

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

Аль-Онаизан Мохаммад Хассан Али

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИРАКОВСКОГО ПОЛУМЕТАЛЛА
 Cd_3As_2 И ФЕРРОМАГНЕТИКА $MnAs$**

Специальность 2.2.3

Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники

Автореферат

Диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

**Научный руководитель:
проф., д. х.-н. Маренкин Сергей
Федорович**

Москва – 2024

Актуальность работы

В настоящее время активно развивается одно из направлений электроники — это спинтроника, которая характеризуется способностью обеспечивать более быструю обработку информации при одновременном снижении энергопотребления. Устройства спинтроники широко нашли применение в компьютерной технике, например, 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 Cd_3As_2 с $MnAs$. Выбор Cd_3As_2 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/см^3 в магнитном поле насыщения 1 кЭ. Получение тонких композиционных пленок проводили методом вакуумно-термического напыления. Выбор метода определял конгруэнтный характер испарения Cd_3As_2 согласно реакции:



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

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

Цель работы

Разработка технологии тонких композитных пленок системы Cd_3As_2 - $MnAs$. 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 Cd_3As_2 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 композитов.

2. Проанализировать физико-химические, электрические и магнитные свойства Cd_3As_2 , $MnAs$ 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 Cd_3As_2 - $MnAs$ 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 Cd_3As_2 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.

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 Cd_3As_2 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 Cd_3As_2 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 полях 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 Mn, 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 Cd_3As_2 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 - Cd_3As_2 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 Cd_3As_2 с $MnAs$.

Личный вклад автора

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.

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

Основное содержание работы

Во введении показано, что в настоящее время активно развивается одно из направлений электроники — спинтроники, которая характеризуется 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, 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 трудоемок. Альтернативой многослойным являются гранулированные структуры, для них также имеют место эффекты ГМС и ТМС. Гранулированные структуры представляют собой однослойную плёнку с гранулами ферромагнетика и немагнитной матрицы. Гранулированные структуры могут быть получены более распространёнными и менее трудоемкими методами, например, лазерной абляцией, магнетронным распылением и вакуумно-термическим напылением. Показаны цели и задачи исследуемой проблемы, представлены цель и задачи работы, представлена её научная новизна и практическая значимость. Это определяло актуальность выбранной темы, цели и задачи настоящего исследования.

В главе 1 приведены физико-химические свойства Дираковского полуметалла Cd_3As_2 и ферромагнетика MnAs . Анализ свойств этих соединений позволил обосновать выбор их в качестве компонентов гранулированной структуры. Высокая подвижность и значительная величина свободного пробега носителей заряда, в сочетании со значительными спин-когерентными диффузионными длинами и эффективными скоростями преобразования заряда, определили выбор Cd_3As_2 в качестве матрицы гранулированной структуры. MnAs , который является магнитомягким ферромагнетиком с температурой Кюри 318 К и величиной магнитного насыщения 400 эму/см^3 в магнитном поле 1 кЭ, был выбран также как компонент гранулированной структуры. Анализ фазовых равновесий в

системе $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{-MnAs}$ показал, что для синтеза для прекурсоров в данной системе оптимальным является вакуумно-ампульный метод. Конгруэнтный характер испарения позволяет использовать для получения тонких композитных пленок Cd_3As_2 с MnAs метод вакуумно-термического напыления.

В главе 2 представлены методология и методы исследования. Данная работа имеет материаловедческое направление, при её выполнении были использованы: вакуумно-ампульный метод синтеза сплавов Cd_3As_2 с MnAs ; метод вакуумно-термического напыления композитных тонких пленок. Для идентификации и изучения свойств использовался комплекс методов физико-химического анализа, включая микроструктурный анализ; рентгеноструктурный анализ; методики измерения электрических и магнитных свойств; дифференциально-термический анализ; методики измерения магнитооптических измерений и квазигидростатического давления от 15 до 50 ГПа. Для экспрессного изучения магнитных свойств была разработана методика и сконструирована установка, основанная на изменении индукции при помещении ферромагнетика в магнитное поле соленоида. Этот метод включал мониторинг изменений магнитной индукции в зависимости от температуры с целью обнаружения изменений магнитного потока и позволял определить изменения магнитной индукции в зависимости от магнитной восприимчивости ферромагнитного сердечника внутри катушки, что позволяет определить 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 измерительная установка, схема которой представлена на рис. 1

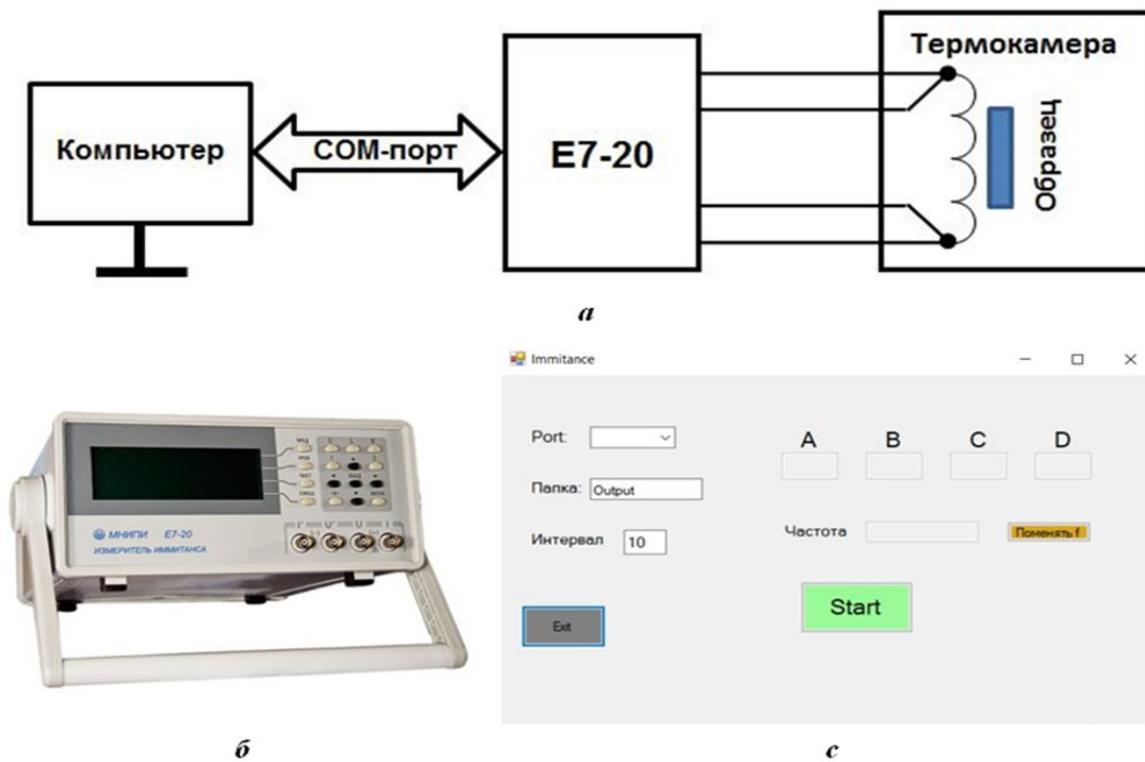


Рис.1 – Схема установки для измерения температурной зависимости изменения индуктивности при воздействии с ферромагнетиком. а) блок-схема, б) измеритель импеданса, с) интерфейс приложения

Глава 3 посвящена синтезу и электромагнитным свойствам сплавов Дираковского полуметалла Cd_3As_2 и магнито-мягкого ферромагнетика $MnAs$, как прекурсоров при получении тонких композитных пленок. Согласно данным исследований системы Cd_3As_2 – $MnAs$, она относится к системам эвтектического типа с малой взаимной растворимостью компонентов. На основе этих данных синтез проводили вакуумно-ампульным методом, используя высокочистые реактивы. Арсенид кадмия и арсенид марганца содержат легколетучий компонент As. Для исключения переноса As из зоны реакции в процессе синтеза, градиент температуры по длине ампулы не превышал ± 1 °C. Масса образцов составляла 20 г. Навески ингредиентов приготавливали с точностью $\pm 1 \times 10^{-4}$ г. Были приготовлены составы с соотношением $Cd_3As_2:MnAs$ – 30:70, 50:50, 60:40, 70:30, 75:25 и 80:20 мол.%. Температурно-временной режим синтеза представлен на рис.2.

