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

Джалолиддинзода Мухаммадюсуф

СИНТЕЗ НАНОГРАНУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУР В СИСТЕМАХ ПОЛУПРОВОДНИК GaSb - ФЕРРОМАГНЕТИКИ MnSb и GaMn

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

Магниточувствительные материалы широко используются для создания большого количества устройств, начиная от магнитной памяти, средств связи, информатики, сенсоров различного типа и др. [1-3] Теоретическим обоснованием создания магниточувствительных материалов являются следующие эффекты: воздействие внешнего магнитного поля на орбитальные магнитные моменты электронов, приводящие к возникновению силы Лоренца и увеличению электросопротивления [4]; эффект анизотропного магнетосопротивления [5]. Сравнительно недавно более значительное воздействие магнитного поля на электросопротивление было обнаружено в спин-поляризованных структурах, в которых в зависимости от степени поляризации имеют место эффекты гигантского и туннельного магнетосопротивления (ГМС и ТМС) [6,7].

Спин-поляризованные структуры представляют собой мультислои или гранулированные структуры. Для создания мультислоев обычно применяют метод молекулярно-лучевой эпитаксии. Гранулированные структуры могут быть получены более распространенными методами. Важным преимуществом гранулированных структур является также то, что это однослойные структуры, состоящие из ферромагнитных наногранул, располагающихся в немагнитной матрице. В данной работе в качестве материала матрицы выбрано полупроводниковое соединение GaSb. Полупроводники обладают более высокими значениями подвижности и значительной величиной свободной длины пробега носителей заряда. Использование их в качестве материалов матрицы способствует созданию спин-поляризованных структур [8,9]. В качестве ферромагнетиков выбраны магнитомягкий ферромагнетик MnSb (T_C ~ 590 K), и магнитотвердый GaMn. Для создания гранулированных структур важным фактором является изучение характера взаимодействия между фазами, образующих структуру. Оптимальными являются системы эвтектического типа, с минимальной взаимной растворимостью фаз.

Основная часть диссертации была выполнена на базе кафедры «Технология материалов электроники» Федерального государственного автономного

образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС». Отдельные экспериментальные исследования проведены в федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии» им. Н. С. Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН).

Целью диссертации являлась разработка физико-химических основ технологии магниточувствительных материалов в системах ферромагнетик – полупроводник, где ферромагнетики MnSb и GaMn, а полупроводник GaSb. Проведение синтеза композитных сплавов, изучение влияния состава и технологических режимов на электрические и магнитные свойства, оценка возможности создания спин-поляризованных гранулированных структур с высокой магнитной чувствительностью.

Для достижения этой цели решались задачи:

1. Проанализированы физико-химические, электрические и магнитные свойства соединений MnSb, MnGa и GaSb, установлен характер взаимодействия в системах, образованных этими элементами, выбраны метод и технологические условия синтеза.

2. Проведен синтез сплавов композитов MnSb с GaSb в широком интервале составов. Исследовано влияние технологических условий синтеза, таких как состав композитов, температурный интервал перегрева расплавов, время выдержки и скорость кристаллизации расплава, на размер кристаллитов и однородность распределения фаз в композитах при использовании высокоэффективных закалочных сред.

3. Разработка оригинального метода синтеза тонких пленок путем послойного напыления металлов с последующим их термическим отжигом, обеспечивающим высокое содержание ферромагнитной фазы MnSb. Проведены расчеты на основе термодинамических свойств, скоростей напыления Mn и Sb для оптимизации технологических режимов синтеза пленок MnSb.

4. Изучен характер взаимодействия между GaMn и MnSb, построена

фазовая диаграмма и проведена триангуляция тройной системы Ga-Mn-Sb.

Научная новизна

1. Синтезированы и идентифицированы сплавы MnSb - GaSb с содержанием 41 и 70 мол.% MnSb. Исследовано влияние скорости кристаллизации на однородность распределения и размер кристаллитов фаз. Были измерены спектральные зависимости эффекта Керра в композитах GaSb с MnSb, которые подтвердили наличие ферромагнетизма в композитах. Показано, что с ростом скорости кристаллизации, особенно в режимах закалки, происходит увеличение однородности распределения фаз и уменьшение размеров кристаллитов этих фаз. Электрические и магнитные измерения, проведённые при температурах 77–300 К и магнитных полях 0-0,3 Тл показали, что композитные сплавы обладали металлическим типом проводимости. Анализ электрических и магнитных свойств на образце эвтектического состава, полученного в режиме закалке, показал наличие спиновой поляризации в этом композите.

2. Разработан оригинальный метод синтеза тонких пленок MnSb. Метод основан на послойном вакуумно-термическом напылении тонких слоев Mn, Sb с последующим температурным отжигом в условиях высокого вакуума. Метод универсален и позволил впервые получить структурно совершенные пленки MnSb.

3. Построена диаграмма состояния GaMn - GaSb, установлен эвтектический характер взаимодействия между этими фазами, определены координаты эвтектики, установлены условия синтеза магнитотвердого ферромагнетика на основе GaMn для составов с температурой ниже перитектического превращения.

Практическая значимость

Сочетание высокой температуры Кюри с наличием отрицательного магнетосопротивления, линейный характер изменения проводимости от температуры и магнитного поля в композитных сплавах MnSb с GaSb и получение тонкой пленки магнитомягкого ферромагнетика MnSb позволяет

рекомендовать эти композиты в качестве перспективных высокотемпературных магниточувствительных материалов.

Методология и методы исследования

При выполнении данной работы использовали вакуумный ампульный метод синтеза композитных сплавов. Получения тонких пленок проводили оригинальным методом, который заключался в послойном испарении металлов с последующим термическим отжигом в условиях высокого вакуума. Это проводилось с использованием значительного количества технологического оборудования. Вакуумно-ампульный метод обеспечивал высокую точность состава синтезированных образцов. При получении слитков 10 граммов, точность по составу составляла ~ 10^{-3} масс%, что сопоставимо с содержанием примесей в реактивах, которые использовались в данной работе. Идентификация и изучение свойств объемных и пленочных образцов проводилась с помощью значительного арсенала аналитических методов, выполненных на современном и прецизионном оборудовании, в частности рентгеноструктурный анализ проводили с помощью дифрактометра D8 Advance Bruker, микроструктурный анализ выполняли с помощью оптического микроскопа Epiquant (Карл Цейсс, Германия) и сканирующего электронного микроскопа NVision 40 (СЭМ), оснащенного модулем рентгеновского микроанализа (ЭДРМА) с детектором обратно-рассеянных электронов, который позволял получать изображения в режиме Z-контраста. Дифференциально-термический анализ проводили с помощью установки с программным обеспечением, с записью термограмм на компьютере. Магнитооптические исследования проводились в ТМОКЕ геометрии при Т=50–300 К, в диапазоне 0,5–3,5 эВ в магнитном поле до 2,5 кЭ. Измерения магнитного сопротивления проводили четырехконтактным методом, используя сплавные контакты, в диапазонах температур 77-300К и магнитных полей 0-0,25Т. Качество контактов проверялось путем снятия вольтамперных характеристик образцов.

Положения, выносимые на защиту

1 – Инконгруэнтный характер испарения соединения MnSb ограничивает выбор возможных методов получения тонких пленок стехиометрического состава. В связи с этим был использован метод послойного испарения Mn и Sb с последующим термическим отжигом в условиях глубокого вакуума. Для оптимизации технологических условий проведены расчеты скоростей испарения металлов. Отличительной особенностью использования этого метода в данной работе, было проведение отжига после напыления металлов в одном техническом цикле, непосредственно после напыления пленок. Это снижало трудоемкость процесса и устраняло вероятность процессов окисления металлов (особенно Mn) после разгерметизации рабочей камеры установки.

2 – Результаты по синтезу композитных сплавов GaSb-MnSb эвтектического и заэвтектического составов, приготовленных в различных технологических условиях, и проведение на них комплексных исследований (электрических, магнитных и магнитооптических) показали, что увеличение скорости кристаллизации расплавов, особенно эвтектического состава, приводило к уменьшению размеров ферромагнитной фазы MnSb и повышению однородности распределения фаз в композите. Однородность распределения играет значительную роль при изготовлении прекурсоров, так как это обеспечивает стационарность потоков и стабилизирует процесс изготовления гранулированных структур.

