектре, не характерных для объемных образцов или однородных пленок MnAs, то есть появление новых магнитооптических переходов, может быть связано, по крайней мере, с тремя факторами: либо с образованием ферромагнитного упорядочения в матрице Cd₃As₂ с растворенными в ней ионами Mn, то есть как это наблюдалось в разбавленных магнитных полупроводниках [197]; с образованием квантованных состояний в нанокластерах MnAs в силу их малого размера, либо с резонансным усилением ТКЕ при возбуждении поверхностных плазмонов в наночастицах MnAs [198, 199]. По-видимому, следует исключить первый механизм, так как температурная зависимость ТКЕ (Рисунок 4.14) не указывает на образование какой-либо дополнительной к MnAs ферромагнитной фазы. Образование квантованных состояний возможно при размерах гранул до 10 нм, но в силу распределения гранул по размерам этот механизм должен был бы проявляться в более широкой области, спектра чем в эксперименте для исследуемых образцов, то есть достаточно узкие резонансы (Рисунок 4.16) не соответствуют этому механизму. Поэтому по аналогии с магнитооптическими экспериментами и расчетам в рамках эффективной теории для систем нанокластеров MnAs в матрице InAs или GaAs [199], можно было полагать, что наблюдаемое поведение связано с плазменным усилением магнитооптического отклика. Подчеркнем, что указанные особенности в спектрах ТКЕ заведомо связаны с образованием нанокластеров, так как согласно экспериментам в работах [198, 199] аномалии подобного типа полностью исчезают при размере кластеров больших 11 HM.

103

Спектр ТКЕ образцов №3 и №4 зависит от подложки для образцов одинакового состава, что при больших концентрациях Мп не наблюдалось (см. Рисунок 4.16). Напомним также, что согласно Рисунок 4.14 в образцах на подложке из ситалла температура Кюри минимальна, значительно меньше, чем у объемных образцов MnAs. Эти образцы №3 и №4 получены при одинаковой температуре напыления, но сильное различие в теплопроводности подложек из ситалла и кремния приводит к разным режимам формирования кластеров MnAs. Хотя хорошо известно, что свойства пленок, получаемых термическим испарением в вакууме, зависят от типа подложек, этот вопрос требует дальнейшего исследования прецизионными измерениями с помощью магнитной силовой микроскопии.

Согласно [195] образование кластеров MnAs начинается уже при 4 ат.% Mn. То есть, по-видимому, в пленках №3 и №4 содержащих 9,9 ат.% Mn образуются нанокластеры MnAs, что следует из магнитооптических измерений и подтверждается данными СЭМ, и часть Mn растворяется в Cd₃As₂. Именно для этого состава следует ожидать сочетание топологических свойств и магнитного упорядочения.

Выводы по Главе 4

1. Полученные пленки композитов (Cd₃As₂)_{1-x}(MnAs)_x на подложках из кремния и ситалла с содержанием 5.8–21.1 ат.% Мп можно разделить на три группы. При малой концентрации Mn (< 6.4 ат. %) пленки не обладают дальним ферромагнитным порядком.

2. При больших концентрациях Mn (> 12.9 ат.%), заведомо превышающих порог растворимости Mn, пленки представляют собой композит, содержащий α"-фазу топологического полуметалла Дирака Cd₃As₂ и ферромагнитной фазы MnAs. При этом гранулы MnAs распределены по размерам и поэтому температура Кюри композитов (Cd₃As₂)_{1-x}(MnAs)_x меньше температуры Кюри объемных образцов MnAs.

3. При промежуточной концентрации Mn, как при содержании Mn 9.9 ат.% образуются ферромагнитные нанокластеры MnAs и часть Mn растворяется в Cd₃As₂, что и приводит к аномалиям в магнитооптических спектрах. Учитывая, что как α"-фаза Cd₃As₂, так Cd₃. _xMn_xAs₂ при малом содержании Mn проявляют топологические особенности в этих образцах следует ожидать сочетание топологических свойств и магнитного упорядочения, что составляет предмет дальнейших магнитных и магнитотранспортных исследований.

4. Показано влияние температуры подложки на структуру, состав и электромагнитные свойства пленок Cd₃As₂-MnAs. Для пленок характерны металлический тип проводимости и отрицательное магнетосопротивление. Магнитосопротивление увеличивается с ростом магнитного поля, достигая в пленках, полученных при более низкой температуре подложки, значения 5.35% при магнитном поле насыщения 0,14 Тл, и коррелирует с размерами и однородностью распределения частиц ферромагнитной фазы.

5. Характер изменения электросопротивления от температуры и магнитного свидетельствовал о связи спиновой поляризации со структурой и составом композиционных пленках. Линейные зависимости электросопротивления от температуры и магнитного поля может представлять интерес при использовании, полученных пленок в качестве сенсоров.

105

Основные результаты и выводы

1. На основе комплексных исследований состава, структуры и свойств оптимизированы технологические условия получения композиционных сплавов системы Cd₃As₂-MnAs, что позволило синтезировать высокоплотные с минимальной пористостью слитки пригодные для изучения электромагнитных свойств в широком интервале концентраций ферромагнитной фазы.

2. Для экспрессного изучения магнитных свойств была разработана методика и сконструирована установка, основанная на изменении индукции при помещении ферромагнетика в магнитном поле соленоида. Эта методика включала мониторинг изменений магнитной индукции и позволяла оперативно оценить температуру Кюри.

3. Изучение в широких интервалах температур и магнитных полей электромагнитных свойств позволило установить корреляцию между структурой и свойствами в сплавах Cd₃As₂ с MnAs, приготовленных при различных технологических условиях, а также определить, что высокие скорости кристаллизации позволяют получать композиты с более равномерным распределением фаз, что представляется важным при создании прекурсоров, обеспечивающих стационарность процессов напыления.

4. Впервые методом вакуумно-термического напыления были получены композиционные тонкие пленки Cd₃As₂ с MnAs в широком интервале концентраций ферромагнитной фазы. Исследования состава, структуры и электромагнитных свойств установило корреляции между составом, структурой и магнетосопротивлением пленок. При малом содержании MnAs до 9 мол.% магнетосопротивление было положительным и определялось силой Лоренца. С ростом содержания ферромагнитной фазы с 12 мол.% магнетосопротивление становилось отрицательным И появлялось магнитное поле насыщения, что свидетельствовало о возникновении спиной поляризации, которая увеличивалась с ростом MnAs.

5. В композитных пленках состава 19 мол.% MnAs при магнитном поле насыщения 0,135 Тл магнетосопротивление достигало 6% при 300 К. Это представляет интерес при использовании пленок в качестве магнито-чувствительного материала, чувствительность которого оценивалась ~ 5x10⁻⁵ A/Гс при использовании батарейки 1,5 В.

106

Публикации автора по теме диссертации

 M.H. Al-Onaizan, A.I. Ril', A.N. Semin, N.A. Yudanov, M.A. Nemirovich, A.T. Morchenko. Features of Electrical and Magnetic Properties and Curie Point Behavior in Nanocomposites Based on Cd₃As₂ and MnAs // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2023, vol 87, Suppl 1. p. S122–S132. DOI: <u>https://doi.org/10.3103/S1062873823704506</u> (WoS, Scopus, BAK)

2. L.A. Saipulaeva, A.I. Ril', A.M. Aliev, A.M. Gajiev, **M.H. Al-Onaizan**, S.F. Marenkin. Electrical and Magnetic Properties of an 80 mol % α"-Cd2.76Mn0.24As2 + 20 mol % MnAs Composite // Inorganic Materials, 2022, vol 58, No 12, p. 1242–1248. DOI: <u>https://doi.org/10.1134/S0020168522120111</u> (WoS, Scopus, BAK)

3. Л.А. Сайпулаева, Н.В. Мельникова, М.М. Гаджиалиев, А.В. Тебеньков, А.Н. Бабушкин, В.С. Захвалинский, **М.Х.А. Аль-Онаизан**, А.И. Риль. Исследование электрофизических и магнитных свойств дираковского 3D полуметалла Cd₃As₂ с наногранулами MnAs // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023, т 89, № 11, С. 52–59. https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-11-52-59 (Scopus, BAK)

- 4. Е. А. Ганьшина, И. М. Припеченков, А. Б. Грановский, М. н. Джалолиддинзода, М. Х. Аль-Онаизан, А. И. Риль, Б. А. Аронзон, С. Ф. Маренкин. Магнитооптическая Керрспектроскопия композитов (Cd3As2)100-X(MnAs)X // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия. 2024, Т 79, № 1, C. 241056-6. DOI: https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.79.2410506 (WoS, Scopus, BAK)
- 5. Беляева С.О., Риль А.И., Аль-Онаизан М., Маренкин С.Ф. Изучение массопереноса при выращивании монокристаллов Cd₃As₂ с помощью химических транспортных реакций // XII международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу, Санкт-Петербург 27–29 сентября 2022 г.
- 6. Аль-Онаизан М. Х., Риль А.И., Маренкин СФ. Синтез композитов тонких пленок Cd₃As₂ с MnAs // Международная конференция, посвященная 300-летию Российской академии наук, Махачкала 10–15 сентября 2023 г.