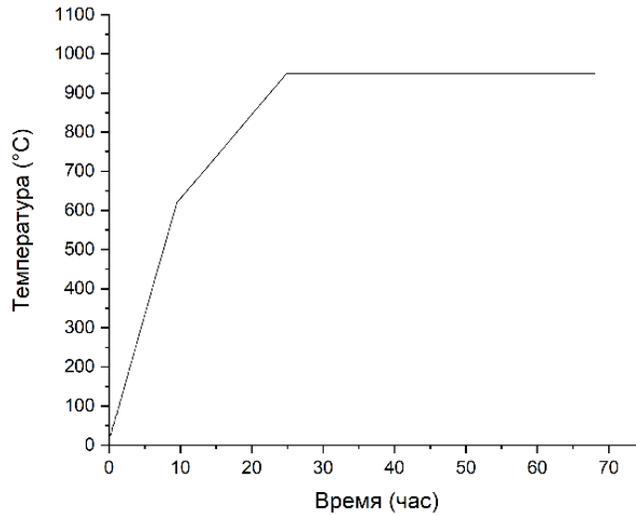


Рис .2 – Температурно-временной режим синтеза сплавов Cd_3As_2 с $MnAs$

Кристаллизацию сплавов проводили как в условиях выключенной печи со средней скоростью охлаждения $0,5\text{ }^{\circ}C \times c^{-1}$, так и в режиме закалки со скоростью охлаждения $\sim 100\text{ }^{\circ}C \times c^{-1}$. Увеличение скорости кристаллизации приводило к уменьшению размеров кристаллитов $MnAs$ (рис. 3а, б). Синтезированные образцы представляли собой слитки с низкой пористостью, согласно данным РФА они состояли из фаз α'' - Cd_3As_2 и $MnAs$.

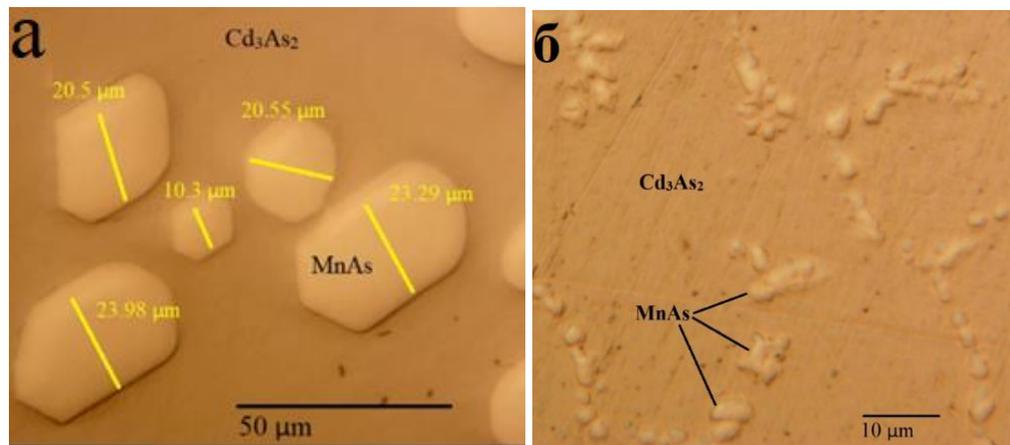


Рис.3 – Изображение кристаллитов в сплаве $Cd_3As_2:MnAs$ с содержанием 75:25 мол.%. при скоростях охлаждения (а) $0,5\text{ }^{\circ}C \times c^{-1}$ и (б) $\sim 100\text{ }^{\circ}C \times c^{-1}$

На рис. 4 представлены РФА составы Cd_3As_2 - $MnAs$ для незакаленных образцов (а) и закаленных образцов (б) в соотношениях 50:50, 60:40, 75:25 и 80:20. Анализ размеров

кристаллов с использованием формулы Дебая-Шеррера выявил наличие нанокристаллитов с размерами ~ 100 нм.

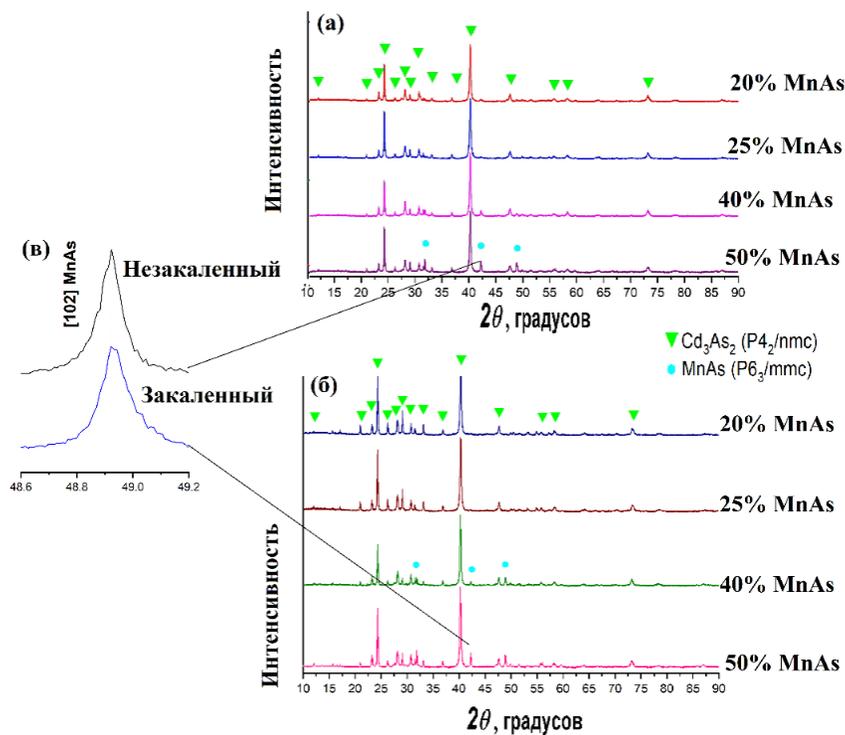


Рис. 4 – Рентгенограммы состава Cd₃As₂-MnAs для (а) незакаленных и (б) закаленных образцов. (в) Уширение пика [102] MnAs свидетельствует об уменьшении размера кристаллитов MnAs

На рис. 5 (а,б) показаны изображения СЭМ закаленного сплава состава Cd₃As₂:MnAs 60:40.

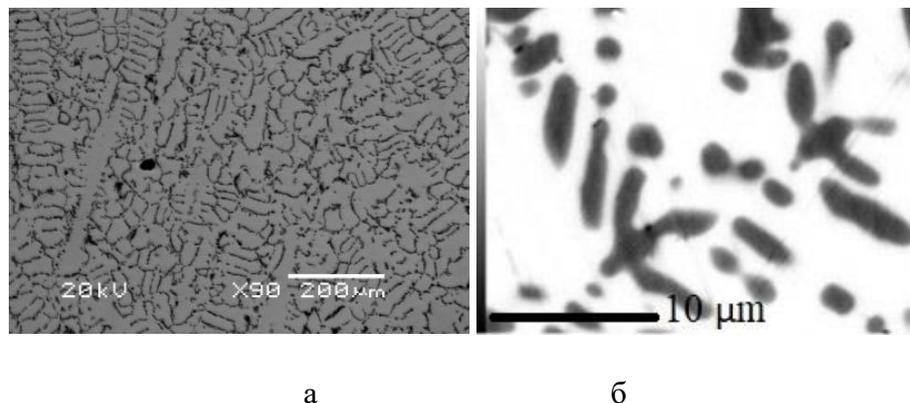


Рис. 5 – Данные СЭМ закаленного сплава состава Cd₃As₂:MnAs 60:40 мол.%

Температурная зависимость удельного сопротивления в сплавах Cd_3As_2 с MnAs (рис. 6а,б) указывает на металлический характер проводимости и на влияние размеров кристаллитов на электропроводность. Незакаленные образцы с большим размером кристаллитов обладают более высокой проводимостью, что объясняется уменьшением в них рассеяния электронов ввиду меньшей границы раздела фаз. Уменьшение содержания MnAs как для закаленных, так и для незакаленных образцов увеличивало электропроводность сплавов. Это объясняется более высокой проводимостью арсенида кадмия.