3 – Построена диаграмма состояния GaMn-GaSb комплексом методов физико-химического анализа, установлен эвтектический тип взаимодействия в этой системе, с определением координат эвтектики и обоснованием условий синтеза магнитотвердого ферромагнетика на основе GaMn.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в самостоятельном выполнении процессов синтеза объемных и пленочных образцов и их идентификации. Автор проводил исследования РФА, ДТА и микроструктурного анализа синтезированных образцов, а также измерения магнитных и электрических

свойств. Автор готовил образцы для проведения на них исследований (микроструктурный анализ, СЭМ, ДСК, магнитооптических исследований и др.), проводил обработку и анализ полученных результатов, подготовил статьи и взаимодействовал с рецензентами.

Апробация работы

Основные материалы по данной работе были представлены и обсуждены на следующих международных конференциях:

1 - XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», Москва, Россия

2 - XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022», Москва, Россия

3 - III Всероссийская молодежная конференция «Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования», 2023 год, Воронеж, Россия.

4 - XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2024», Москва, Россия.

5 - XXV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», НМММ XXV, Москва, Россия.

Публикации

Общее количество публикаций составляет 11: 5 тезисов и 6 статей, четыре из которых непосредственно связаны с диссертационной работой. Основные результаты исследования представлены в этих статьях, и опубликованы в научных журналах, индексируемых в Scopus и входящих в перечень рекомендованных журналов ВАК.

Структура и объем диссертации

Диссертация содержит 163 страницы, 85 рисунков, 7 таблиц, 13 формул. Список используемой литературы включает 187 источников.

Благодарности

Работа была выполнена под научным руководством профессора кафедры «Технология материалов электроники» НИТУ МИСИС, д.х.н. С.Ф. Маренкина, оказавшего большую помощь в вопросах планирования экспериментов, анализа, структурирования и обобщения результатов.

Автор искренне выражает свою глубокую благодарность своему научному Руководителю С.Ф. Маренкину и кафедре ТМЭ НИТУ МИСИС в лице заведующего кафедрой В.Г. Костишина за предоставление возможности выполнить квалификационные работы (бакалавриат и магистратуру), а также диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук, которые открывают путь для дальнейшего академического роста.

Также выражается огромная признательность преподавателям кафедры ТМЭ за оказанную помощь в проведение различных исследований, за эффективную методику преподавания и постоянную поддержку при выполнении данной диссертационной работы.

Значительный вклад в выполнение и интерпретацию полученных результатов оказал сотрудник лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова ИОНХ РАН, А.И. Риль.

Необходимо отметить большую помощь профессора кафедры магнетизма физического факультета МГУ д.ф-м.н. А.Б. Грановского, а также к.х.н. Л.Н. Овешникова и др., при проведении магнитооптических исследований, анализе и обсуждении полученных результатов.

Основное содержание работы

Во введении показано, что в настоящее время активно развивается одно из направлений электроники — спинтроника, 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, мультислои из 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. Для создания гранулированных структур важным фактором является изучение характера взаимодействия между фазами, образующих структуру. Оптимальными являются системы эвтектического типа, с минимальной взаимной растворимостью фаз. На основе этого обозначены цели и задачи, которые заключались в разработке физико-химических основ технологии магниточувствительных материалов в системах ферромагнетик – полупроводник, где ферромагнетики MnSb и GaMn, а полупроводник GaSb.

Глава 1 представляет обзор литературных данных, в котором приведены физико-химические свойства, кристаллические структуры, методы получения, электрические и магнитные свойства соединений GaSb, MnSb и GaMn. Антимонид галлия относится к полупроводниковым соединениям группы $A^{III}B^{V}$ и

отличается высокой подвижностью и значительной длиной свободного пробега носителей заряда. MnSb магнитомягкий ферромагнетик, обладающий высокой величиной намагниченности и температурой Кюри. Эти свойства и эвтектический характер взаимодействия между GaSb и MnSb позволил обосновать выбор их в качестве компонентов гранулированной структуры. Рассмотрение физико-химических, магнитных и электрических свойств GaMn показало, что на его основе образуется магнитотвердая ферромагнитная фаза, для которой с высокой вероятностью возможен эвтектический характер взаимодействия с полупроводником GaSb. Анализ данных литературного обзора позволил сформулировать основные задачи данной работы. В частности, в качестве основного метода синтеза объемных образцов был выбран вакуумный ампульный метод. Для плёночных образцов инконгруэнтный характер испарения соединений MnSb не позволяет напрямую использовать метод вакуумно-термического испарения для получения тонких плёнок стехиометрического состава. В связи с этим был выбран оригинальный метод получения тонких композитных пленок, который заключался в послойном испарении элементов с последующим термическим отжигом в условиях глубокого вакуума.

В главе 2 представлены методология, методы исследования и их характеристики. В качестве основного метода синтеза был выбран вакуумно-ампульный метод. Этот метод обеспечивает высокую точность состава синтезированных образцов. Для получения тонких пленок был выбран оригинальный метод, заключающийся в напылении отдельных элементов с последующим их термическим отжигом. Для идентификации и изучения свойств синтезированных образцов использовался комплекс современных методов: микроструктурный анализ с помощью оптического микроскопа Epiquant (Германия) и сканирующего электронного микроскопа NVision 40 (СЭМ); рентгеноструктурный (рентгенофазовый) анализ с помощью дифрактометра D8 Advance Bruker; дифференциально-термический анализ проводили с помощью установки с программным обеспечением, с записью

термограмм на компьютере; методики измерения электрических и магнитных свойств проводились четырехзондовым методом с помощью цифрового мультиметра Keithley DMM6500; магнитооптические исследования проводились (в МГУ) с помощью магнитооптического Керр-магнитометра, созданного на основе поляризационного микроскопа Carl Zeiss (Производитель: Evico magnetics GmbH, Германия).

Глава 3 посвящена синтезу и изучению электрических и магнитных свойств объемных кристаллов и тонких пленок высокотемпературного ферромагнетика MnSb. В дальнейшем этот ферромагнетик использовался как прекурсор при получении композитных сплавов. Антимонид марганца обладает высокой температурой Кюри (T_C), которая изменяется от 300 до 587 K, в зависимости от содержания марганца в кристаллической решетке MnSb. Кристаллы MnSb перспективны как материалы для высокотемпературных микрохолодильников на основе магнетокалорического эффекта. Пленки MnSb представляют интерес как материалы интегральных устройств спинтроники, что является основанием разработок методов синтеза объемных кристаллов и тонких пленок MnSb. Синтез MnSb осуществляли в электропечах при температуре 835 °C. Контроль и регулировку температуры проводили с помощью Термодат. В результате были получены плотные слитки, идентификацию которых осуществляли с помощью РФА, ДТА, микроструктурного анализов и др.

Полученные рентгенограммы подтверждали образование фазы MnSb (рис. 1).