Список литературы

1. Жемчужный С. ф. О Сплавах С Мышьяка С Оловом, Кадмием, Свинцом И Сурьмой // Ж.Р.Ф.Х.О. – 1905. – Т. 34. – С.1281–1285.

2 Жемчужный С. ф. Мышьяковистые соединения кадмия // Ж.Р.Ф.Х.О. – 1913. – Т. 45. – С.1137– 1155.

3. Гуков О. Я., Угай А. Я., Пшестанчик В. Р., Гочаров Е. Г., Пахомова Н. В. Диаграмма состояния система Cd-As // Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6. – № 11. – С. 1926–1929.

4. Pruchnik Z. On the existence of cadmium tetraarsenide and its phase relations in the cadmium-arsenic system // Mat. Sci. – 1977. – T. 3. – № 3-4. – C.121-125.

5. Маренкин С. Ф., Трухан В. М., Фосфиды, арсениды цинка и кадмия. Минск: Вараксин А. Н. 2010. – 224 с.

6. Cervinka L., Hruby A. The crystal structure of CdAs2 // Acta Crystallographica B. – 1970. – T. 26. – C. 457-458.

7. Clark J., Range K. J. Crystal structure of the high-pressure phases ZnAs and CdAs // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie. – 1976. – T. 31. – № 2. – C. 158–162.

8. Бокий Г. Б. Свойства β- фазы арсинеда кадмия// Доклады академии наук СССР. – 1970. – Т. 195. – № 3. – С. 603–606.

9. Pietraszko A., Lukaszewicz K. A refinement of the crystal structure of α "-Cd3As2 // Acta Crystallographica B. – 1969. – T. 25. – No. 5.– C. 988-990.

10. Steigmann G. A., Goodyear J. The crystal structure of Cd3As2 // Acta Crystallographica B. – 1968. – T. 24. – №. 5.– C. 1062–1067.

11. Изотов А. Д., Саныгин В. П., Пономарев В. Ф. Генетическая связь кристаллических структур полиморфных модификаций соединений типа AII3BV2 // Кристаллография. – 1978. – Т. 23. – №. 4. – С. 764–769.

12. Rosenberg A. J., Harman T. C. Cd3As2—A Noncubic Semiconductor with Unusually High Electron Mobility // Journal of Applied Physics. 1959. – T. 30. – №. 10. – C. 1621–1622. – DOI. 10.1063/1.1735019.

13. Saraswat K., Chui C. O., Krishnamohan T., Kim D., Nayfeh A., Pethe A. High performance germanium MOSFETs // Materials Science and Engineering: B. 2006. – T. 135. – №. 3. – C. 242–249. – DOI. 10.1016/j.mseb.2006.08.014.

14. Stoumpos C. C., Malliakas C. D., Kanatzidis M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties // Inorganic Chemistry. 2013. – T. 52. – №. 15. – C. 9019–9038. – DOI. 10.1021/ic401215x.

15. Лазарев В. Б., Шарпатая Г.А., Озерова З. П., Соколовский К. А, Маренкин С.Ф. Определение температуры и энтальпии плавления диарсенида кадмия методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22. – № 7. – С. 1204–1205.
16. Лазарев В. Б., Лужная Н. П., Маренкин С. Ф. Взаимодействие кадмия с мышьяком в области существования соединения Cd3As2 // Журнал Неорганическая химия. – 1972. – Т. 17. – №. 11. – С. 3082–3085.

17. Палкина К.К., Кузнецов В. Г., Лазарев В. Б. Рентгенографическое исследование области гомогенности арсенида кадмия // Журнал Неорганическая химия. – 1975. – Т. 20. – № 8. – С. 226–228.

18. Изотов А. Д., Саныгин В.П. Возможный механизм полиморфного превращения в Cd3As2 // Неорган. материалы. – 1982. – Т. 18. – № 4. – С. 680–681.

19. Калевич Е.С., Маренкин С.Ф., Пономарев В. Ф. Термическая диссоциация Cd3As2 // Изв. АН СССР, Неорган. материалы. – 1978. – Т. 14. – №. 11. – С. 1983–1985.

20. Нипан Г. Д., Гринберг Я. Х., Лазарев В. Б. Тензиметрическое сканирование отклонения от стехиометрии в Cd3As2 // Неорган. материалы. – 1989. – Т. 25. – № 3. С. 1042–1047.

21. Нипан Г. Д., Гринберг Я. Х., Лазарев В. Б. Тензиметрическое исследование термодинамических свойств CdAs2 // Izvestiia Akademii nauk SSSR.: Neorganicheskie materialy. 1989. – Т. 25. – С. 356.

22. Young S. M., Zaheer S., Teo J. C. Y., Kane C. L., Mele E. J., Rappe A. M. Dirac Semimetal in Three Dimensions // Physical Review Letters. 2012. – T. 108. – N_{2} . 14. – C. 140405. – DOI. 10.1103/PhysRevLett.108.140405.

23. Halász G. B., Balents L. Time-reversal invariant realization of the Weyl semimetal phase // Physical Review Letters B. 2012. – T. 85. – №. 3. – C. 035103. – DOI. 10.1103/PhysRevB.85.035103.

24. Wang Z., Sun Y., Chen X.-Q., Franchini C., Xu G., Weng H., Dai X., Fang Z. Dirac semimetal and topological phase transitions in A₃Bi (A=Na, K, Rb) // Physical Review B. 2012. – T. 85. – №. 19. – C. 195320. – DOI. 10.1103/PhysRevB.85.195320.

25. Halász G. B., Balents L. . Fracton topological phases from strongly coupled spin chains // Physical Review B. 2017. – T. 119. – №. 25. – C. 257202. – DOI. 10.1103/PhysRevLett.119.257202.

26. Neupane M., Xu S. Y., Sankar R., Alidoust N., Bian G., Liu C., Belopolski I., Chang T. R., Jeng H. T., Lin H., Bansil A., Chou F., Hasan M. Z. Observation of a three-dimensional topological Dirac semimetal phase in high-mobility Cd_3As_2 // Nature Communications. 2014. – T. 5. – No. 1. – C. 3786. – DOI. 10.1038/ncomms4786.

27. Borisenko S., Gibson Q., Evtushinsky D., Zabolotnyy V., Büchner B., Cava R. J. Experimental realization of a three-dimensional Dirac semimetal // Physical review letters. 2014. – T. 113. – №. 2. – C. 027603. – DOI. 10.1103/PhysRevLett.113.027603.

28. Liu Z.K., Jiang J., Zhou B., Wang Z.J., Zhang Y., Weng H.M., Prabhakaran D., Mo S.K., Peng H., Dudin P. Kim T.A. Stable three-dimensional topological Dirac semimetal Cd₃As₂ // Nature Materials. 2014. – T. 13. – №. 7. – C. 677–681. – DOI. 10.1038/nmat3990.

29. Wang Z., Weng H., Wu Q., Dai X., Fang Z. Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd₃As₂ // Physical Review B. 2013. – T. 88. – №. 12. – C. 125427. – DOI. 10.1103/PhysRevB.88.125427.

30. Shchelkachev N. M., Yarzhemsky V. G. Influence of Crystal Structure and 3d Impurities on the Electronic Structure of the Topological Material Cd_3As_2 // Inorganic Materials. 2018. – T. 54. – No. 11. – C. 1093–1098. – DOI. 10.1134/S0020168518110110.