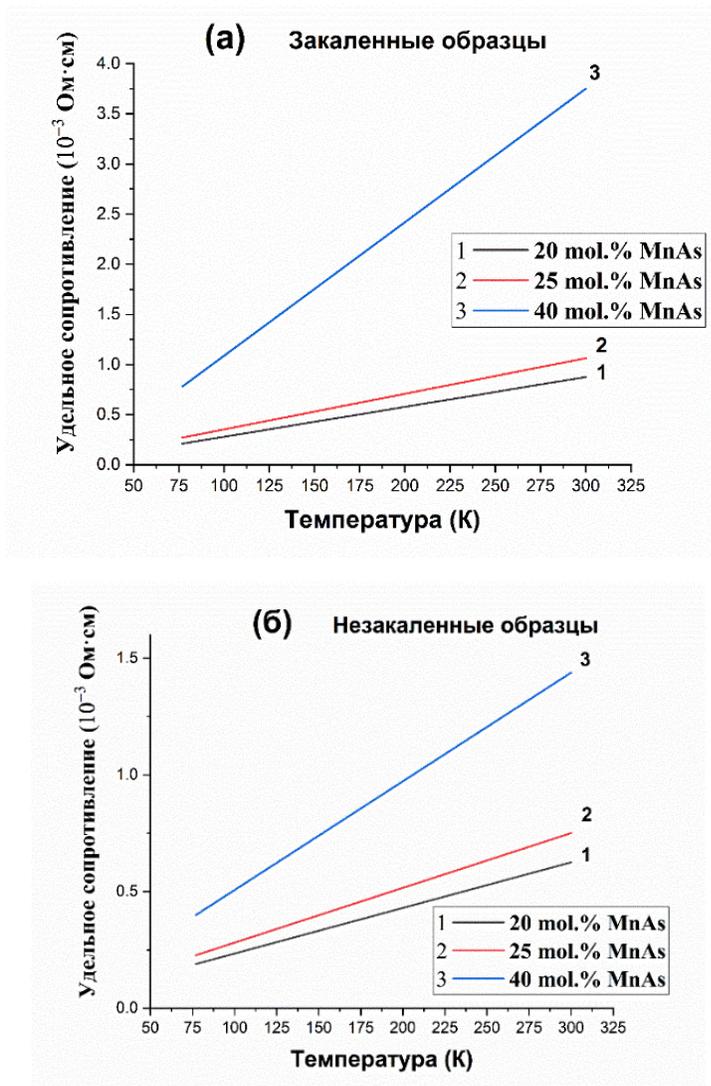


Рис. 6 – Температурная зависимость удельного сопротивления (77–300 К) закалённых (а) и незакалённый (б) сплавов составов $\text{Cd}_3\text{As}_2:\text{MnAs}$ 60:40, 75:25, 80:20 мол.%.

На сплавах в зависимости от составов и размеров кристаллитов была измерена удельная намагниченность при 300 К (рис. 7а,б) в магнитных полях от 0 до 12 кЭ. С ростом

содержания MnAs величина намагниченности возрастала и в закаленных, и незакаленных образцах. При этом незакаленные сплавы демонстрируют более высокие значения удельной намагниченности (M_s), что объясняется тем, что кристаллиты магнитной фазы большего размера обладают большими магнитными моментами.

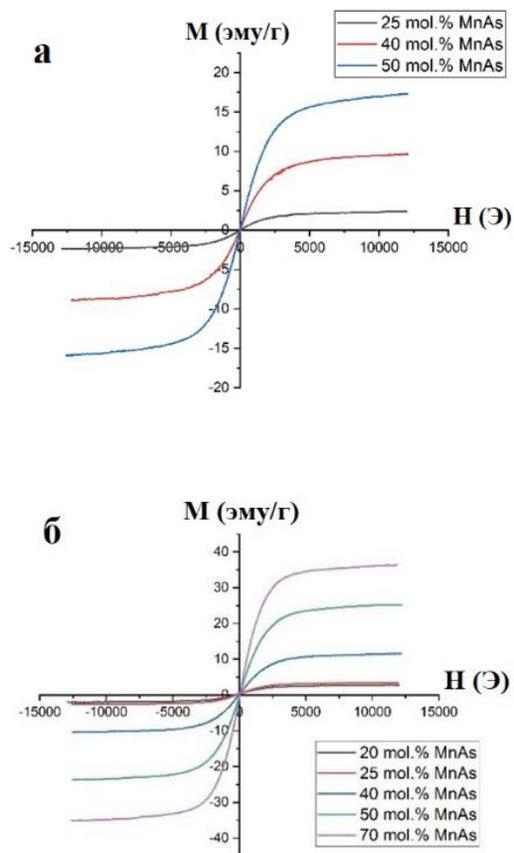


Рис. 7 – Зависимость удельной намагниченности от магнитного поля при 300 К для составов $Cd_3As_2:MnAs$ 30:70, 50:50, 60:40, 75:25, 80:20 мол.% закаленных (а) и незакаленных (б) сплавов

На рис. 8 представлены результаты изменения индуктивности при введении в индуктор закалённых и незакалённых сплавов Cd_3As_2 с MnAs. Из этих измерений видно, что температура Кюри в незакалённых сплавах практически соответствует чистому MnAs и падает в закаленных образцах, что объясняется ростом кинетики с уменьшением размеров кристаллитов. Для сплава состава 80 мол.% Cd_3As_2 и 20 мол.% MnAs в интервале температур 4-350 К и диапазоне магнитных полей 0-6 Тл были измерены электромагнитные свойства для сплава 80 мол.% Cd_3As_2 и 20 мол.% MnAs. На рис. 9 (а, б) представлены температурная

зависимость магнитной восприимчивости и изменение намагниченности от магнитного поля при 300 К.

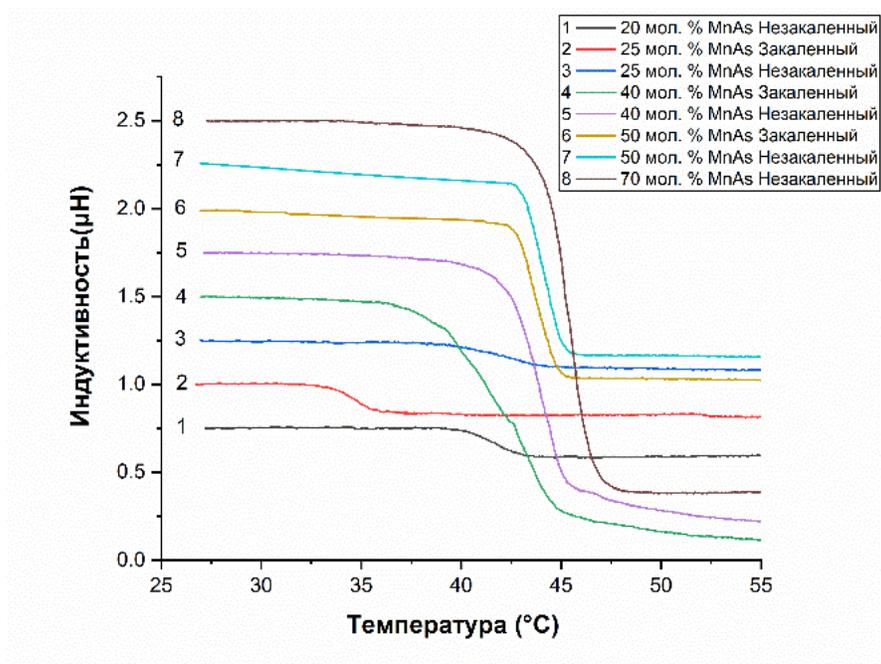


Рис. 8 – Зависимость индуктивности катушки с композитом $Cd_3As_2:MnAs$ в качестве сердечника от температуры

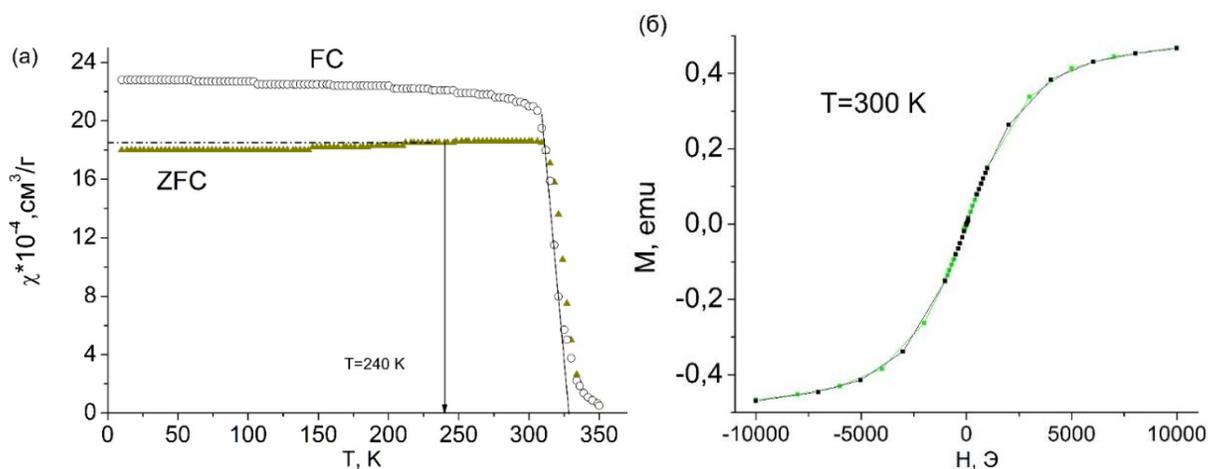


Рис. 9 (а) – Температурная зависимость магнитной восприимчивости в магнитном поле 100 Э (FC) и без магнитного поля (ZFC); (б) – Изменение намагниченности от магнитного поля.