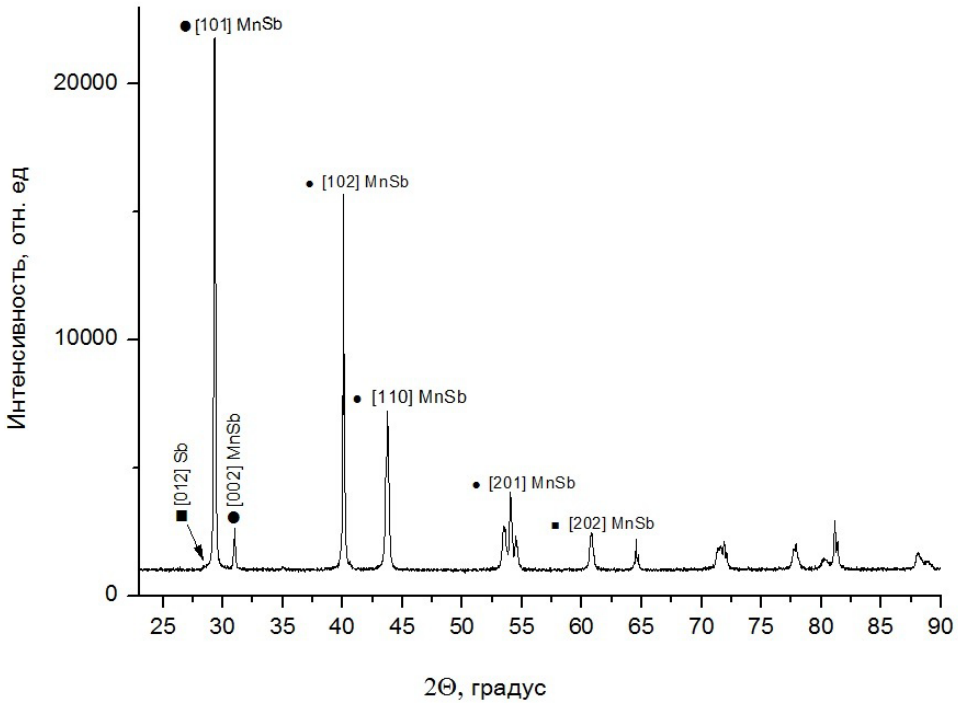

Рис. 1 - Рентгенограмма синтезированного MnSb

Исследования намагниченности в зависимости от температуры и магнитного поля (рис.2, 3) показали, что синтезированные образцы являются мягкими ферромагнетиками с температурой Кюри 573 K и величиной коэрцитивной силы Hc = 5.9 Э, намагниченностью насыщения Ms = 84 emu/g и остаточной намагниченностью Мг = 0.9 emu/g. В дальнейшем полученные образцы были использованы как прекурсоры при создании гранулированных структур систем ферромагнетик – полупроводник.

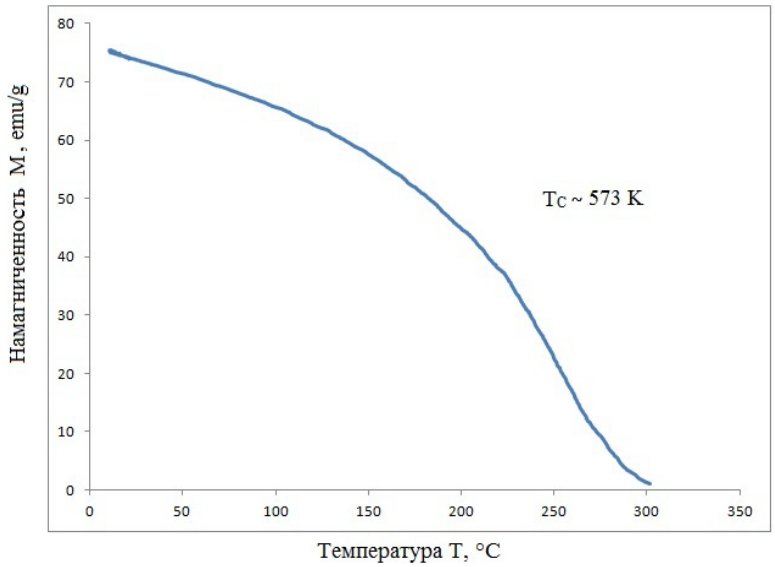

Рис. 2 - Температурные зависимости намагниченности образцов MnSb

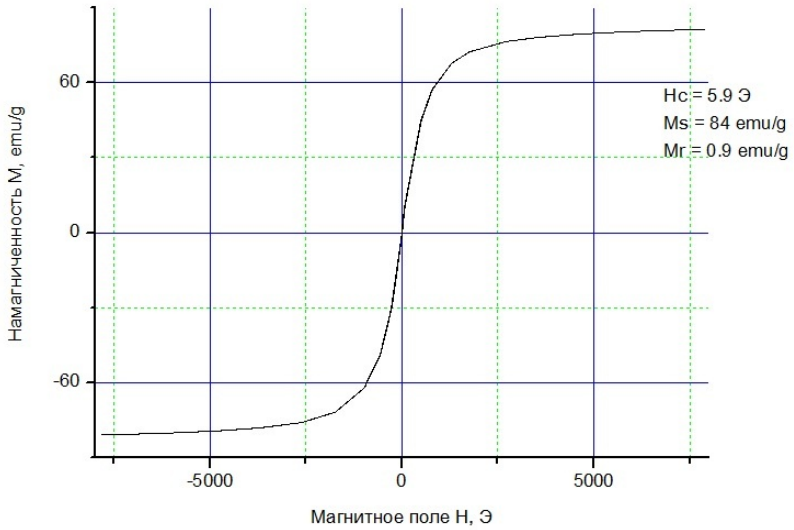

Рис. 3 - Зависимость намагниченности объемных образцов от магнитного поля при T = 300 K

Синтез пленок проводили из тонких пленок металлов Mn и Sb. Напыление пленок этих металлов проводили на монокристаллические кремниевые и ситалловые подложки. Для оптимизации технологических условий получения стехиометрического состава MnSb были проведены расчеты скорости напыления Mn и Sb. Расчет проводился на основе данных о парциальных давлениях металлов. Напыление металлов осуществляли с помощью универсальной вакуумной установки (ВУП-5). Контролировали состав и толщины пленок с помощью РФА и МИМ4. Синтез проводили последующим термическим отжигом пленок металлов в условиях высокого вакуума. Исследование влияния температуры отжига на состав показало, что оптимальная температура синтеза T=400° C. При этой температуре происходило полное взаимодействие металлов с образованием MnSb. Это подтвердили данные РФА (рис.4) и электрические свойства полученных пленок. Значительное снижение температуры синтеза пленок MnSb в 2 раза по сравнению с температурой синтеза объемных образцов объясняется мелко дисперсным состоянием исходных металлических пленок.

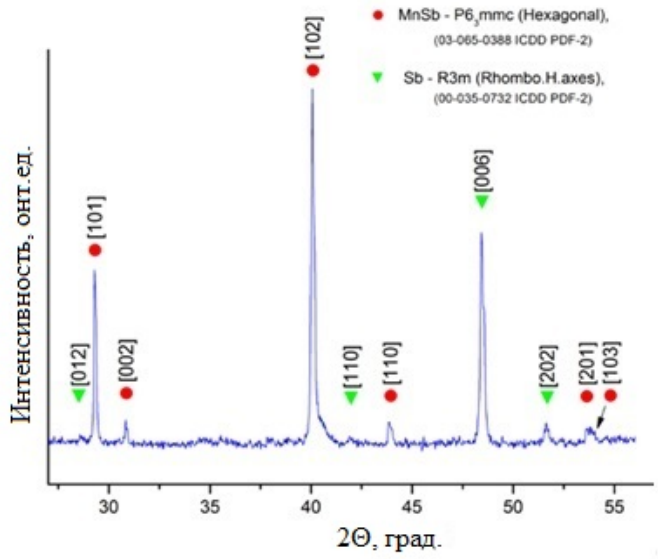

Рис. 4 - Дифрактограмма пленок Mn + Sb после отжига

Глава 4 посвящена синтезу и исследованию композитов GaSb с MnSb с высокой долей ферромагнитной составляющей. Были синтезированы и изучены свойства композитов GaSb с MnSb до 70 мол.% MnSb. Использовали комбинацию методов идентификации для уточнения фазового состава и структуры композитов, проводился элементный анализ каждой фазы при изучении микроструктур. Показано, что магнитные и магнитооптические свойства композитов определяются в первую очередь фазой MnSb. В главе обсуждается результаты исследования о влиянии скорости кристаллизации на степень дисперсности магнитной фазы в композитах эвтектического (41 мол.% GaSb и 59 мол.%MnSb), и заэвтектического (30 мол.%GaSb и 70 мол.%MnSb) составов. Приводятся результаты исследования электрических и магнитных свойства этих композитов. Важным преимуществом композитов GaSb с MnSb перед композитами Cd_3As_2 с MnAs является то, что температура Кюри MnSb (Tc~580 K), почти в два раза выше, чем Tc для MnAs, Поэтому композиты GaSb с MnSb являются более предпочтительными магнитными материалами для применений при более высоких температурах. MnSb имеет сравнительно широкую область гомогенности.

Исследование магнитных свойств сплавов показало, что все синтезированные образцы являлись магнитомягкими ферромагнетиками,

величина намагниченности в них возрастала с увеличением содержания MnSb. На рис. 5(а, б) и 6(а, б) представлены температурные зависимости величины намагниченности составов: 30 мол% GaSb – 70 мол% MnSb; и 59 мол% GaSb – 41мол% MnSb, полученных при различных скоростях охлаждения расплава.