31. Ali M. N., Gibson Q., Jeon S., Zhou B. B., Yazdani A., Cava R. J. The Crystal and Electronic Structures of Cd₃As₂, the Three-Dimensional Electronic Analogue of Graphene // Inorganic Chemistry. 2014. – T. 53. – №. 8. – C. 4062–4067. – DOI. 10.1021/ic403163d.

32. Wu Y., Zhang L., Li C., Zhang Z., Liu S., Liao Z., Yu D. Dirac Semimetal Heterostructures: $3D Cd_3As_2$ on 2D Graphene // Advanced Materials. 2018. – T. $30. - N_2$. 34. - C. 1707547. - DOI. 10.1002/adma.201707547.

33. Mekhiya A. B., Kazakov A. A., Oveshnikov L. N., Davydov A. B., Ril A. I., Marenkin S. F., Aronzon B. A. Quantum Corrections and Magnetotransport in 3D Dirac Semimetal $Cd_{3-x}Mn_xAs_2$ Films // Semiconductors. 2019. – T. 53. – C. 1439–1444. DOI. 10.1134/S1063782619110137.

34. Liang T., Gibson Q., Ali M. N., Liu M., Cava R. J., Ong N. P. Ultrahigh mobility and giant magnetoresistance in the Dirac semimetal Cd_3As_2 // Nature materials. 2015. – T. 14. – No. 3. – C. 280–284. DOI. 10.1038/nmat4143.

35. Oveshnikov L. N., Ril A. I., Mekhiya A. B., Davydov A. B., Marenkin S. F., Aronzon B. A. Low-field linear magnetoresistance and transport parameters of (CdMn)As polycrystals // The European Physical Journal Plus. 2022. – T. 137. – №. 3. – C. 374. DOI. 10.1140/epjp/s13360-022-02560-7

36. Saypulaeva L. A., Gadzhialiev M. M., Alibekov A. G., Melnikova N. V., Zakhvalinskii V. S., Ril' A. I., Marenkin S. F., Efendieva T. N., Fedorchenko I. V., Mollaev A. Y. Effect of Hydrostatic Pressures of up to 9 GPa on the Galvanomagnetic Properties of Cd₃As₂–MnAs (20 mol% MnAs) Alloy in a Transverse Magnetic Field // Inorganic Materials. 2019. – T. 55. – C. 873–878. DOI.10.1134/S0020168519090152

37. Spitzer D. P., Castellion G. A., Haacke G. Anomalous Thermal Conductivity of Cd_3As_2 and the Cd_3As_2 -Zn₃As₂ Alloys // Journal of Applied Physics. 1966. – T. 37. – No. 10. – C. 3795–3801.

38. Jeon S., Zhou B. B., Gyenis A., Feldman B. E., Kimchi I., Potter A. C., Gibson Q. D., Cava R. J., Vishwanath A., Yazdani A. Landau quantization and quasiparticle interference in the three-dimensional Dirac semimetal Cd₃As₂ // Nature materials. 2014. – T. 13. – №. 9. – C. 851–856. DOI. 10.1038/nmat4023

39. Okamoto H. The As- Mn (Arsenic-Manganese) system // Bulletin of alloy phase diagrams. 1989. – T. 10. – №. 5. – C. 549–554.

40. Hagedorn M. F., Jeitschko W. The crystal structure of Mn3As2 (III) // Journal of Solid State Chemistry. 1994. – T. 113. – №. 2. – C. 257–260.

41. Lyakishev N. P. Phase diagrams of binary metal system. M.: Mashinostroenie. 1996. - 996 c.

42. Schoen P. Solidification Diagrams of Binary Systems Silver Sulfide-Iron Sulfide and Manganese-Arsenic // Metallurgie. 1911. – T. 8. – №. 23. – C. 739–741.

43. Brauer J.B. Certain Physical Properties of Some Intermetallic Compounds of Mn and As. NY.: Rome Air Development Center, Air Research and Development Center, United States Air Force 1960. – P. 54.

44. Yuzuri M., Yamada M. On the magnetic properties of the compound Mn2As // Journal of the Physical Society of Japan. 1960. – T. 15. – №. 10. – C. 1845–1850.

45. Митюк В. И., Панкратов Н. Ю., Говор Г. А., Никитин С. А., Смаржевская А. И. Магнитоструктурные фазовые переходы в монокристалле арсенида марганца // Физика твердого тела. 2012. – Т. 54. – №. 10. – С. 1865–1872.

46. Nascimento F. C., Santos A. O. dos, Campos A. de, Gama S., Cardoso L. P. Structural and magnetic study of the MnAs magnetocaloric compound // Materials Research. 2006. – T. 9. – C. 111–114. DOI. 10.1590/S1516-14392006000100021

47. Trzebiat. W., Krolicki F., Zdanowic. W. Dilatometric studies in semiconductor system Cd3As2-Zn3As2 // Bulletin de l academie polonaise des sciences-serie des sciences chimiques. 1968. – T. 16. – №. 7. – C. 343.

48. Дильмиева Э. Т., Кошкидько Ю. С., Коледов В. В., Каманцев А. П., Маширов А. В., Ховайло В. В., Марченков В. В., Шавров В. Г. Формирование структуры мартенситных двойников в сплаве гейслера Ni2. 16Mn0. 84Ga под действием сильных магнитных полей в адиабатических и изотермических условиях // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2017. – Т. 81. – №. 11. – С. 1428-1434. DOI. 10.7868/S0367676517110011

49. Fischer G., Pearson W. B. The electrical conductivity of manganese arsenide and antimonide // Canadian Journal of Physics. 1958. – T. 36. – №. 8. – C. 1010–1016. – DOI. 10.1139/p58-109.

50. 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 (a survey) // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. – T. 63. – C. 1753–1763. DOI: 10.1134/S0036023618140036

51. Kudrin A. V., Shvetsov A. V., Danilov Yu. A., Timopheev A. A., Pavlov D. A., Bobrov A. I., Malekhonova N. V., Sobolev N. A. Anomalous Hall effect in two-phase semiconductor structures: The role of ferromagnetic inclusions // Physical Review B. 2014. – T. 90. – №. 2. – C. 024415. – DOI. 10.1103/PhysRevB.90.024415.

52. Zhu S., Liu J., Ni Y., Yao K. The electronic transport and Spin Seebeck Effect of MnAs (001)/InP (001) heterogeneous junctions // Journal of Alloys and Compounds. 2016. – T. 655. – C. 32–37. DOI.10.1016/j.jallcom.2015.09.173

53. Tilsley M. E. G., Smith N. A., Cockayne B., Harris I. R., Lane P. A., Oliver P. E., Wright P. J. Magnetic and electrical characteristics of MnAs films grown by metalorganic chemical vapour deposition // Journal of alloys and compounds. 1997. – T. 248. – N_{2} . 1–2. – C. 125–131.

54. Däweritz L. Interplay of stress and magnetic properties in epitaxial MnAs films // Reports on Progress in Physics. 2006. – T. 69. – №. 9. – C. 2581. DOI. 10.1088/0034-4885/69/9/R02

55. Tian P., Zhang Y., Senevirathne K., Brock S. L., Dixit A., Lawes G., Billinge S. J. L. Diverse Structural and Magnetic Properties of Differently Prepared MnAs Nanoparticles // ACS Nano. 2011. – T. 5. – №. 4. – C. 2970–2978. – DOI. 10.1021/nn200020r.