Температурные зависимости сопротивления и магнетосопротивления в различных магнитных полях представлены на рис. 10 (а, б).

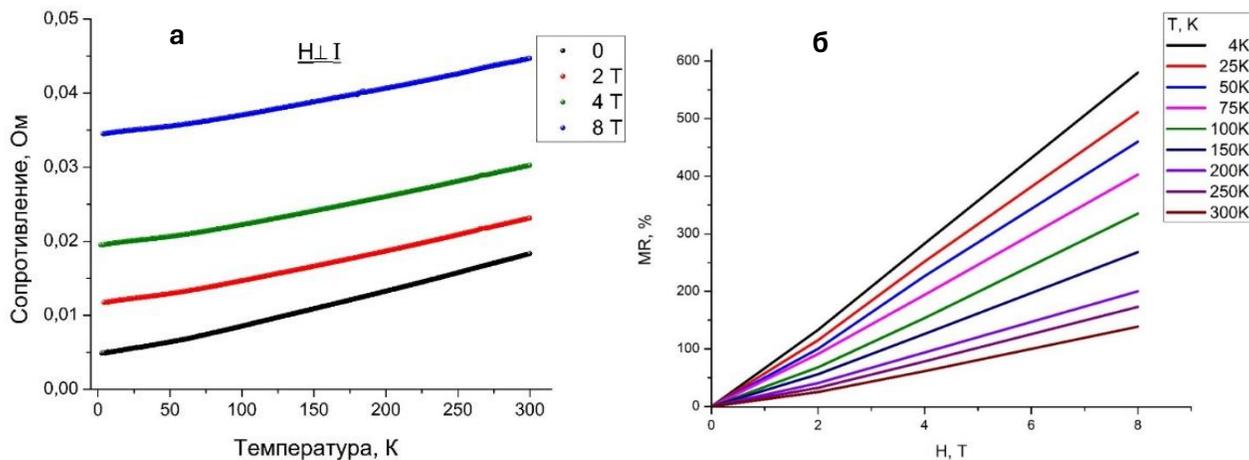


Рис. 10 – Температурная зависимость сопротивления (а) и магнетосопротивления (б) композитов 80 мол.% Cd_3As_2 и 20 мол.% $MnAs$ в магнитных полях от 0 до 8 Тл и температурах 4 от до 300 К

Из рисунка 10 следует, что сплав обладает металлическим типом проводимости и положительным магнетосопротивлением. При этом величина магнетосопротивления достигала 600%.

Результаты исследования композитов Cd_3As_2 с $MnAs$, полученных при различных скоростях кристаллизации показали, что сплавы полученные закалкой, из малых размеров кристаллитов более однородны и предпочтительны в качестве прекурсоров для получения пленок.

Глава 4 посвящена синтезу и исследованию электромагнитных свойств тонких пленок Cd_3As_2 с $MnAs$. 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 прекурсоров (табл.1) трех составов $Cd_3As_2:MnAs$ (А) 60:40, (В) 50:50 и (С) 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.1 представлены технические характеристики процесса синтеза и состав пленок. Данные состава получены с помощью СЭМ с приставкой ЭДС. Подписи к табл.1 (А,В,С- составы прекурсоров $Cd_3As_2:MnAs$ (А) 60:40, (В) 50:50 и (С) 30:70 мол.%; № партий пленок; S, см² площадь пленки; L, см расстояние между испарителем и подложкой; №8- пленка при температуре подложки 427 К. Средняя скорость роста пленки составляла $3,3$ нм \times с⁻¹, что давало толщину около 100 нм.

Табл.1 – Технические характеристики процесса синтеза и состав пленок

Прекурсор	№ пл.	Тип подложки	S 10 ⁻¹ см ²	L,с м	Mn ат. %	As ат. %	Cd ат. %	Масса пленки 10 ⁻⁶ г	Масса MnAs 10 ⁻⁶ г
А	1	Кремний и ситалл	5 ; 2,5	5	5,8	45,8	48,4	31 ; 155	2,5 ; 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
С	6	Кремний	5 ; 2,5	5	16,4	53,5	30,1	31 ; 15,5	8 ; 4
	7	Ситалл	5 ; 2,5	5	16,4	53,5	30,1	31 ; 15,5	8 ; 4
	8*	Кремний и ситалл	5 ; 2,5	5	16,3	53,5	30,2	31 ; 15,5	8 ; 4
	9	Кремний и ситалл	5	4	19,7	53,7	26,6	31	9,8
	10	Ситалл	5	4	21,1	53,3	25,6	31	10,4

Рисунок 11(а) показывает, что пленки были сплошными, в них отсутствовали поры, трещины и другие визуально видимые дефекты. На рисунке 11(б) видна тонкая структура пленок, состоящая из кристаллитов с размерами менее 100 нм.

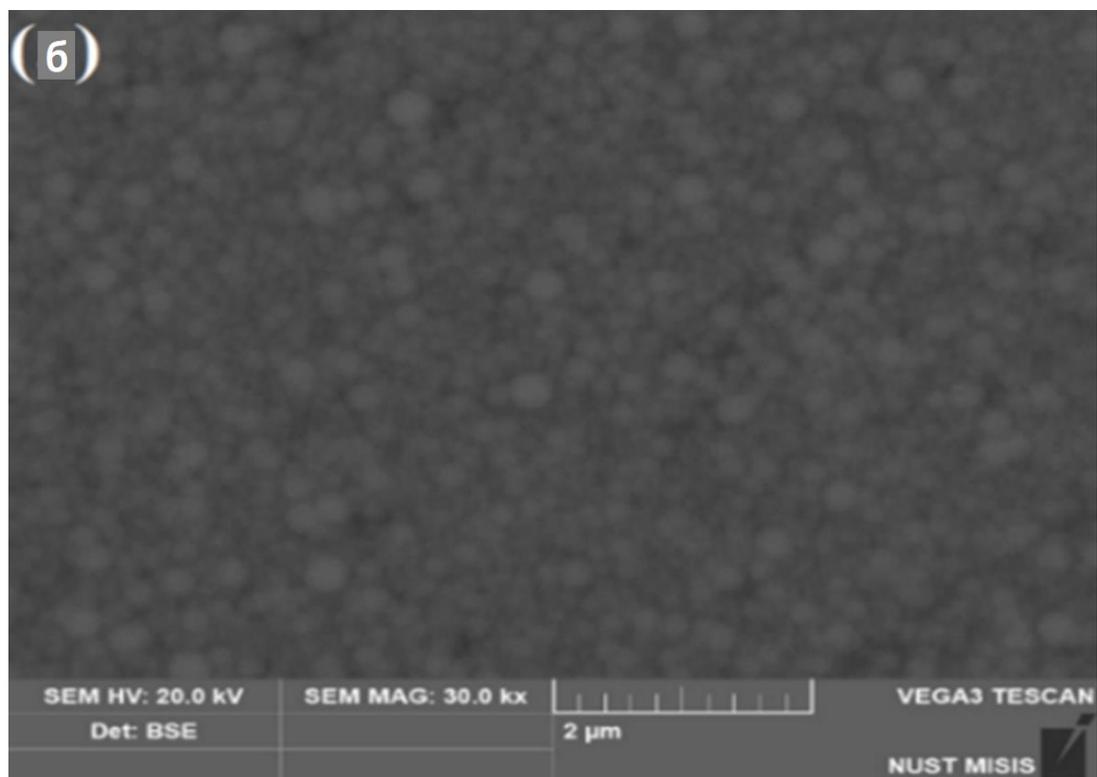
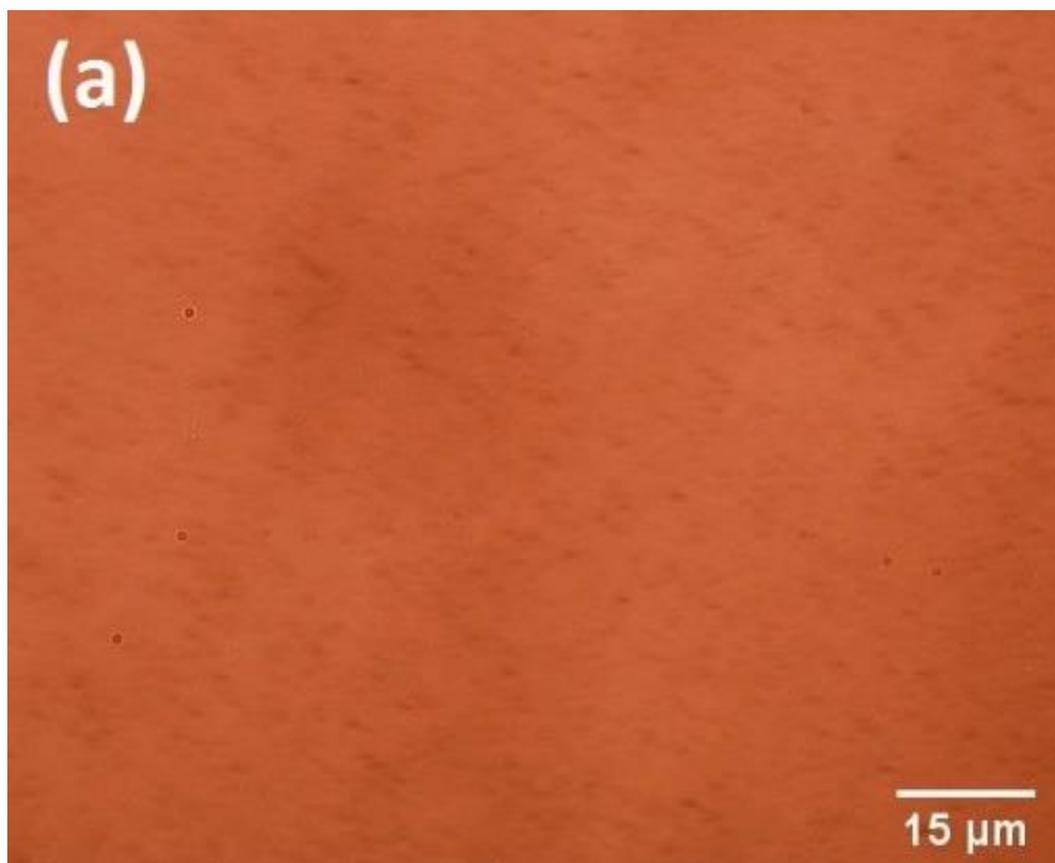