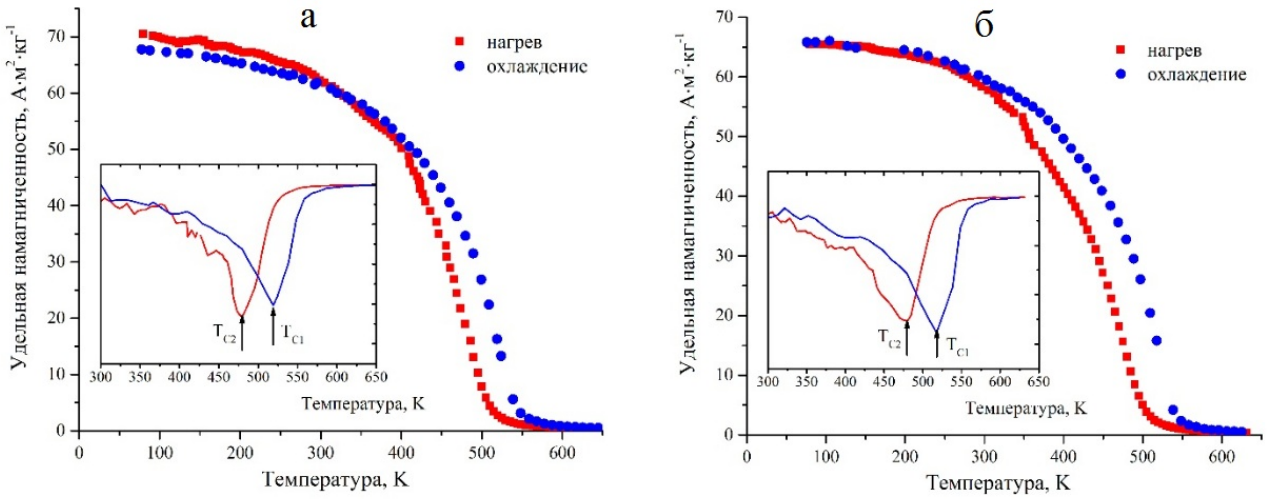

Рис.5 - Температурные зависимости намагниченности сплава состава 30 мол% GaSb – 70 мол% MnSb, а) скорость охлаждения $v_{(охл)}$ = 0.1 /с, б) скорость охлаждения $v_{(охл)}$ = 60 °/с

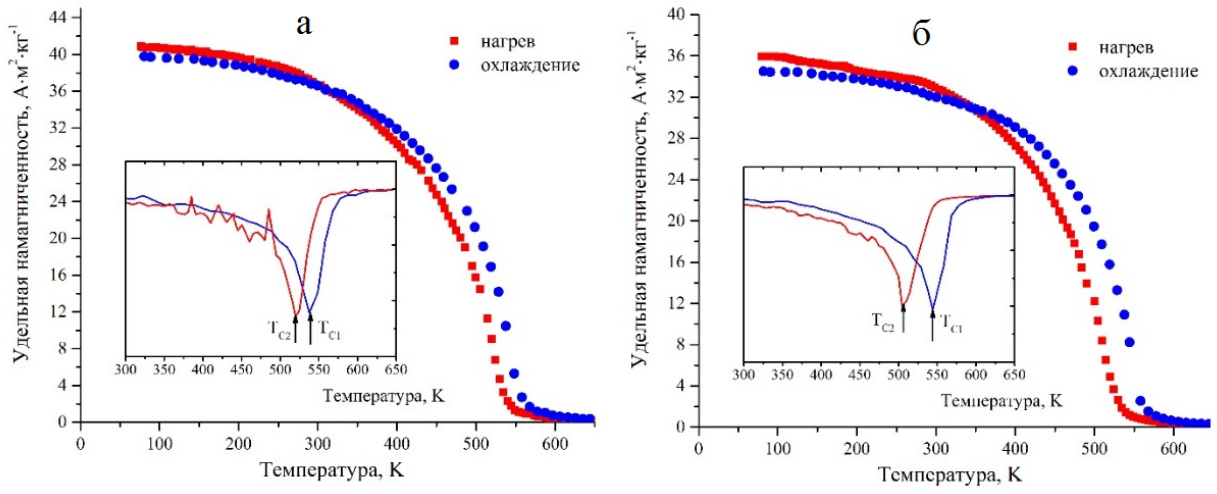

Рис.6 - Температурные зависимости намагниченности сплава состава 59 мол% GaSb – 41мол% MnSb 59 мол% GaSb – 41мол% MnSb скорости охлаждения $v_{(охл)}$ = 0.1 /с, (II) относится к образцам полученных при $v_{(охл)}$ = 60 °/с

Магнитооптические (МО) спектры исследованных композитов представлены на рис.7. Естественно, для интерпретации полученных результатов необходимо сравнение с данными для чистого MnSb.

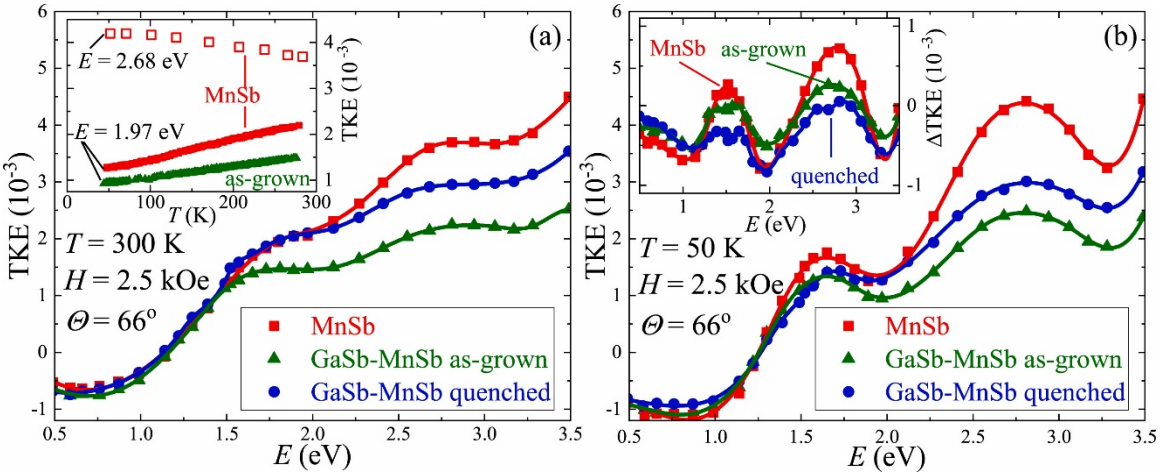

Рис.7 - Спектры экваториального эффекта Керра (ЭЭК или TKE) образцов MnSb и GaSb–MnSb, измеренные в магнитном поле при 300 К (а) и 50 К (б)

Как показано на рис.7, а и б, спектры ЭЭК для образцов композита (как выращенного, так и закаленного) качественно аналогичны таковому для поликристалла MnSb. При более низких энергиях все спектры практически сливаются, но выше 1,4 эВ спектры ЭЭК для композитных образцов имеют меньшую интенсивность, что частично может быть связано с меньшим содержанием MnSb. Температурная зависимость сигнала ЭЭК в этом случае также аналогична и включает аномальное снижение интенсивности вне основных спектральных особенностей (см. вставку на рис.7, а). Отсутствие каких-либо дополнительных особенностей в спектрах ЭЭК композитов позволяет предположить, что в образцах отсутствуют дополнительные магнитные фазы (что согласуется с данными РФА и микроскопии)

Композит, полученный в режиме закалки имел меньшие размеры кристаллитов. Для более детального изучения влияния скорости кристаллизации на свойства были синтезированы композиты составов: эвтектического (49 мол% GaSb и 41 мол% MnSb); заэвтектического (30 мол% GaSb и 70 мол% MnSb). Кристаллизацию расплавов проводили сначала обычной скоростью $v_{(охл)}$ = 0.1 °/с,

а потом в режиме закалки $v_{(охл)}$ = 60 °/с. Увеличение скорости кристаллизации приводило к уменьшению размеров ферромагнитной фазы MnSb. На рис.8 (а, б) представлены рентгенограммы образцов составов 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb, полученных при разных скоростях кристаллизации.