56. Kim H., Deressa G., Jeong H., Kim J. Magnetic and microstructural properties type-B MnAs grains grown on GaAs substrate // Solid state communications. 2014. – T. 193. – C. 16–19. DOI. 10.1016/j.ssc.2014.05.011

57. Trassinelli M., Carlsson L. B., Cervera S., Eddrief M., Etgens V. H., Gafton E. V., Lacaze E., Lamour E., Lévy A., Macé S. Low energy Ne ion beam induced-modifications of magnetic properties in MnAs thin

films // Journal of Physics: Condensed Matter. 2016. – T. 29. – №. 5. – C. 055001. DOI. 10.1088/1361-648X/29/5/055001

58. Rio-de Santiago A. del, Sánchez-Valdés C. F., Llamazares J. S., Vidal M. A., Méndez-García V. H., López-López M., Cruz-Hernández E. Magnetic properties of GaAs: Mn self-assembled nanostructures grown at relatively high-temperature by Molecular Beam Epitaxy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2019. – T. 475. – C. 715–720. DOI.10.1016/j.jmmm.2018.12.030

59. Trassinelli M., Gafton V. E., Eddrief M., Etgens V. H., Hidki S., Lacaze E., Lamour E., Luo X., Marangolo M., Merot J. Magnetic properties of MnAs thin films irradiated with highly charged ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2013. – T. 317. – C. 154–158. DOI.10.1016/j.nimb.2013.04.025

60. Akeura K., Tanaka M., Ueki M., Nishinaga T. Epitaxial ferromagnetic MnAs thin films grown by molecular beam epitaxy on Si (001) substrates // Applied physics letters. 1995. – T. 67. – №. 22. – C. 3349–3351.

61. Engel-Herbert R., Hesjedal T., Mohanty J., Schaadt D. M., Ploog K. H. Magnetization reversal in MnAs films: Magnetic force microscopy, SQUID magnetometry, and micromagnetic simulations // Physical Review B. 2006. – T. 73. – №. 10. – C. 104441. – DOI. 10.1103/PhysRevB.73.104441.

62. De Boeck J., Oesterholt R., Van Esch A., Bender H., Bruynseraede C., Van Hoof C., Borghs G. Nanometer-scale magnetic MnAs particles in GaAs grown by molecular beam epitaxy // Applied Physics Letters. 1996. – T. 68. – №. 19. – C. 2744–2746.

63. Ril A., Marenkin S., Vasi'ev M., Dzhaloliddzoda M., Podgornaya S. Phase equilibria investigation in the Cd3As2-MnAs-CdAs2 system // AIP Conference Proceedings. 2022. – T. 2467. – №. 1. – C. 080039. – DOI. 10.1063/5.0092552.

64. Ril A. I., Fedorchenko I. V., Marenkin S. F., Kochura A. V., Kuz'ko A. E. Phase equilibria in the CdAs2– Cd3As2–MnAs ternary system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. – T. 62. – №. 7. – C. 976– 986. – DOI. 10.1134/S0036023617070191.

65. Маренкин С.Ф, Соединения цинка и кадмия с фосфором, мышьяком, сурьмой и эвтектические композиции на их основе, как новые полупроводниковые материалы для электронной техники. Докт. дисс. М. ИОНХ АН СССР, 1988.

66. Ril A. I., Marenkin S. F. Magnetometric Studies of Composite Alloys of the Cd 3 As 2–MnAs System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. – T. 66. – C. 1544–1548. DOI. 10.1134/S0036023621100144

67. Захаркина С. В., Тимохин А. Н. Способ регулирования температурного режима электрической печи // Сборник научных трудов кафедры автоматики и промышленной электроники с участием зарубежных партнеров. 2017. – С. 71–77.

68. Gawade T. C., Borole U. P., Behera B., Khan J., Barshilia H. C., Chowdhury P. Giant magnetoresistance (GMR) spin-valve based magnetic sensor with linear and bipolar characteristics for low current detection // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2023. – T. 573. – C. 170679. – DOI. 10.1016/j.jmmm.2023.170679.

69. Pan D., Cao Z., Oshima D., Kato T. Field-Free Spin-Orbit Torque Switching of Co/Pd Memory Layer in CPP-GMR With Perpendicularly Magnetized SAF Pinned Layer // IEEE Transactions on Magnetics. 2023. – T. 59. – №. 11. – C. 1–5. – DOI. 10.1109/TMAG.2023.3284862.

70. Borole U. P., Barshilia H. C., Ananda C. M., Chowdhury P. Design, Development, and Performance Evaluation of GMR-Based Current Sensor for Industrial and Aerospace Applications // IEEE Sensors Journal. 2023. – T. 23. – №. 12. – C. 12687–12694. – DOI. 10.1109/JSEN.2023.3268679.

71. Armitage N. P., Mele E. J., Vishwanath A. Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids // Reviews of Modern Physics. $2018. - T. 90. - N_{\odot}. 1. - C. 015001. - DOI. 10.1103/RevModPhys.90.015001.$

72. Guo C., Hu Y., Chen G., Wei D., Zhang L., Chen Z., Guo W., Xu H., Kuo C.N., Lue C.S., Bo X. Anisotropic ultrasensitive PdTe2-based phototransistor for room-temperature long-wavelength detection // Science Advances. 2020. – T. 6. – №. 36. – C. eabb6500. – DOI. 10.1126/sciadv.abb6500.

73. Daughton J., Brown J., Chen E., Beech R., Pohm A., Kude W. Magnetic field sensors using GMR multilayer // IEEE Transactions on Magnetics. 1994. – T. 30. – N_{\odot} . 6. – C. 4608–4610. – DOI. 10.1109/20.334164.

74. Baibich M. N., Broto J. M., Fert A., Van Dau F. N., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices // Physical Review Letters. 1988. – T. 61. – №. 21. – C. 2472–2475. – DOI. 10.1103/PhysRevLett.61.2472.

75. Parkin S. S. P., Kaiser C., Panchula A., Rice P. M., Hughes B., Samant M., Yang S.-H. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers // Nature Materials. 2004. – T. 3. – №. 12. – C. 862–867. – DOI. 10.1038/nmat1256.

76. Tezuka N., Ikeda N., Mitsuhashi F., Sugimoto S. Tunnel magnetoresistance for magnetic tunnel junctions with Co2FeAl0.5Si0.5 full Heusler electrodes fabricated by molecular beam epitaxy system // Journal of Applied Physics. 2009. – T. 105. – №. 7. – C. 07C925. – DOI. 10.1063/1.3072448.

77. O'Donnell J., Andrus A. E., Oh S., Colla E. V., Eckstein J. N. Colossal magnetoresistance magnetic tunnel junctions grown by molecular-beam epitaxy // Applied Physics Letters. 2000. – T. 76. – №. 14. – C. 1914–1916. – DOI. 10.1063/1.126210.

78. Saipulaeva L. A., Ril'A. I., Aliev A. M., Gajiev A. M., Al-Onaizan M. H., Marenkin S. F. Electrical and Magnetic Properties of an 80 mol % α"-Cd2.76Mn0.24As2 + 20 mol % MnAs Composite // Inorganic Materials. 2022. – T. 58. – №. 12. – C. 1242–1248. – DOI. 10.1134/S0020168522120111.

79. Сайпулаева Л. А., Мельникова Н. В., Гаджиалиев М. М., Тебеньков А. В., Бабушкин А. Н., Захвалинский В. С., Аль-Онаизан М. Х. А., Риль А. И. Исследование электрофизических и магнитных свойств дираковского 3D полуметалла Cd3As2 с наногранулами MnAs // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. – Т. 89. – №. 11. – С. 52–59. – DOI. 10.26896/1028-6861-2023-89-11-52-59.

80. 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. – T. 60. – №. 3. – C. 295–300. – DOI. 10.1134/S0036023615030146.

81. Marenkin S. F., Novodvorsky O. A., Shorokhova A. V., Davydov A. B., Aronzon B. A., Kochura A. V., Fedorchenko I. V., Khramova O. D., Timofeev A. V. Growth of magnetic eutectic GaSb-MnSb films by

pulsed laser deposition // Inorganic Materials. 2014. – T. 50. – №. 9. – C. 897–902. – DOI. 10.1134/S0020168514090076.

82. Miao J. H., Yuan S. L., Yuan L., Ren G. M., Xiao X., Yu G. Q., Wang Y. Q., Yin S. Y. Giant magnetoresistance in La0.67Ca0.33MnO3 granular system with CuO addition // Materials Research Bulletin. 2008. – T. 43. – №. 3. – C. 631–638. – DOI. 10.1016/j.materresbull.2007.04.006.

83. Narayanan A., Watson M. D., Blake S. F., Bruyant N., Drigo L., Chen Y. L., Prabhakaran D., Yan B., Felser C., Kong T., Canfield P. C., Coldea A. I. Linear Magnetoresistance Caused by Mobility Fluctuations in n-Doped Cd₃As₂ // Physical Review Letters. 2015. – T. 114. – №. 11. – C. 117201. – DOI. 10.1103/PhysRevLett.114.117201.