Рис. 11 – Оптическое (а) и СЭМ (б) изображения микроструктуры пленки № 3

Рентгенограммы на рис.12 (а, б) показали наличие в пленках фазы α'' - Cd_3As_2 . Фаза MnAs фиксировалась только на пленке №7 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 Cd_3As_2 .

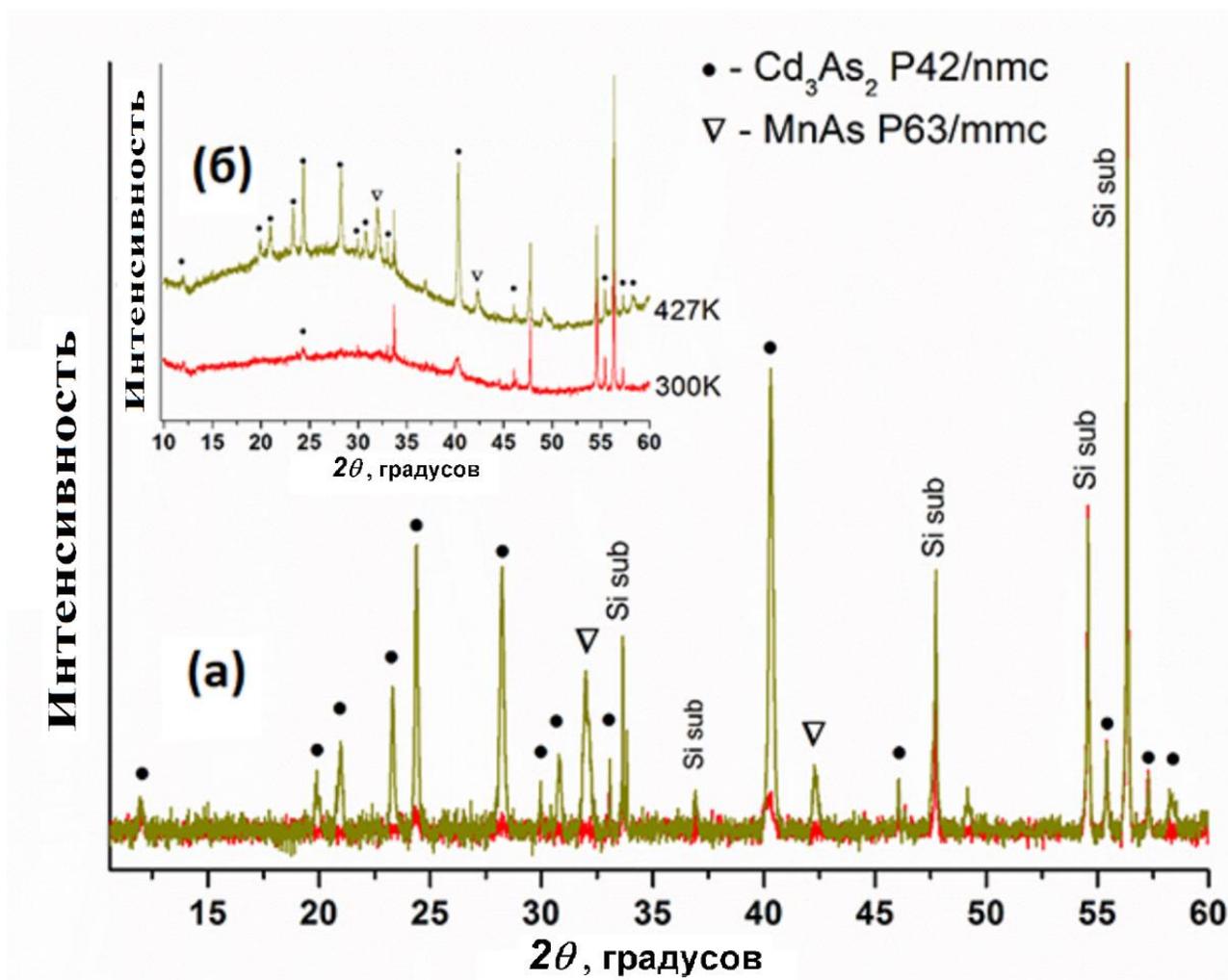
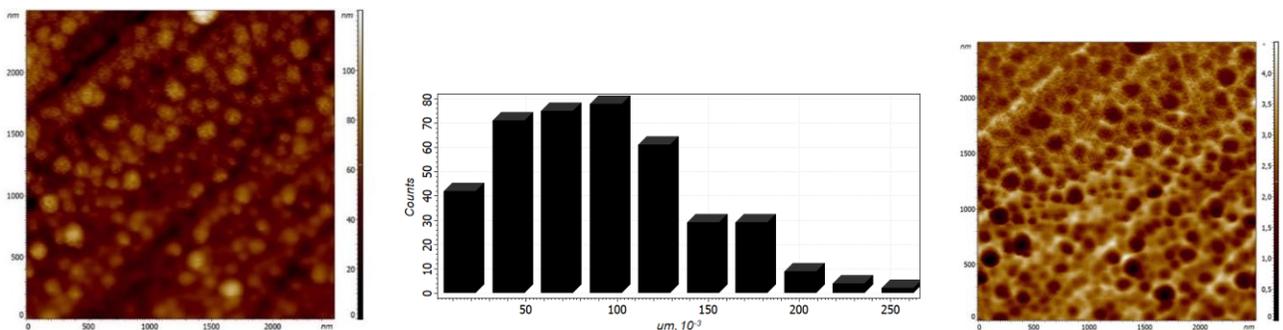
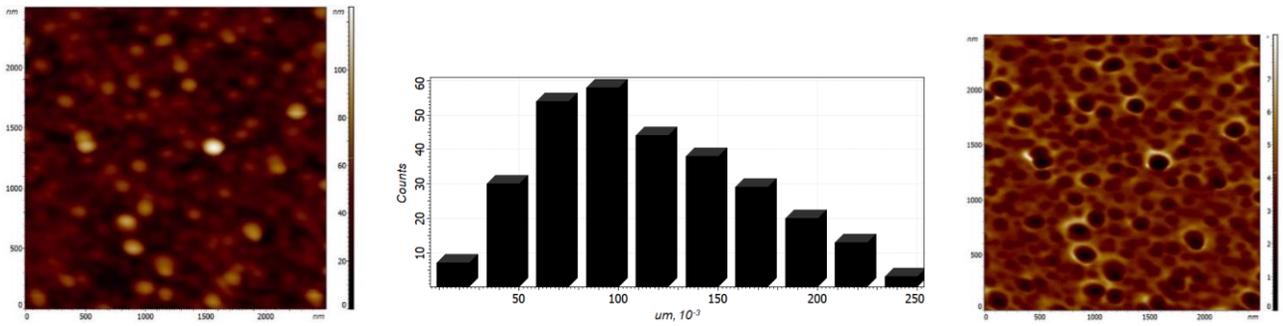