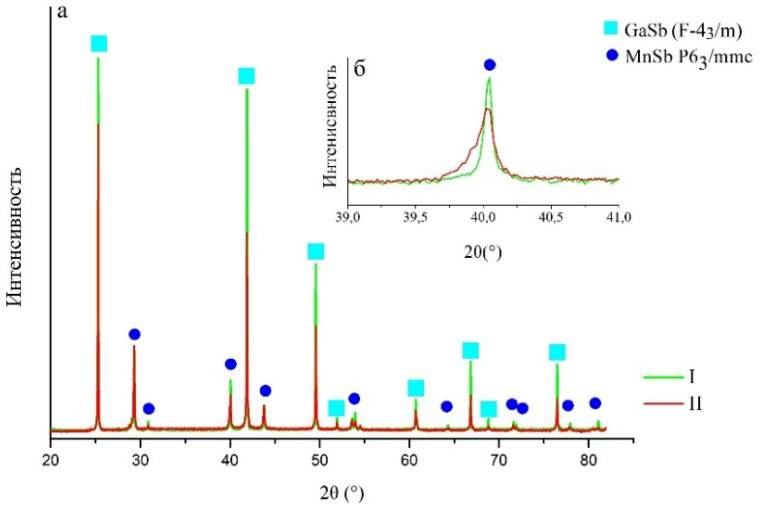

Рис. 8 - Рентгенограмма образца состава 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb: (I) $v_{(охл)}$ = 0.1 о/с, (II) $v_{(охл)}$ = 60 °/с.; (б) увеличенный фрагмент рентгенограммы в области 40 град 2θ

Для образцов при $v_{(охл)}$ = 60°/с, пики были более размытыми и обладали меньшей интенсивностью по сравнению с образцами при $v_{(охл)}$ = 0.1°/с, что свидетельствовало об уменьшении размеров кристаллитов в композитах при увеличении скорости охлаждения. Характерное изменение ширины и формы основного пика антимонида марганца, свидетельствующие об изменении размера кристаллита MnSb, от скорости охлаждения показано на рис.8 (б). Микроструктурные исследования дополняли результаты РФА. Согласно этим исследованиям, размеры кристаллитов MnSb составляли, при $v_{(охл)}$ = 0.1 °/с 20 мкм, при $v_{(охл)}$ = 60 °/с 0.8-1 мкм. Таким образом, при увеличении скорости охлаждения в ~ $6 \cdot 10^2$ раз, размер кристаллитов ферромагнетика MnSb уменьшался в ~ 20 раз. На рис.9 (а, б) представлены микроструктуры образцов состава 59 мол% GaSb и 41 мол% MnSb, полученных при разных скоростях охлаждения: (а) при $v_{(охл)}$ = 0.1°/с; (б) при $v_{(охл)}$ = 60°/с.

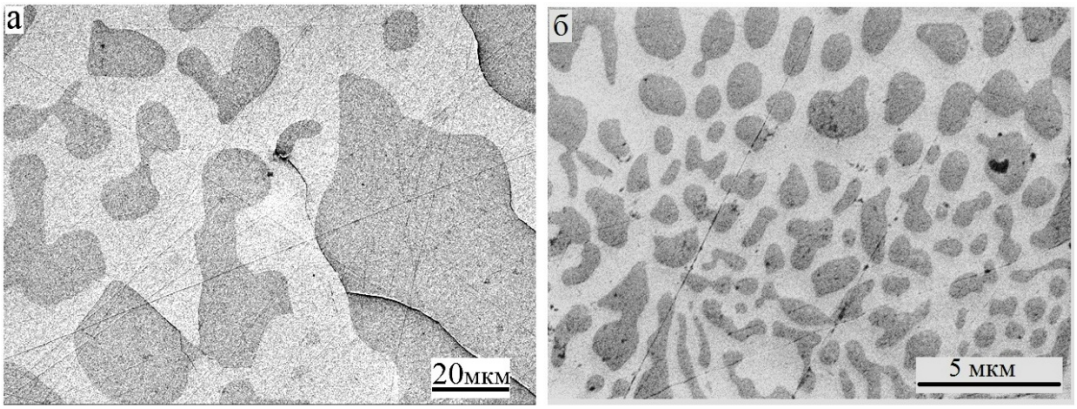

Рис.9 - Микроструктуры образцов состава 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb: а) при $v_{(охл)}$ =0.1°/с б) при $v_{(охл)}$ = 60°/с

В закаленных образцах распределение ферромагнитной фазы MnSb было более равномерно, чем для образцов, полученных при обычной скорости кристаллизации. Равномерное распределение фаз важно для получения прекурсоров, т.к. использование таких прекурсоров обеспечивает стационарность потоков испарения при нанотехнологиях получения пленочных образцов. Исследования влияние дисперсности на электрические и магнитные свойства показали, что уменьшение размеров ферромагнитной фазы приводило к появлению отрицательного магнетосопротивления и падению температуры Кюри. Изменение сопротивления от магнитного поля было обнаружено только для образца состава 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb, полученного при $v_{(охл)}$ = 60°/с. Сопротивление падало до магнитного поля насыщения 0.13Тл (рис.10), а затем незначительно увеличивалось. Такой характер изменения сопротивления свидетельствовал о появлении спиновой поляризации в композите с уменьшением размеров ферромагнитной фазы.

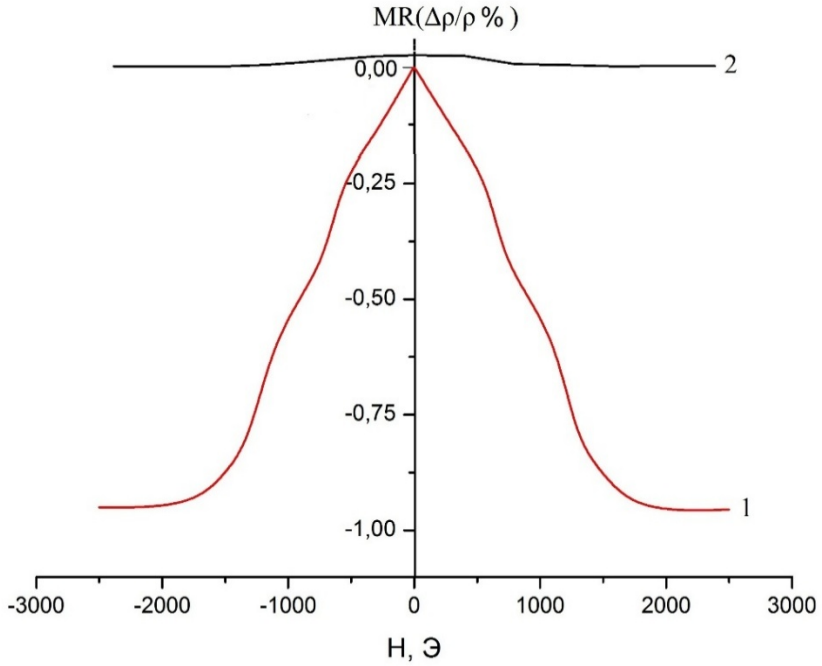

Рис.10 - Магнетосопротивление образцов составов при 300К:
1) 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb; 2) 30 мол% GaSb – 70 мол% MnSb

Глава 5 посвящена разработке физико-химических основ синтеза, гранулированной спин-вентильной структуры. Спин-вентильные структуры состоят из двух ферромагнетиков с разной коэрцитивной силой и немагнитной матрицы. Один из ферромагнетиков является магнетомягким, второй магнитожестким. Роль магнитожесткого ферромагнетика заключается в закреплении направленности магнитных моментов в спинполяризованной структуре. В данной работе в качестве компонентов выбраны: магнитомягкий ферромагнетик MnSb; магнитожесткий ферромагнетик GaMn; полупроводник GaSb. В качестве первого этапа работы, было проведено исследование системы GaSb–GaMn. Образцы были синтезированы прямым сплавлением элементов высокой чистоты (Ga, Sb и Mn) в двойных кварцевых ампулах, запаянных под давлением при 10^{-3} Па. Кристаллизацию расплавов проводили с низкой скоростью, что способствовало образованию устойчивой моноклинной модификации GaMn. РФА (рис.11), ДТА (14) и микроструктурные данные (рис.12,13) свидетельствовали о том, что система GaSb–GaMn относится к системам эвтектического типа. Координаты эвтектики составляли 45 мол.% GaMn

и 55мол% GaSb, $T_{пл}$ = 609 °C. Температуры ликвидуса системы GaSb–GaMn, как видно из рис.14., были ниже температуры перитектики GaMn. Такая особенность диаграммы показывает путь стабилизации магнитожесткого ферромагнетика L_{10}-GaMn-модификация в широкой области составов системы GaSb–GaMn.