84. Stephen G. M., Hanbicki A. T., Schumann T., Robinson J. T., Goyal M., Stemmer S., Friedman A. L. Room-Temperature Spin Transport in Cd3As2 // ACS Nano. 2021. – T. 15. – №. 3. – C. 5459–5466. – DOI. 10.1021/acsnano.1c00154.

85. Akinaga H., Miyanishi S., Tanaka K., Van Roy W., Onodera K. Magneto-optical properties and the potential application of GaAs with magnetic MnAs nanoclusters // Applied Physics Letters. 2000. – T. 76. – N_{\odot} . 1. – C. 97–99. – DOI. 10.1063/1.125668.

86. Piegari A., Flory F. Optical Thin Films and Coatings: From Materials to Applications. Cambridge, UK: Woodhead Publishing. 2013. – 864 c.

87. Ril'A. I., Marenkin S. F. Cadmium Arsenides: Structure, Synthesis of Bulk and Film Crystals, Magnetic and Electrical Properties (Review) // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. – T. 66. – №. 14. – C. 2005–2016. – DOI. 10.1134/S0036023621140059.

88. Alibekov A. G., Mollaev A. Yu., Saipullaeva L. A., Marenkin S. F., Fedorchenko I. V., Ril'A. I. Hall effect, electrical and magnetic resistance in Cd3As2 + MnAs (30%) composite at high pressures // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. – T. 62. – №. 1. – C. 90–93. – DOI. 10.1134/S003602361701003X.

89. Saypulaeva L. A., Alibekov A. G., Melnikova N. V., Sukhanova G. V., Tebenkov A. V., Babushkin A. N., Gadzhialiev M. M., Zakhvalinskii V. S., Ril A. I., Marenkin S. F. Thermoelectric Properties of Cd3As2 + n mol % MnAs (n = 10, 20, 30, 44.7) at High Pressures // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2022. – T. 16. – No. 3. – C. 390–396. – DOI. 10.1134/S1027451022020197.

90. Al-Onaizan M., Ril A., Semin A., Yudanov N., Nemirovich M., Morchenko A. Features of Electrical and Magnetic Properties and Curie Point Behavior in Nanocomposites Based on Cd3As2 and MnAs // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2023. – T. 87. – №. Suppl 1. – C. S122–S132. – DOI. 10.3103/S1062873823704506.

91. Oveshnikov L. N., Davydov A. B., Suslov A. V., Ril' A. I., Marenkin S. F., Vasiliev A. L., Aronzon B. A. Superconductivity and Shubnikov - de Haas effect in polycrystalline Cd3As2 thin films // Scientific Reports. 2020. – T. 10. – №. 1. – C. 4601. – DOI. 10.1038/s41598-020-61376-6.

92. Din M., Gould R. D. Field-lowering carrier excitation in cadmium arsenide thin films // Thin Solid Films. 1999. – T. 340. – №. 1. – C. 28–32. – DOI. 10.1016/S0040-6090(98)01336-4.

93. Jurusik J., Żdanowicz L. Structure and growth morphology of thin amorphous films of cadmium arsenide // Thin Solid Films. 1986. – T. 144. – №. 2. – C. 241–254. – DOI. 10.1016/0040-6090(86)90417-7.

94. Wasa K., Kitabatake M., Adachi H. Thin film materials technology: sputtering of control compound materials. NY.: Springer Science & Business Media. 2004.

95. Shinar J., Shinar R., Groarke R. J. An overview of organic light-emitting diodes and their applications. Elsevier. 2016.

96. Fisher M. E., Ferdinand A. E. Interfacial, Boundary, and Size Effects at Critical Points // Physical Review Letters. 1967. – T. 19. – №. 4. – C. 169–172. – DOI. 10.1103/PhysRevLett.19.169.

97. Huang F., Mankey G. J., Kief M. T., Willis R. F. Finite-size scaling behavior of ferromagnetic thin films // Journal of applied physics. 1993. – T. 73. – №. 10. – C. 6760–6762.

98. De A., Mondal N., Samanta A. Luminescence tuning and exciton dynamics of Mn-doped CsPbCl 3 nanocrystals // Nanoscale. 2017. – T. 9. – №. 43. – C. 16722–16727. – DOI. 10.1039/C7NR06745C

99. Ramade J., Andriambariarijaona L. M., Steinmetz V., Goubet N., Legrand L., Barisien T., Bernardot F., Testelin C., Lhuillier E., Bramati A. Fine structure of excitons and electron–hole exchange energy in polymorphic CsPbBr 3 single nanocrystals // Nanoscale. 2018. – T. 10. – №. 14. – C. 6393–6401. – DOI. 10.1039/C7NR09334A

100. Sasaki R., Miura D., Sakuma A. Theoretical evaluation of the temperature dependence of magnetic anisotropy constants of Nd2Fe14B: Effects of exchange field and crystal field strength // Applied Physics Express. 2015. – T. 8. – №. 4. – C. 043004. – DOI.10.7567/APEX.8.043004

101. Sarkar A., Dey S., Rajaraman G. Role of Coordination Number and Geometry in Controlling the Magnetic Anisotropy in Fe II, Co II, and Ni II Single-Ion Magnets // Chemistry – A European Journal. 2020. – T. 26. – №. 62. – C. 14036–14058. – DOI. 10.1002/chem.202003211.

102. Meinert M. Exchange interactions and Curie temperatures of the tetrametal nitrides Cr4N, Mn4N, Fe4N, Co4N, and Ni4N // Journal of Physics: Condensed Matter. 2016. – T. 28. – №. 5. – C. 056006. – DOI.10.1088/0953-8984/28/5/056006.

103. Carva K., Baláž P., Šebesta J., Turek I., Kudrnovský J., Máca F., Drchal V., Chico J., Sechovský V., Honolka J. Magnetic properties of Mn-doped Bi₂Se₃ topological insulators: Ab initio calculations // Physical Review B. 2020. – T. 101. – № 5. – C. 054428. – DOI. 10.1103/PhysRevB.101.054428.

104. Agarwal M., Mishchenko E. G. Long-range exchange interaction between magnetic impurities in graphene // Physical Review B. 2017. – T. 95. – №. 7. – C. 075411. – DOI. 10.1103/PhysRevB.95.075411.

105. De Jongh L. J., Miedema A. R. Experiments on simple magnetic model systems // Advances in Physics. 2001. – T. 50. – №. 8. – C. 947–1170. – DOI. 10.1080/00018730110101412.

106. Huang B., Clark G., Navarro-Moratalla E., Klein D. R., Cheng R., Seyler K. L., Zhong D., Schmidgall E., McGuire M. A., Cobden D. H. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit // Nature. 2017. – T. 546. – №. 7657. – C. 270–273. – DOI. 10.1038/nature22391

107. Liu J., Sun Q., Kawazoe Y., Jena P. Exfoliating biocompatible ferromagnetic Cr-trihalide monolayers // Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. – T. 18. – №. 13. – C. 8777–8784.

108. Zhang W.-B., Qu Q., Zhu P., Lam C.-H. Robust intrinsic ferromagnetism and half semiconductivity in stable two-dimensional single-layer chromium trihalides // Journal of Materials Chemistry C. 2015. – T. 3. – N_{\odot} . 48. – C. 12457–12468. – DOI. 10.1039/C5CP04835D

109. Huang C., Feng J., Wu F., Ahmed D., Huang B., Xiang H., Deng K., Kan E. Toward Intrinsic Room-Temperature Ferromagnetism in Two-Dimensional Semiconductors // Journal of the American Chemical Society. 2018. – T. 140. – №. 36. – C. 11519–11525. – DOI. 10.1021/jacs.8b07879.

110. Torelli D., Thygesen K. S., Olsen T. High throughput computational screening for 2D ferromagnetic materials: the critical role of anisotropy and local correlations // 2D Materials. 2019. – T. 6. – №. 4. – C. 045018. – DOI. 10.1088/2053-1583/ab2c43

111. Torelli D., Olsen T. Calculating critical temperatures for ferromagnetic order in two-dimensional materials // 2D Materials. 2018. – T. 6. – №. 1. – C. 015028. – DOI. 10.1088/2053-1583/aaf06d

112. Apostolov A. T., Apostolova I. N., Wesselinowa J. M. Ferrimagnetic nanoparticles for self-controlled magnetic hyperthermia // The European Physical Journal B. 2013. – T. 86. – №. 11. – C. 483. – DOI. 10.1140/epjb/e2013-40791-9.