Рис. 12 –Рентгенограмма пленок № 6 (красный цвет) и №7 (желтый цвет): а — с фоном; б) после вычета фона

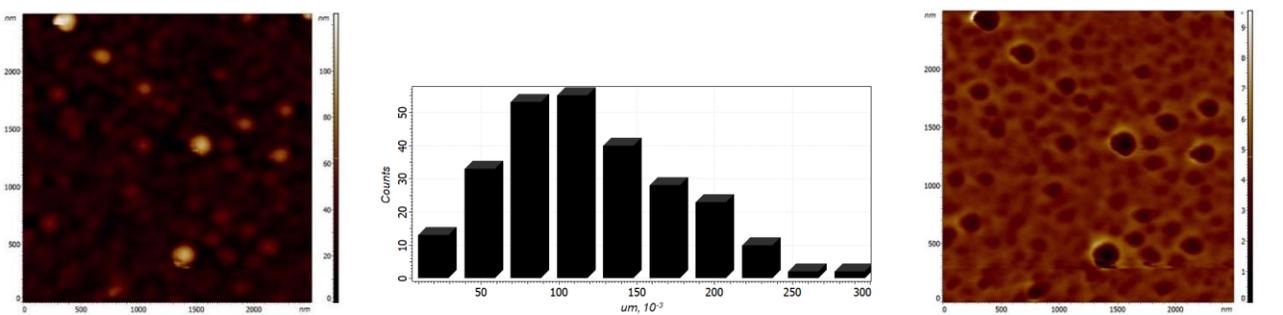
Данные атомная и магнитно-силовая микроскопия (АСМ и МСМ), представлены на рис 13 (а, б, в) представлены для трех пленок № 6 (а), 3 (б) и 1 (в), соответственно, с различным содержанием MnAs . С увеличением доли MnAs в пленках увеличивалась количество магнитной фазы (более светлые области на рис.13).



(a)



(б)



(в)

Рис. 13 – Результаты АСМ, гистограмма площади частиц пленки и МСМ трех пленок а) № 6, б) № 3, в) №1

Наличие ферромагнетизма пленок подтвердила магнитооптическая спектроскопия Керра, которая оказалась, в данном случае, более чувствительным методом чем СКВИД, при изучении магнитной микроструктуры. Это объясняется малым количеством магнитной фазы $\sim 10^{-6}$ г, что оказалось ниже чувствительности СКВИД. На рис. 14 показаны результаты измерений ТКЕ для пленок № 3,4,5,6,7 при магнитном поле 3.0 кЭ. В пленках № 1 и 2 с меньшим содержанием MnAs наличие ферромагнетизма не обнаружено.

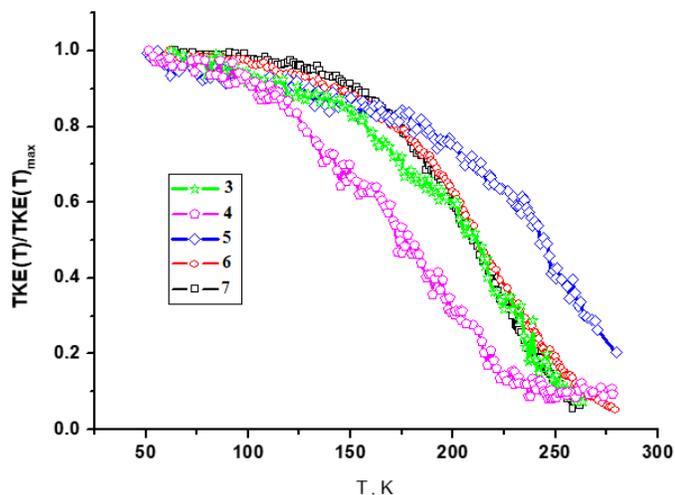


Рис. 14 – Температурные зависимости параметра ТКЕ в поле 3,0 кЭ по отношению к ТКЕ при 50 К для пленок № 3,4,5,6,7

На рисунке 15 представлены температурные зависимости удельного сопротивления пленок № 1,2,4,5,7,10 с различным содержанием фазы MnAs. Как для композитных сплавов в пленок имеет место металлический характер проводимости. Увеличение сопротивление при уменьшении содержания Cd_3As_2 связано с более высокой проводимостью этой фазы.

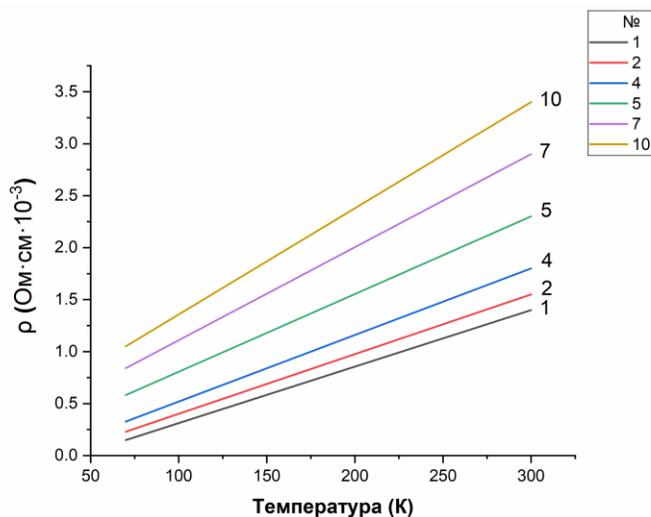
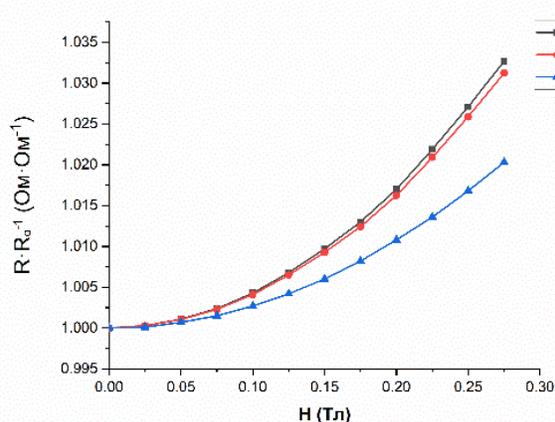


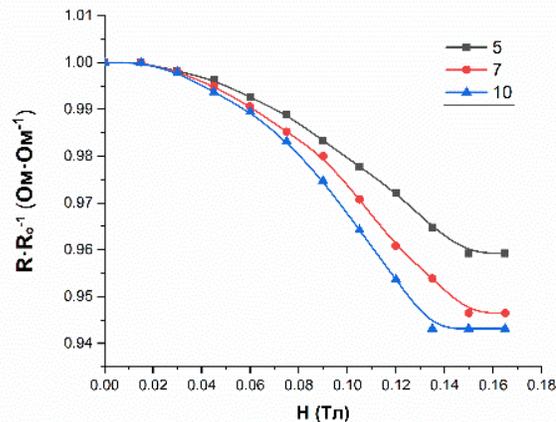
Рис. 15 – Температурная зависимость удельного сопротивления пленок № 1, 2, 4, 5, 7, 10

Данные по магнетосопротивлению плёнок представлены на рис.16(а, б). Зависимость магнетосопротивление от состава имело сложный характер. При малом содержании MnAs в пленках №1, 2, 4 (рис 16а) оно было положительно и определялось силой Лоренца. С увеличением

содержания MnAs в пленках № 5, 7, 10 (рис.16б) магнетосопротивление становилось отрицательным и появлялось магнитное поле насыщения, что свидетельствовало о возникновении спиновой поляризации, величина которой возрастала с ростом содержания магнитной фазы.



(а)



(б)

Рис. 16 – Магнетосопротивление композитных пленок от внешнего магнитного поля для пленок № 1, 2, 4 (а) и 5, 7, 10 (б)

Во второй части главы 4 было исследовано влияние структуры пленок на их электромагнитные свойства. С этой целью методом вакуумного термического напыления были синтезированы пленки при температурах подложки 300 и 412 К из прекурсора 30 мол.% Cd₃As₂ и 70 мол.% MnAs. Рентгенограммы этих пленок представлены на рис. 12(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, показала для Cd₃As₂ и MnAs 44,0 нм и 26,6 нм,

соответственно. Для пленки, полученной при 300 К, размер кристаллитов Cd_3As_2 был меньше и составлял 20,9 нм.