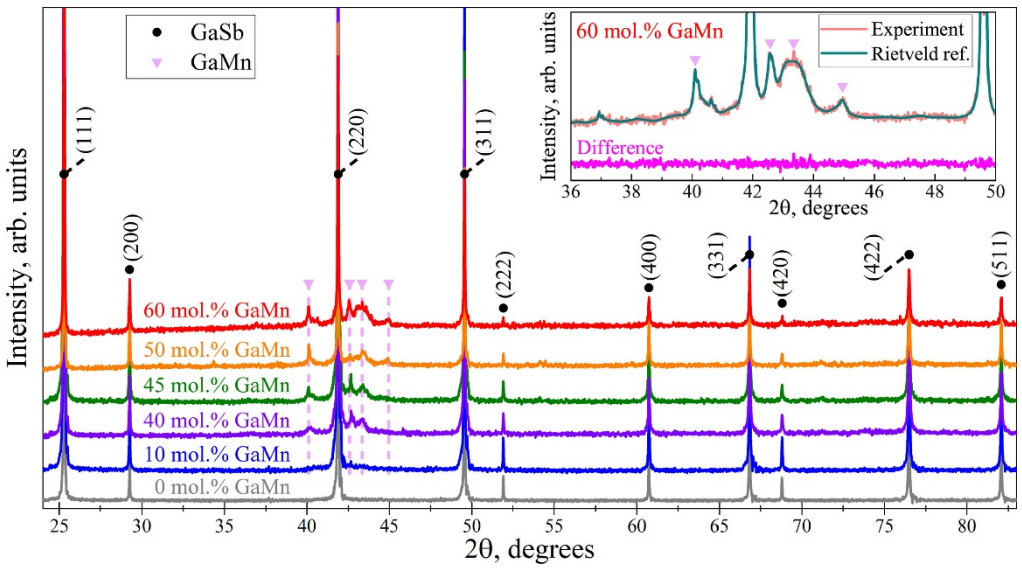

Рис.11 - Рентгенограммы исследованных сплавов системы GaSb–GaMn: на вставке увеличенный фрагмент рисунка для образца с 60 мол.%GaMn.

На рис.11 кружками показано положение рентгеноструктурных пиков порошкового эталона фазы GaSb с соответствующими индексами Миллера. Треугольниками показаны рентгеновские пики, связанные с фазой GaMn. Вертикальные пунктирные линии иллюстрируют отсутствие зависящего от состава смещения этих пиков. Как видно из рис.11, все представленные рентгенограммы содержат пики, относящиеся к кубической фазе GaSb. Увеличение содержания GaMn не влияет на относительную интенсивность и положение этих пиков, что позволяет предположить сохранение параметров решетки фазы GaSb в изученном диапазоне составов сплавов GaSb–GaMn. Можно наблюдать дополнительные пики (2θ = 39−46°), которые можно связать с фазой GaMn, поскольку их интенсивности увеличиваются с увеличением содержания GaMn. Следует отметить, что наблюдаемые пики не соответствуют элементным фазам (Ga, Mn, Sb) или MnSb.

Результаты РФА были дополнены исследованиями микроструктуры образцов. Оптические микрофотографии исследованных сплавов представлены на рис.12.

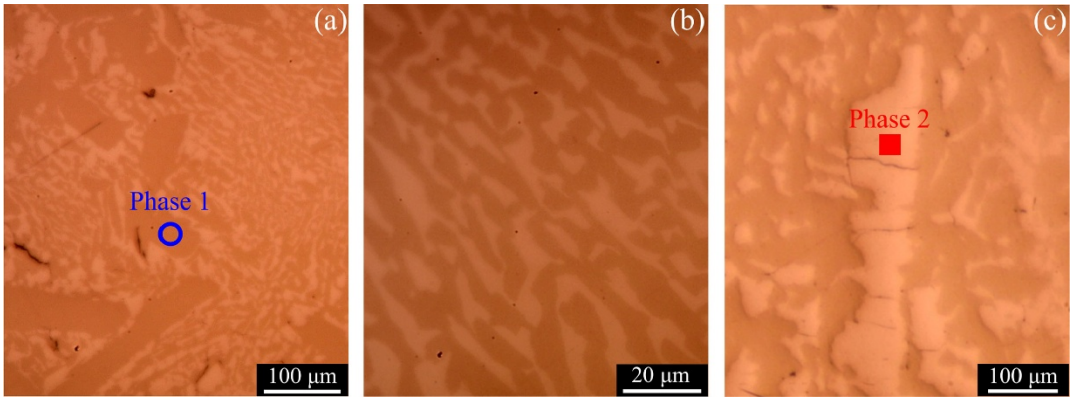

Рис.12 - Оптические изображения поверхности образца, демонстрирующие микроструктуру исследуемых сплавов для составов:
(a) 40 мол.%GaMn; (b) 45 мол.%GaMn; (c) 60 мол.% GaMn

Как видно из рис.12, можно выделить две фазы, причём их пространственное распределение изменяется с увеличением содержания GaMn. Вид микроструктуры образца состава 45 мол.% GaMn (рис. 13b) характерен для двухфазных эвтектических сплавов. Это говорит о том, что сплав состава 55 мол.% GaSb и 45 мол.% GaMn близок к эвтектическому составу системы GaSb–GaMn. В связи с этим, на рис.13 (13a и 13c) показаны микроструктуры сплавов доэвтектического и заэвтектического составов, соответственно. Элементный состав каждой фазы определялся методом EDX-спектроскопиитпри СЭМ - исследовании поверхности образцов.

СЭМ-изображения образцов с 40 мол.% GaMn (рис. 13a) и 45 мол.% GaMn (рис. 13b) демонстрируют те же двухфазные микроструктуры, соответствующие доэвтектическому и эвтектическому составам, о которых говорилось выше. EDX-анализ показывает, что изученные образцы содержат только три элемента — Ga, Sb и Mn. Карты составов Mn и Sb показаны на рис.13 c и d соответственно. Подобные карты для Ga подтверждают его присутствие в обеих фазах, при этом атомы Sb обнаружены только в фазе 1, а атомы Mn — только в фазе 2, что

подразумевает наличие фаз GaSb и GaMn, соответственно.

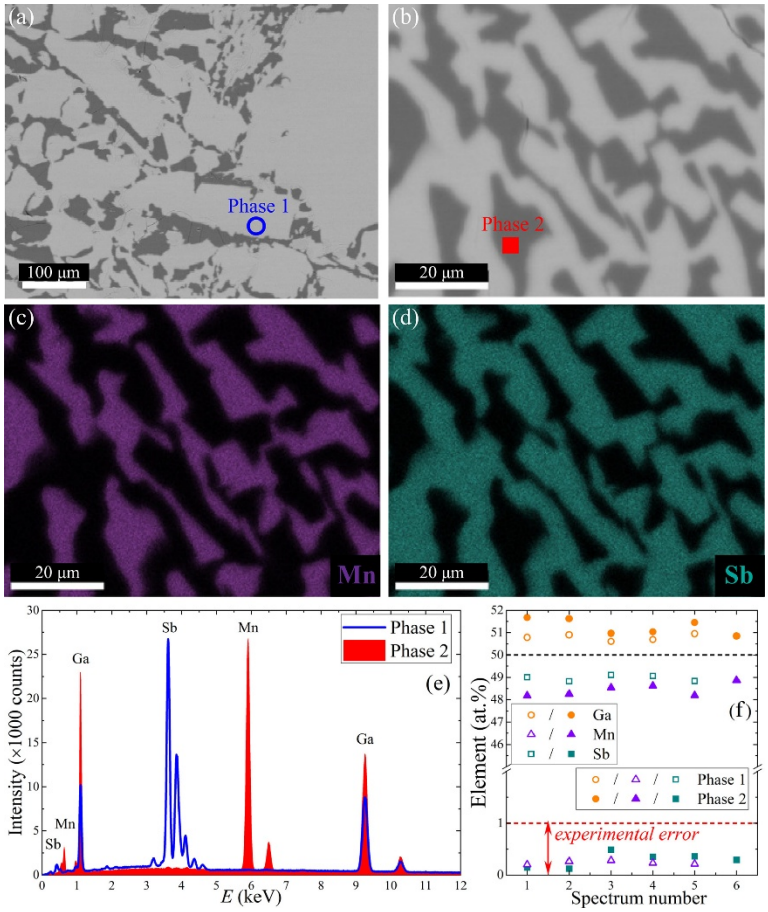

Рис.13 - СЭМ-изображения поверхности образцов:
(a) 40 мол.%GaMn и (b) 45 мол.%GaMn; Карты состава Mn (c) и Sb (d), полученные для области, показанной на панели (b);
(e) EDX-спектры, полученные для областей каждой фазы