113. Liechtenstein A. I., Katsnelson M. I., Antropov V. P., Gubanov V. A. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1987. – T. $67. - N_{\odot}$. 1. – C. 65-74.

114. Halilov S. V., Perlov A. Y., Oppeneer P. M., Eschrig H. Magnon spectrum and related finite-temperature magnetic properties: A first-principle approach // Europhysics Letters. 1997. – T. 39. – №. 1. – C. 91.

115. Halilov S. V., Eschrig H., Perlov A. Y., Oppeneer P. M. Adiabatic spin dynamics from spin-density-functional theory: Application to Fe, Co, and Ni // Physical Review B. 1998. – T. 58. – №. 1. – C. 293–302. – DOI. 10.1103/PhysRevB.58.293.

116. Tiwari S., Vanherck J., Van De Put M. L., Vandenberghe W. G., Sorée B. Computing Curie temperature of two-dimensional ferromagnets in the presence of exchange anisotropy // Physical Review Research. 2021. – T. 3. – №. 4. – C. 043024. – DOI. 10.1103/PhysRevResearch.3.043024.

117. Apostolova I., Wesselinowa J. M. Composition dependence of the coercivity in magnetic nanoparticles suitable for magnetic hyperthermia // physica status solidi (b). 2009. – T. 246. – №. 8. – C. 1925–1930. – DOI. 10.1002/pssb.200945019.

118. Nickel J. Magnetoresistance overview. Palo Alto, CA, USA: Hewlett-Packard Laboratories, Technical Publications Department. 1995.

119. Niu R., Zhu W. K. Materials and possible mechanisms of extremely large magnetoresistance: a review // Journal of Physics: Condensed Matter. 2021. – T. 34. – №. 11. – C. – DOI. 113001. 10.1088/1361-648X/ac3b24

120. Ritzinger P., Výborný K. Anisotropic magnetoresistance: materials, models and applications // Royal Society Open Science. 2023. – T. 10. – №. 10. – C. 230564. – DOI. 10.1098/rsos.230564.

121. Chen Y.-T., Takahashi S., Nakayama H., Althammer M., Goennenwein S. T., Saitoh E., Bauer G. E. Theory of spin Hall magnetoresistance (SMR) and related phenomena // Journal of Physics: Condensed Matter. 2016. – T. 28. – №. 10. – C. 103004. – DOI. 10.1088/0953-8984/28/10/103004

122. Tanaka M. Spintronics: recent progress and tomorrow's challenges // Journal of Crystal Growth. 2005. – T. 278. – №. 1–4. – C. 25–37. – DOI. 10.1016/j.jcrysgro.2004.12.078

123. Wolf S. A., Awschalom D. D., Buhrman R. A., Daughton J. M., Von Molnár S., Roukes M. L., Chtchelkanova A. Y., Treger D. M. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future // Science. 2001. – T. 294. – №. 5546. – C. 1488–1495. – DOI. 10.1126/science.1065389.

124. Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F., Zinn W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange // Physical Review B. 1989. – T. 39. – №. 7. – C. 4828–4830. – DOI. 10.1103/PhysRevB.39.4828.

125. Hartmann U., Coehoorn R. Magnetic multilayers and giant magnetoresistance: fundamentals and industrial applications. U. Hartmann, R. Coehoorn, Springer Science & Business Media. 2000.

126. Krishna V. D., Wu K., Perez A. M., Wang J.-P. Giant magnetoresistance-based biosensor for detection of influenza A virus // Frontiers in microbiology. 2016. – T. 7. – C. 400. – DOI. 10.3389/fmicb.2016.00400

127. Tsymbal E. Y., Pettifor D. G. Perspectives of giant magnetoresistance // Solid state physics. 2001. – T. 56. – C. 113–237.

128. Schuller I. K., Kim S., Leighton C. Magnetic superlattices and multilayers // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. – T. 200. – №. 1–3. – C. 571–582.

129. Xiao J. Q., Jiang J. S., Chien C. L. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems // Physical Review Letters. 1992. – T. 68. – №. 25. – C. 3749–3752. – DOI. 10.1103/PhysRevLett.68.3749.

130. Chien C. The Hall effect and its applications. C. Chien, Springer Science & Business Media, 2013.

131. Hall E. H. XVIII. On the "Rotational Coefficient" in nickel and cobalt // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1881. – T. 12. – №. 74. – C. 157–172.

132. Pugh E. M. Hall Effect and the Magnetic Properties of Some Ferromagnetic Materials // Physical Review. 1930. – T. 36. – №. 9. – C. 1503–1511. – DOI. 10.1103/PhysRev.36.1503.

133. Pugh E. M., Lippert T. W. Hall e.m.f. and Intensity of Magnetization // Physical Review. 1932. – T. 42. – N_{\odot} . 5. – C. 709–713. – DOI. 10.1103/PhysRev.42.709.

134. Nagaosa N., Sinova J., Onoda S., MacDonald A. H., Ong N. P. Anomalous Hall effect // Reviews of Modern Physics. 2010. – T. 82. – №. 2. – C. 1539–1592. – DOI. 10.1103/RevModPhys.82.1539.

135. Karplus R., Luttinger J. M. Hall Effect in Ferromagnetics // Physical Review. 1954. – T. 95. – №. 5. – C. 1154–1160. – DOI. 10.1103/PhysRev.95.1154.

136. Luttinger J. M. Theory of the Hall Effect in Ferromagnetic Substances // Physical Review. 1958. – T. 112. – №. 3. – C. 739–751. – DOI. 10.1103/PhysRev.112.739.

137. Smit J. The spontaneous Hall effect in ferromagnetics II // Physica. 1958. – T. 24. – №. 1–5. – C. 39– 51.

138. Weng H., Yu R., Hu X., Dai X., Fang Z. Quantum anomalous Hall effect and related topological electronic states // Advances in Physics. 2015. – T. 64. – №. 3. – C. 227–282. – DOI. 10.1080/00018732.2015.1068524.

139. He K., Wang Y., Xue Q. Quantum Anomalous Hall Effect под ред. F. Ortmann, S. Roche, S. O. Valenzuela, Wiley, 2015. – С. 357–376. – DOI. 10.1002/9783527681594.ch14.

140. McIver J. W., Schulte B., Stein F.-U., Matsuyama T., Jotzu G., Meier G., Cavalleri A. Light-induced anomalous Hall effect in graphene // Nature physics. 2020. – T. 16. – №. 1. – C. 38–41. – DOI. 10.1038/s41567-019-0698-y

141. Chang C. Z., Zhang J., Feng X., Shen J., Zhang Z., Guo M., Li K., Ou Y., Wei P., Wang L. L., Ji Z. Q. Experimental Observation of the Quantum Anomalous Hall Effect in a Magnetic Topological Insulator // Science. 2013. – T. 340. – №. 6129. – C. 167–170. – DOI. 10.1126/science.1234414.

142. Yu R., Zhang W., Zhang H.-J., Zhang S.-C., Dai X., Fang Z. Quantized Anomalous Hall Effect in Magnetic Topological Insulators // Science. 2010. – T. 329. – №. 5987. – C. 61–64. – DOI. 10.1126/science.1187485.

143. Pearce J., Gwamuri J., Allen S., Chandra H., Oberloier S., Bihari N. Open-Source Automated Mapping Four-Point Probe // Materials. 2017. – T. 10. – №. 2. – C. 110. – DOI.10.3390/ma10020110

144. Heaney M. B. Electrical Conductivity and Resistivity // Electrical measurement, signal processing, and displays. 2003. – T. 7. – №. 1.

145. Adams A., Galindez N., Hopper T., Murphy T., Ritchie P., Storlie V., Weisman J. Manual for refined analysis in bridge design and evaluation (No. FHWA-HIF-18-046). 2019. United States. Federal Highway Administration. Office of Infrastructure.

146. Верещагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Степанов Т. Н., Бибаев К. Х., Виноградов Б. В. Давление 2, 5 мегабара в наковальнях, изготовленных из алмаза типа карбонадо // Письма в ЖЭТФ. 1972. – Т. 16. – №. 4. – С. 240–242.