Данные СЭМ и ЭДС подтверждают результаты, полученные с помощью РФА. На рис. 17 (а, б) показаны СЭМ картины пленок при 300 К (а) и 427 К (б), а также их элементный анализ (рис.18а,б). 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 (табл. 1). Более равномерное распределение элементов было получено в пленке при 300 К. Меньшее содержание Mn в пленке при 427 К, по-видимому, связано с меньшим градиентом температуры между испарителем и подложкой, что определяло более низкую плотность потока пара марганца и приводило к меньшему его содержанию в пленке. Результаты АСМ и МСМ дополняли РФА и СЭМ.

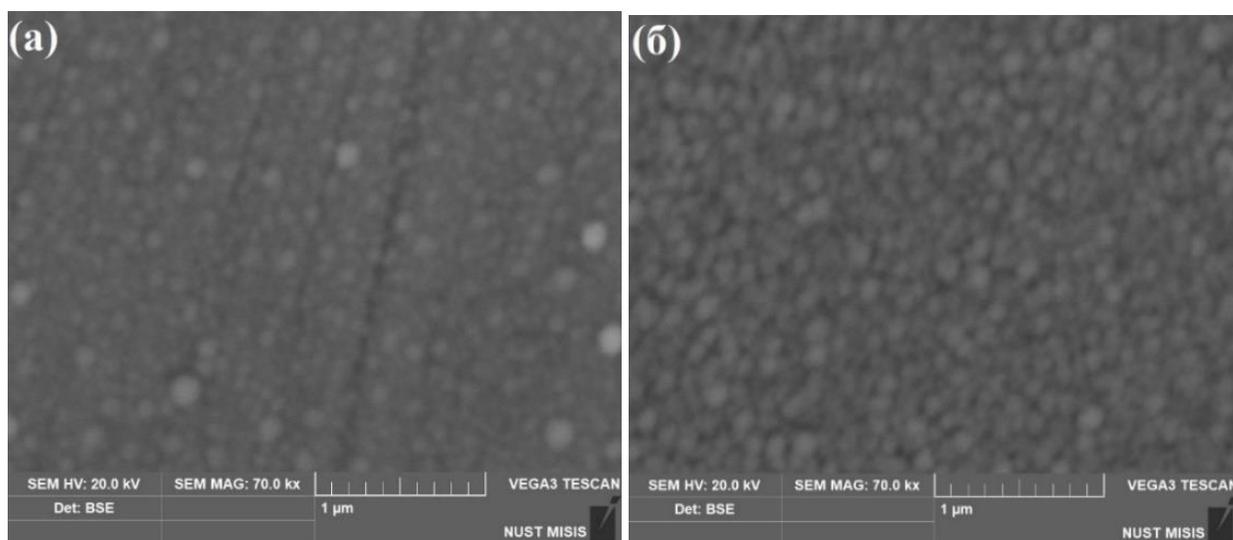


Рис. 17 – СЭМ -изображения для пленок: а) № 9, 300К и б) № 8*, 427К

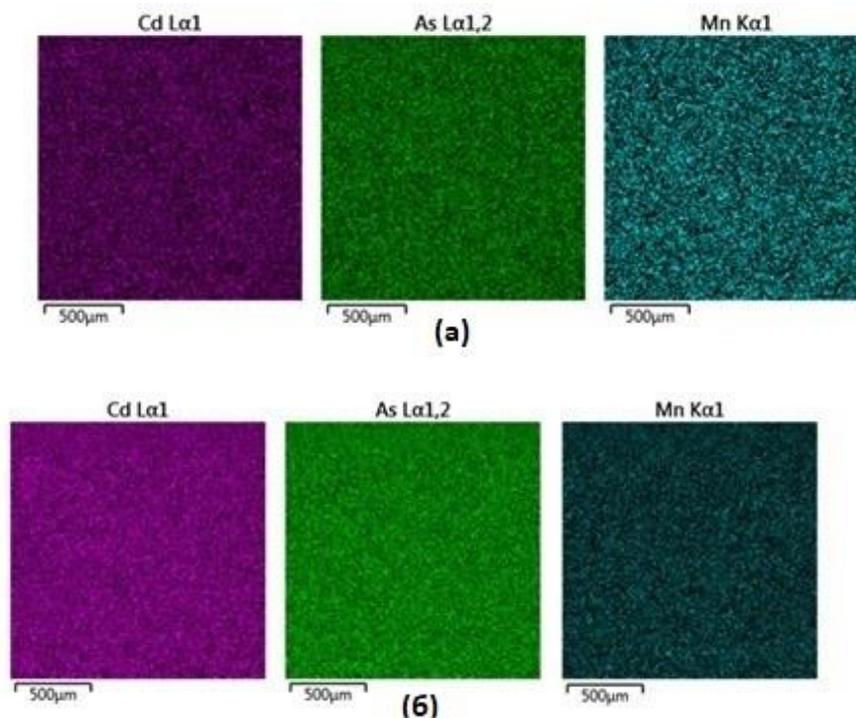


Рис. 18– Композиционные карты (СЭМ) для пленок: а) № 9 300К, б) № 8*427К

На рис. 19 показаны АСМ и МСМ для полученных пленок. АСМ (а, б) показывает более гранулярную структуру для тонкой пленки, полученной при температуре подложки 427 К. Гистограмма (в, г) иллюстрирует предполагаемую разницу в размерах частиц в тонких композитных пленках. Из графиков видно, что размер частиц увеличивается при обработке тонких пленок при температуре подложки 427 К. О наличии ферромагнитной фазы $MnAs$ в пленках свидетельствуют изображения МСМ рис. 19 (д, е), на которых отчетливо видны темные включения, относящиеся к магнитной фазе.

Данные результаты подтверждают сделанный ранее вывод об увеличении размера кристаллитов и падении однородности их распределения с ростом температуры подложки.