Кривые ДТА исследованных сплавов GaSb с GaMn содержали пики, связанные с процессами плавления и кристаллизации эвтектики ($T_{эвт.}$) и ликвидуса ($T_{ликв.}$). Для образца с 45 мол.%B GaMn наблюдаются только пики, связанные с эвтектическими превращениями (рис.14).

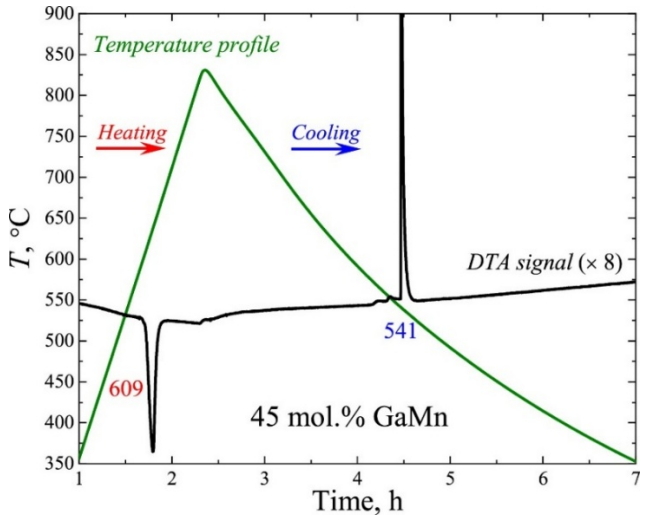

Рис.14 - Сигнал ДТА, полученный для образца с 45 мол.%GaMn и соответствующий температурный профиль.

По данным РФА, ДТА и микроструктурного анализа была построена фазовая диаграмма системы GaSb–GaMn, представленная на рис. 15.

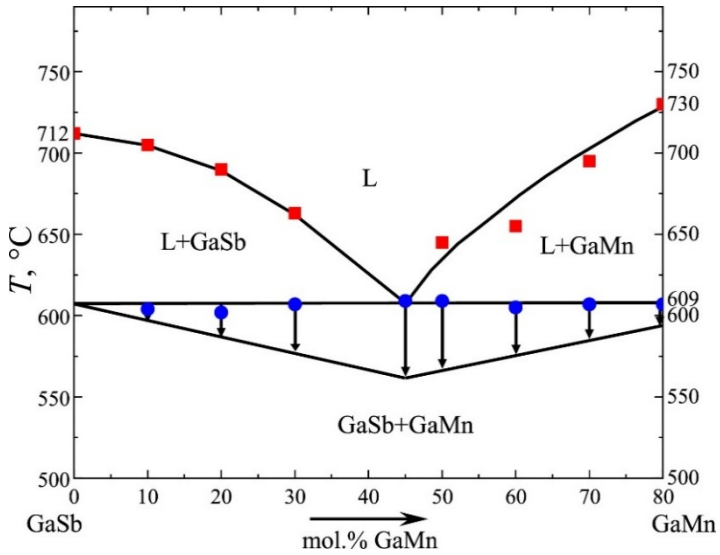

Рис.15 - Фазовая диаграмма системы GaSb–GaMn. Вертикальные стрелки показывают амплитуды тепловых эффектов, связанных с плавлением эвтектики.

Магнитные исследования сплавов GaSb с GaMn (рис.16) выявили наличие ферромагнитного отклика, величина которого росла с увеличением содержания GaMn.

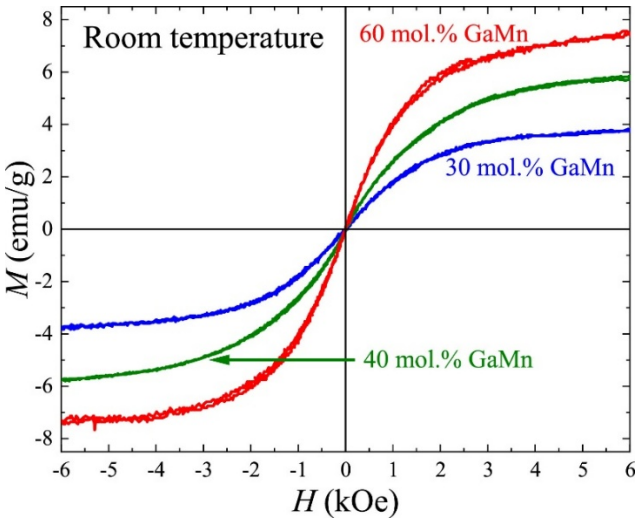

Рис.16 - Кривые намагничивания сплавов GaSb–GaMn, измеренные при 300К.

Вторым этапом исследований было изучение характера взаимодействия между ферромагнетиками MnSb, GaMn и полупроводником GaSb. Согласно результатов, представленных в главе 4 и первой части главы 5 была приведена триангуляция части тройной системы Ga-Mn-Sb, ограниченных бинарными разрезами MnSb - GaSb, GaMn - GaSb, MnSb- GaMn (рис. 17).

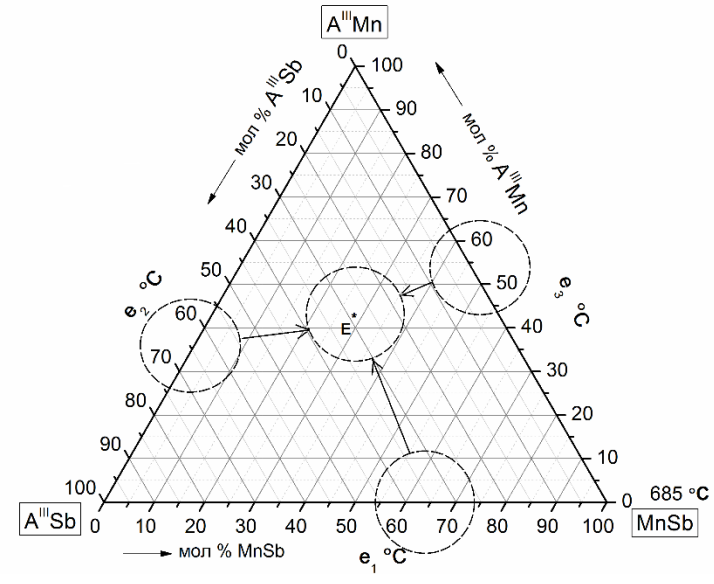

Рис.17 – Триангуляция $A^{III}Sb$-MnSb-$A^{III}Mn$ по соединениям с эвтектиками

Представленная триангуляции характеризуется наличием трех двойных эвтектик, и одной тройной эвтектики. Для экспериментального подтверждения

представленной триангуляции были синтезированы сплавы составов предполагаемой тройной эвтектики. Данные РФА, ДТА и микроструктурный анализ потвердели представленную триангуляцию тройной системы по бинарным системам MnSb - GaSb, GaMn - GaSb и MnSb-GaMn. На рис.18 представлена микроструктура тройной эвтектики, состоящей из фаз MnSb, GaSb и GaMn.