147. Бабушкин А. Н, Электропроводность и термоЭДС галогенидов щелочных металлов и других материалов при давлениях 20-50 ГПа. Диссертация докт. физ.-мат. наук. Свердловск. Уральский государственный университет им. АМ Горького. 1992.

148. Babushkin A. N., Babushkina G. V., Ignatchenko O. A. Electrical characteristics of dielectrics and semiconductors at high pressures in diamond anvil cell // J. High Pressure School. 1999. – T. 1. – C. 32–36.

149. Babushkin A. N., Kandrina Y. A., Kobeleva O. L., Schkerin S. N., Volkova Y. Y. Impedance Spectroscopy at Super High Pressures // Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials. 2001. – C. 131–141. – DOI. 10.1007/978-94-010-0520-3_10.

150. Емелина А. Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия. М.: МГУ. 2009. – С. 42.

151. Marenkin S. F., Huseynov B., Shevchenko V. Y., Belyskiy N. K. The growth of CdAs2 and ZnAs2 single crystals from the vapor phase // Journal of Crystal Growth. 1978. – T. 44. – №. 2. – C. 259–261.

152. Kochura A. V., Zakhvalinskii V. S., Htet A. Z., Ril' A. I., Pilyuk E. A., Kuz'menko A. P., Aronzon B. A., Marenkin S. F. Growth of Thin Cadmium Arsenide Films by Magnetron Sputtering and Their Structure // Inorganic Materials. 2019. – T. 55. – №. 9. – C. 879–886. – DOI. 10.1134/S002016851909005X. 153. Morchenko A. T. Modeling the structure and conditions of the absorption of electromagnetic radiation in magnetic composites using effective medium approximations // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2014. – T. 78. – №. 11. – C. 1209–1217. – DOI. 10.3103/S1062873814110203.

154. Nikolaev V. I., Shipilin A. M. The influence of breaking of exchange bonds on the Curie temperature // Physics of the Solid State. 2003. – T. 45. – No. 6. – C. 1079–1080. – DOI. 10.1134/1.1583793.

155. White R. M. Quantum Theory of Magnetism: Magnetic Properties of Materials. R. M. White, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 2007. – DOI. 10.1007/978-3-540-69025-2.

156. Lacheisserie E. D. T. de, Gignoux D., Schlenker M. Magnetism. Gignoux: M. Schlenker, Springer Science & Business Media. 2005.

157. Guo J., Zhao X., Sun N., Xiao X., Liu W., Zhang Z. Tunable quantum Shubnikov-de Hass oscillations in antiferromagnetic topological semimetal Mn-doped Cd3As2 // Journal of Materials Science & Technology. 2021. – T. 76. – C. 247–253. – DOI. 10.1016/j.jmst.2020.11.023

158. Desrat W., Krishtopenko S. S., Piot B. A., Orlita M., Consejo C., Ruffenach S., Knap W., Nateprov A., Arushanov E., Teppe F. Band splitting in Cd 3 As 2 measured by magnetotransport // Physical Review B. 2018. – T. 97. – №. 24. – C. 245203. – DOI. 10.1103/PhysRevB.97.245203.

159. Zhang S., Wu Q., Schoop L., Ali M. N., Shi Y., Ni N., Gibson Q., Jiang S., Sidorov V., Yi W., Guo J. Breakdown of three-dimensional Dirac semimetal state in pressurized Cd3As2 // Physical Review B. 2015. – T. 91. – №. 16. – C. 165133. – DOI. 10.1103/PhysRevB.91.165133.

160. Arushanov E. K. II3V2 compounds and alloys // Progress in crystal growth and characterization of materials. 1992. – T. 25. – №. 3. – C. 131–201.

161. Cisowski J. Semimagnetic Semiconductors Based on II-V Compounds // physica status solidi (b). 1997. – T. 200. – №. 2. – C. 311–350.

162. Lu H., Zhang X., Bian Y., Jia S. Topological phase transition in single crystals of (Cd1- xZnx) 3As2 // Scientific reports. 2017. – T. 7. – №. 1. – C. 3148. – DOI. 10.1038/s41598-017-03559-2

163. Грибанов И. Ф., Завадский А., Ссиваченко А. П. Низкотемпературные магнитные превращения в орторомбическом арсениде марганца // Фізика низьких температур. 1979. – Т. 5. – №. 10. – С. 1219– 1224.

164. Spezzani C., Ferrari E., Allaria E., Vidal F., Ciavardini A., Delaunay R., Capotondi F., Pedersoli E., Coreno M., Svetina C. R., Raimondi L. Magnetization and Microstructure Dynamics in Fe / MnAs / GaAs (001): Fe Magnetization Reversal by a Femtosecond Laser Pulse // Physical Review Letters. 2014. – T. 113. – №. 24. – C. 247202. – DOI. 10.1103/PhysRevLett.113.247202.

165. Hubmann J., Bauer B., Körner H. S., Furthmeier S., Buchner M., Bayreuther G., Dirnberger F., Schuh D., Back C. H., Zweck J., Reiger E., Bougeard D. Epitaxial Growth of Room-Temperature Ferromagnetic MnAs Segments on GaAs Nanowires via Sequential Crystallization // Nano Letters. 2016. – T. 16. – №. 2. – C. 900–905. – DOI. 10.1021/acs.nanolett.5b03658.

166. Новоторцев В. М., Маренкин С. Ф., Федорченко И. В., Кочура А. В. Физико-химические основы синтеза новых ферромагнетиков из халькопиритов А^{II}В^{IV}С^V₂ // Журнал неорганической химии. 2010. – Т. 55. – №. 11. – С. 1868–1880.

167. He L., Jia Y., Zhang S., Hong X., Jin C., Li S. Pressure-induced superconductivity in the threedimensional topological Dirac semimetal Cd3As2 // npj Quantum Materials. 2016. – T. 1. – №. 1. – C. 1–5. – DOI. 10.1038/npjquantmats.2016.14

168. Mollaev A. Y., Saypulaeva L. A., Arslanov R. K., Gabibov S. F., Marenkin S. F. Electrophysical Properties of ZnAs 2 and CdAs 2 at Hydrostatic Pressure up to 9 GPa // High Pressure Research. 2002. – T. 22. – №. 1. – C. 181–184. – DOI. 10.1080/08957950211335.

169. Arslanov T. R., Kilanski L., López-Moreno S., Mollaev A. Y., Arslanov R. K., Fedorchenko I. V., Chatterji T., Marenkin S. F., Emirov R. M. Changes in the magnetization hysteresis direction and structuredriven magnetoresistance of a chalcopyrite-based magnetic semiconductor // Journal of Physics D: Applied Physics. 2016. – T. 49. – №. 12. – C. – DOI. 125007. 10.1088/0022-3727/49/12/125007

170. Arslanov T. R., Zalibekov U. Z., Kilanski L., Fedorchenko I. V., Chatterji T., Ahuja R. Large pressureinduced magnetoresistance in a hybrid ferromagnet-semiconductor system: Effect of matrix modification on the spin-dependent scattering // Journal of Applied Physics. 2020. – T. 128. – №. 21. – DOI. 10.1063/5.0033676

171. Самохвалов А. А., Евстигнеева С. А., Морченко А. Т., Юданов Н. А., Панина Л. В., Нематов М. Г. Определение малых величин магнитострикции в аморфных микропроводах с произвольным типом магнитной анизотропии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. – Т. 88. – №. 1–1. – С. 62–68. – DOI. 10.1063/5.003367610.26896/1028–6861-2022-88-1-I-62-68

172. Алибеков А. Г., Моллаев А. Ю., Сайпуллаева Л. А., Маренкин С. Ф., Федорченко И. В. Магнитотранспортные явления в гранулированных структурах Cd3As2 + MnAs при высоком давлении // Неорганические материалы. 2016. – Т. 52. – №. 4. – С. 402–405. – DOI. 10.7868/S0002337X16040011

173. Мельникова Н. В., Тебеньков А. В., Суханова Г. В., Бабушкин А. Н., Сайпулаева Л. А., Захвалинский В. С., Габибов С. Ф., Алибеков А. Г., Моллаев А. Ю. Термоэлектрические свойства ферромагнитного полупроводника на основе дираковского полуметалла Cd3As2 при высоком давлении // Физика твердого тела. 2018. – Т. 60. – №. 3. – С. 490–494. – DOI. 10.21883/FTT.2018.03.45550.274

174. Menyuk N., Kafalas J. A., Dwight K., Goodenough J. B. Effects of Pressure on the Magnetic Properties of MnAs // Physical Review. 1969. – T. 177. – №. 2. – C. 942–951. – DOI. 10.1103/PhysRev.177.942.