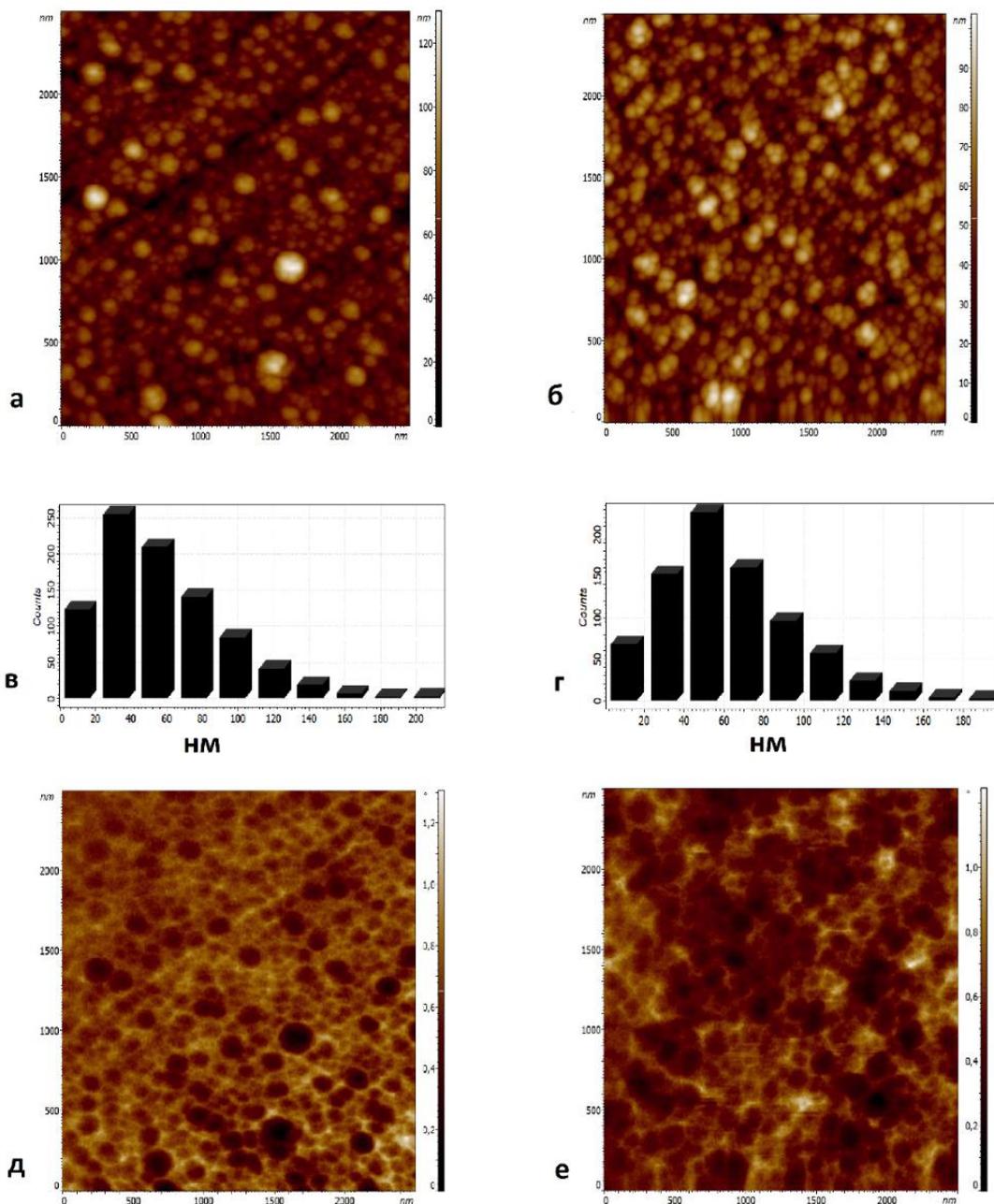


Рис. 19 – (а) АСМ на пленках № 9, снятая при 300 К; (б) АСМ в пленках № 8*, при температуре 427 К, (в) гистограмма распределения по размерам частиц пленки при 300К; (г) распределения по размерам площади частиц пленки при 427К; (д) МСМ-изображение пленки при разрешении 300К; (е) МСМ-изображение пленки с разрешением 427К

Измерения электросопротивления (рис. 20) показали металлический тип проводимости пленок. Пленки, полученные при 300 К, имели более высокое электросопротивление по сравнению с пленками, полученными при 427 К, что было связано

с более высоким содержанием аморфной фазы и размером границы раздела фаз, что происходило при уменьшении размера кристаллитов.

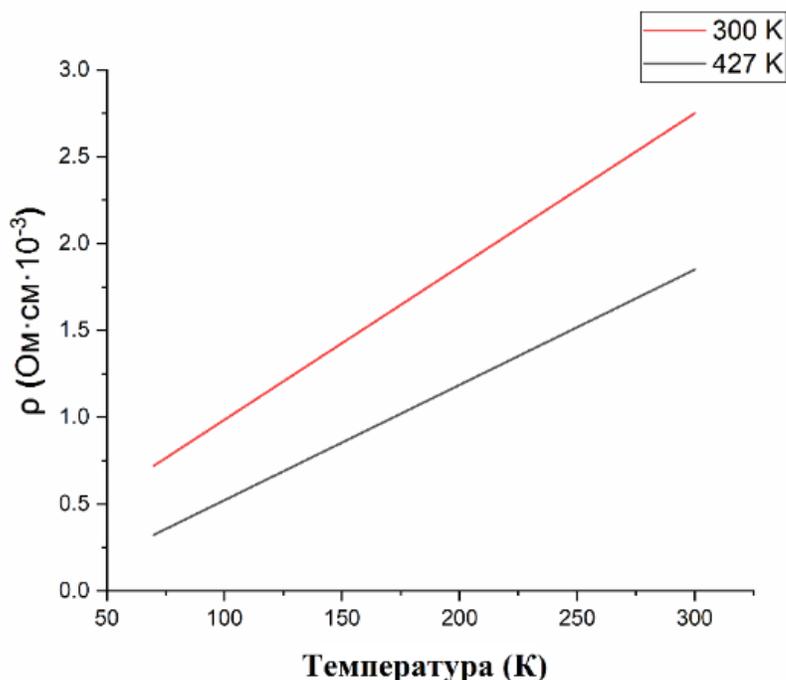


Рис. 20 – Температурная зависимость удельного электросопротивления для плёнки №9 (300 К) и №8* (427 К) при отсутствии магнитного поля

На рис. 21 представлена зависимость магнетосопротивления (R/R_0) от магнитного поля (H) для пленок, полученных при 300 и 427 К, где R и R_0 представляют собой сопротивление при приложенном магнитном поле и нулевом магнитном поле, соответственно. Величина магнетосопротивления достигала 5,35 % при комнатной температуре в магнитном поле насыщения 0,14 Тл. Отрицательное магнетосопротивление и характер изменения электрического сопротивления под действием магнитного поля свидетельствовали о наличии спиновой поляризации в пленках. 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.

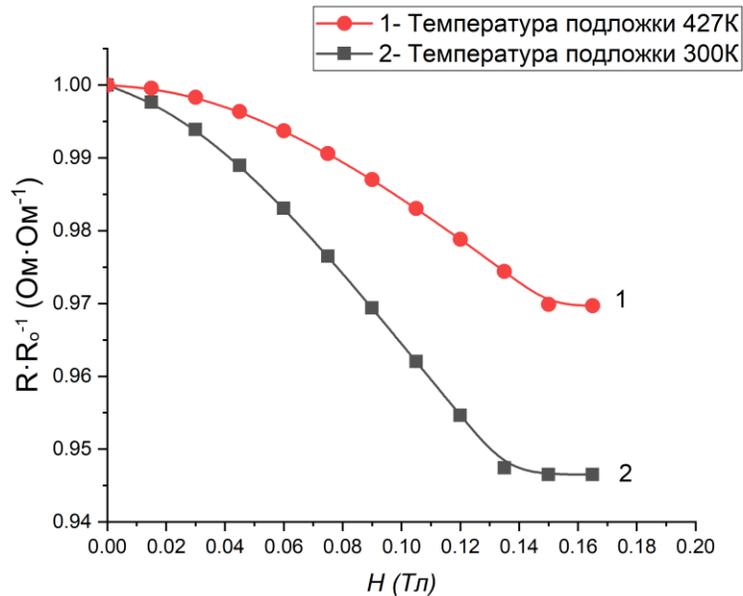


Рис. 21 – Зависимость магнетосопротивления пленок от внешнего магнитного поля для №9 (300 K) и №8* (427 K)

Линейный характер изменения электрического сопротивления с температурой и магнитным полем может представлять интерес при использовании пленок в качестве датчиков температуры и магнитного поля.

Основные результаты и выводы

1. На основе комплексных исследований состава, структуры и свойств оптимизированы технологические условия получения композиционных сплавов системы Cd_3As_2-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 магнитное 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 Cd_3As_2 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 Cd_3As_2 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 Mn до 9,9 ат.% магнетосопротивление было положительным и определялось силой Лоренца. С ростом содержания ферромагнитной фазы с 12,9 ат.% магнетосопротивление становилось отрицательным и появлялось магнитное поле насыщения, что свидетельствовало о возникновении спиной поляризации, которая увеличивалась с ростом MnAs .

5. В композитных пленках состава 21.1 ат.% Mn 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 $\sim 5 \times 10^{-5}$ А/Гс при использовании батарейки 1,5 В.

Результаты диссертационной работы опубликованы в следующих работах:

1. **М.Н. 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 Cd_3As_2 and MnAs // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2023, vol 87, Suppl 1. p. S122–S132. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1062873823704506> (WoS, Scopus, BAK)
2. L.A. Saipulaeva, A.I. Ril', A.M. Aliev, A.M. Gajiev, **М.Н. Al-Onaizan**, S.F. Marenkin. Electrical and Magnetic Properties of an 80 mol % α'' - $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ + 20 mol % MnAs Composite // Inorganic Materials, 2022, vol 58, No 12, p. 1242–1248. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168522120111> (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 Cd_3As_2 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 Керр-спектроскопия композитов $(\text{Cd}_3\text{As}_2)_{100-X}(\text{MnAs})_X$ // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия. 2024, Т 79, № 1, С. 241056–6. DOI: <https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.79.2410506> (WoS, Scopus, ВАК)
5. Беляева С.О., Риль А.И., **Аль-Онаизан М.**, Маренкин С.Ф. Изучение массопереноса при выращивании монокристаллов Cd_3As_2 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 Cd_3As_2 с MnAs // Международная конференция, посвященная 300-летию Российской академии наук, Махачкала 10–15 сентября 2023 г.

Список цитированной литературы.

1. Кожитов Л. В., Чиченев Н. А., Демин В. А. и др. Технологическое вакуумное оборудование . М.: МГИУ. 2010. – 444 с.
2. Кожитов Л. В., Косушкин В. Г., Крапухин В. В. и Пархоменко Ю. Н. Технология материалов микро- и нанoeлектроники. М.: МИСИС. 2007. – 544 с.
3. 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. – Т. 54. – №. 11. – С. 1093–1098. – DOI. 10.1134/S0020168518110110.
4. Маренкин С. Ф., Трухан В. М., Фосфиды, арсениды цинка и кадмия. Минск: Вараксин А. Н. 2010. – 224 с.
5. Летюк Л.М., Костишин В. Г., Гончар А. В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСИС. 2005. – 352 с.