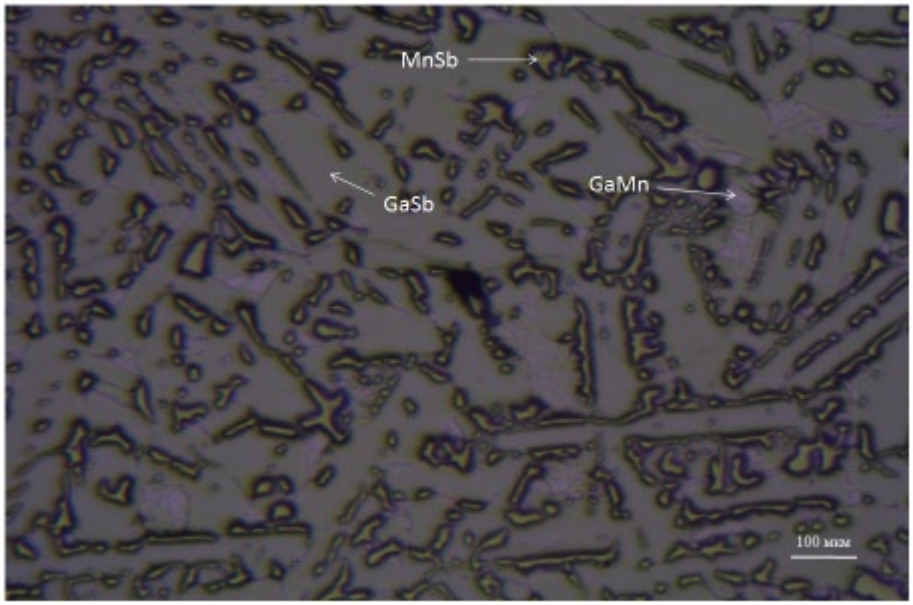

Рис.18 – Микроструктура тройной эвтектики фаз MnSb, GaSb и GaMn

Представленные результаты показывают пути получения прекурсоров для нанотехнологий синтеза гранулированных спин вентильных структур.

ВЫВОДЫ

Были синтезированы и исследованы композиты в системах полупроводник - магнитомягкий ферромагнетик, полупроводник – магнитожесткий ферромагнетик и полупроводник-магнитомягкий ферромагнетик - магнитотвердый ферромагнетик полупроводник, в которых в качестве компонентов: GaSb полупроводник, MnSb магнито мягкий ферромагнетик, GaMn магнитотвердый ферромагнетик. Синтезированные композиты перспективны, как материалы прекурсоров нанотехнологий при получении гранулированных структур и гранулированных спин-вентильных структур. Конкретные выводы, сделанные в ходе данного исследования, заключаются в следующем.

Анализ литературных физико-химических свойств полупроводника GaSb, магнитомягкого ферромагнетика MnSb и магнитотвердого ферромагнетика. GaMn позволил обосновать выбор их в качестве компонентов систем полупроводник - магнитомягкий ферромагнетик; полупроводник-магнитожесткий ферромагнетик; полупроводник-магнитомягкий ферромагнетик-магнитотвердый, и определить методы синтеза объемных и пленочных композитных образцов в этих системах.

Вакуумно-ампульным методом синтезированы объемные образцы MnSb, на которых исследовано влияние избытка марганца и дисперсности на электрические и магнитные свойства. Оригинальным методом, путем послойного напыления металлов с последующим их термическим отжигом, обеспечивающим высокое содержание ферромагнитной фазы MnSb, были синтезированы и исследованы тонкие пленки.

Синтезированы композиты MnSb-GaSb с высоким содержанием ферромагнитной фазы и проведено комплексное исследование их электрических и магнитных свойств. Исследовано влияние технологических условий синтеза на размер кристаллитов и однородность распределения фаз. Увеличение скорости кристаллизации приводило к уменьшению размеров кристаллитов и однородности их распределения в композитах. Исследование магнетосопротивления показало наличие спиновой поляризации в композите

эвтектического состава полученные в режиме закалки.

С помощью комплексного исследования фазовых равновесий системы GaSb–GaMn установлен эвтектический характер взаимодействия в этой системе. Установлены координаты эвтектики 45 мол.% GaMn и 55мол% GaSb с $T_{пл}$= 609°C. Показано, что температуры ликвидуса системы ниже температуры перитектики GaMn, что определяет технологические условия стабилизации L_{10}-GaMn модификация (магнитножесткого ферромагнетика).

Проведена триангуляция тройной диаграммы, ограниченной разрезами MnSb - GaSb, GaMn - GaSb и MnSb- GaMn, согласно которой для этой системы характерно наличие трех двойных и одной тройной эвтектик. Экспериментальные данные, выполненные с помощью РФА, ДТА и микроструктурного анализа подтверждали триангуляцию тройной системы и обосновывают основы технологии прекурсоров нанотехнологий синтеза гранулированных спин-вентильных структур

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ В ЖУРНАЛАХ ИЗ ПЕРЕЧНЯ SCOPUS/ВАК

1. **Джалолиддинзода М**., Маренкин С. Ф., Риль А. И., Васильев М. Г., Изотов А. Д., Коркин Д. Е. Синтез объемных кристаллов и тонких пленок ферромагнетика MnSb // Конденсированные среды и межфазные границы 2021; 23(3): 387–395.
2. L.N. Oveshnikov, A.B. Granovsky, **M. Jaloliddinzoda**, L.A. Morgun, A.B. Davydov, E.A. Gan'shina, N.N. Perova, A.L. Vasiliev, A.V. Ovcharov, A.M. Kharlamova, E.I. Nekhaeva, A.I. Ril', I.M. Pripechenkov, E.S. Kanazakova, S.F. Marenkin, B.A. Aronzon. Characterization of the quenched GaSb-MnSb composites with high fraction of the ferromagnetic component // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 565, 1 January 2023, 170242
3. Ганьшина Е.А., Припеченков И.М., Перова Н.Н., Каназакова Е.С., Овешников Л.Н., **Джалолиддинзода М.**, Риль А.И., Грановский А.Б., Аронзон Б.А. Магнитооптическая спектроскопия композитов GaSb–MnSb // Известия Российской академии наук. Серия физическая. - 2023. - Т. 87. - №3. - С. 328-332.

4. S.F. Marenkin, D.E. Korkin, **M. Jaloliddinzoda**, L.N. Oveshnikov, A.I. Ril', and A.V. Ovcharov. Phase diagram of the semiconductor GaSb – ferromagnet GaMn system, Journal: Materials Chemistry and Physics 300 (2023).127549. P. 1-7.
5. **Джалолиддинзода М.,** Биктеев А.А., Маренкин С.Ф. Влияние дисперсности на электромагнитные свойства композитов полупроводник-ферромагнетик GaSb-MnSb // Тезисы докладов III Всероссийской молодежной конференции «Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования». Воронеж: ООО "Издательство "Научная книга", 2023. С. 54-56.
6. **Джалолиддинзода М.** - Синтез магнитомягкого композита на основе систем полупроводник-ферромагнетик (AlSb-MnSb) // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2021. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. – 2000 экз. ISBN 978-5-317-06593-5.
7. Джалолиддинзода М., Биктеев А.А., Маренкин С. Синтез и изучение свойств магнитогранулированной структуры из полупроводника (GaSb), магнитожесткого (GaMn) и магнитомягкого (MnSb) ферромагнетиков, как перспективный материал для устройств спинтроники // XXV Международная конференция: Новое в магнетизме и магнитных материалах. Сборник трудов XXV Международной конференции 1 – 5 июля 2024 г. – Москва – 2024 – 1000 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. Ril, S. Marenkin, M. Vasi'ev, **M. Dzhaloliddinzoda** and S. Podgornaya. Phase equilibria investigation in the Cd3As2-MnAs-CdAs2 system AIP Conf. Proc. 2467, 080039-1–080039-5.
2. Е.А. Ганьшина, И.М. Припеченков, А.Б. Грановский, **М. Джалолиддинзода**, М.Х. Аль-Онаизан, А.И. Риль, Б.А. Аронзон, С.Ф. Маренкин, Магнитооптическая Керр-спектроскопия композитов (Cd3As2)100−X(MnAs)X //

Физика конденсированного состояния вещества. серия 3. физика. астрономия. 79(1), 2410506. P. 1-6 (2024).