175. Andresen A. F., Fjellvåg H., Lebech B. Neutron diffraction investigation of MnAs under high pressure // Journal of magnetism and magnetic materials. 1984. – T. 43. – №. 2. – C. 158–160.

176. Mattoso N., Eddrief M., Varalda J., Ouerghi A., Demaille D., Etgens V. H., Garreau Y. Enhancement of critical temperature and phases coexistence mediated by strain in MnAs epilayers grown on Ga As (111) B // Physical Review B. 2004. – T. 70. – №. 11. – C. 115324. – DOI. 10.1103/PhysRevB.70.115324.

177. Kochura A. V., Marenkin S. F., Ril A. I., Zheludkevich A. L., Abakumov P. V., Knjazev A. F., Dobromyslov M. B. Growth and Characterization of Cd3As2+ MnAs Composite. // Journal of Nano-& Electronic Physics. 2015. – T. 7. – №. 4.

178. Liu Y., Tiwari R., Narayan A., Jin Z., Yuan X., Zhang C., Chen F., Li L., Xia Z., Sanvito S., Zhou P., Xiu F. Cr doping induced negative transverse magnetoresistance in C d 3 A s 2 thin films // Physical Review B. 2018. – T. 97. – №. 8. – C. 085303. – DOI. 10.1103/PhysRevB.97.085303.

179. Маренкин С. Ф., Федорченко И. В., Изотов А. Д., Васильев М. Г. Физико-химический анализ систем полупроводник-ферромагнетик как основа синтеза магнитогранулированных структур спинтроники // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2018. – Т. 10. – №. 3. – С. 395–402.

180. Пашкова О. Н., Саныгин В. П., Изотов А. Д. Ферромагнетизм сплавов на основе антимонида индия, легированного переходными металлами // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах. 2018. – С. 324–325.

181. Аминов Т. Г., Шабунина Г. Г., Бушева Е. В., Ефимов Н. Н. Магнитная диаграмма твердых растворов Fe x (Cu 0.5 In 0.5) 1–x Cr 2 S 4 // Неорганические материалы. 2020. – Т. 56. – №. 9. – С. 931–942.

182. Marenkin S. F., Volkov V. V., Oveshnikov L. N., Kozlov V. V. Formation of the α "-phase and study of the solubility of Mn in Cd3As2 // Journal of Alloys and Compounds. 2022. – T. 892. – C. 162082.

183. Mozetič M. [и др.]. Recent developments in surface science and engineering, thin films, nanoscience, biomaterials, plasma science, and vacuum technology // Thin Solid Films. 2018. – Т. 660. – С. 120–160. – DOI. 10.1016/j.tsf.2018.05.046.

184. Chung K. H., Kim S. N., Lim S. H. Magnetic parameters in giant magnetoresistance spin valve and their roles in magnetoresistance sensitivity // Thin Solid Films. 2018. – T. 650. – C. 44–50. – DOI. 10.1016/j.tsf.2018.01.062.

185. Xiao K., Li M., Li M., Dai R., Hou Z., Qiao J. Femtosecond laser ablation of AZ31 magnesium alloy under high repetition frequencies // Applied Surface Science. 2022. – T. 594. – C. 153406. – DOI. 10.1016/j.apsusc.2022.153406.

186. Bakkali H., Dominguez M. Differential conductance of Pd-ZrO2 thin granular films prepared by RF magnetron sputtering // Europhysics Letters. 2013. – T. 104. – №. 1. – C. 17007. – DOI. 10.1209/0295-5075/104/17007.

187. Zhang L., Takahashi Y. K., Perumal A., Hono K. L10-ordered high coercivity (FePt)Ag–C granular thin films for perpendicular recording // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. – T. 322. – №. 18. – C. 2658–2664. – DOI. 10.1016/j.jmmm.2010.04.003.

188. Götzendörfer S., Löbmann P. Influence of single layer thickness on the performance of undoped and Mg-doped CuCrO2 thin films by sol-gel processing // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2011. – T. 57. – №. 2. – C. 157–163. – DOI. 10.1007/s10971-010-2336-0.

189. Rice A. D., Nelson J., Norman A. G., Walker P., Alberi K. High Mobility Cd3As2(112) on GaAs(001) Substrates Grown via Molecular Beam Epitaxy // ACS Applied Electronic Materials. 2022. – T. 4. – №. 2. – C. 729–734. – DOI. 10.1021/acsaelm.1c01126.

190. Goyal M., Galletti L., Salmani-Rezaie S., Schumann T., Kealhofer D. A., Stemmer S. Thickness dependence of the quantum Hall effect in films of the three-dimensional Dirac semimetal Cd3As2 // APL Materials. 2018. – T. 6. – №. 2. – C. 026105. – DOI. 10.1063/1.5016866.

191. Singh Th. B., Sariciftci N. S., Yang H., Yang L., Plochberger B., Sitter H. Correlation of crystalline and structural properties of C60 thin films grown at various temperature with charge carrier mobility // Applied Physics Letters. 2007. – T. 90. – №. 21. – C. 213512. – DOI. 10.1063/1.2743386.

192. Matsuzaki K., Hiramatsu H., Nomura K., Yanagi H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Growth, structure and carrier transport properties of Ga2O3 epitaxial film examined for transparent field-effect transistor // Thin Solid Films. 2006. – T. 496. – №. 1. – C. 37–41. – DOI. 10.1016/j.tsf.2005.08.187.

193. Zhang T., Jiang Y., Song Z., Huang H., He Y., Fang Z., Weng H., Fang C. Catalogue of topological electronic materials // Nature. 2019. – T. 566. – №. 7745. – C. 475–479.

194. Vergniory M. G., Elcoro L., Felser C., Regnault N., Bernevig B. A., Wang Z. A complete catalogue of high-quality topological materials // Nature. 2019. – T. 566. – №. 7745. – C. 480–485.

195. Kulatov E. T., Uspenskii Yu. A., Oveshnikov L. N., Mekhiya A. B., Davydov A. B., Ril'A. I., Marenkin S. F., Aronzon B. A. Electronic, magnetic and magnetotransport properties of Mn-doped Dirac semimetal Cd3As2 // Acta Materialia. 2021. – T. 219. – C. 117249. – DOI. 10.1016/j.actamat.2021.117249.

196. Ганьшина Е. А., Гаршин В. В., Перова Н. Н., Припеченков И. М., Юрасов А. Н., Яшин М. М., Рыльков В. В., Грановский А. Б. МАГНИТООПТИЧЕСКАЯ КЕРР-СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ // ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ. 2023. – Т. 164. – №. 4. – С. 662–672.

197. Semisalova A. S., Orlov A., Smekhova A., Gan'shina E., Perov N., Anwand W., Potzger K., Lähderanta E., Granovsky A. Above Room Temperature Ferromagnetism in Dilute Magnetic Oxide Semiconductors Springer Series in Materials Science / под ред. A. Zhukov, Cham: Springer International Publishing, 2016. – C. 187–219. – DOI. 10.1007/978-3-319-26106-5_5.

198. Akinaga H., Mizuguchi M., Manago T., Gan'shina E., Granovsky A., Rodin I., Vinogradov A., Yurasov A. Enchanced magnetooptical response of magnetic nanoclusters embedded in semiconductor // Journal of magnetism and magnetic materials. 2002. – T. 242. – C. 470–472.

199. Gan'shina E. A., Golik L. L., Kovalev V. I., Kun'kova Z. E., Temiryazeva M. P., Danilov Y. A., Vikhrova O. V., Zvonkov B. N., Rubacheva A. D., Tcherbak P. N. On nature of resonant transversal Kerr effect in InMnAs and GaMnAs layers // Solid State Phenomena. 2011. – T. 168. – C. 35–38.