

УДК 537.6

МАГНИТООПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПОЗИТОВ GaSb–MnSb

© 2023 г. Е. А. Ганьшина¹*, И. М. Припеченков¹, Н. Н. Перова¹, Е. С. Каназакова¹,
Л. Н. Овешников², М. Джалолиддинзода³, А. И. Риль⁴, А. Б. Грановский^{1,5}, Б. А. Аронзон²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, физический факультет, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук”, Москва, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук”, Москва, Россия

⁵Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: eagan@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Синтезированы поликристаллические образцы композитов $(\text{GaSb})_{100-x}(\text{MnSb})_x$ с $x = 69.2, 52.0$ и 31.7 мол. %, соединений MnSb, Mn_2Sb и исследованы их магнитооптические свойства в геометрии экваториального (поперечного) эффекта Керра. Показано отличие магнитооптических спектров для родственных соединений MnSb и Mn_2Sb . Аномальное температурное поведение магнитооптического сигнала в композитах и MnSb при понижении температуры связывается с перераспределением заселенности d-состояний с противоположным индексом спина.

DOI: 10.31857/S0367676522700570, EDN: HEZIBP

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные композиты “ферромагнитный металл-полупроводник” представляют собой класс магнитных материалов, потенциально обладающих не только совокупностью свойств своих компонент, но и новыми функциональными свойствами, связанными с наличием интерфейсов между фазами, взаимной диффузией атомов компонент, спиновой поляризацией носителей заряда полупроводника за счет эффекта близости и др. В частности, такие композиты могут представлять интерес для спинтроники и оптоэлектроники. Одной из таких систем является композит GaSb–MnSb. Соединение MnSb является ферромагнетиком (ФМ) с высокими значениями температуры Кюри ($T_c \sim 600$ К [1]) и намагниченности насыщения (~ 110 ЭМЕ/г [2]), характеризуется металлическим типом проводимости ($dp/dT > 0$) и совместимостью с полупроводниками группы $A^{III}B^V$. С другой стороны, GaSb полупроводник, широко используемый для создания оптоэлектронных приборов в инфракрасной области спектра, в том числе лазеров, светодиодов и др. Нано-

композиты GaSb–MnSb даже при малых концентрациях MnSb в отличие от разбавленных полупроводников GaMnSb могут обладать высокотемпературным ферромагнетизмом [3, 4]. При этом основной интерес для спинтронных приложений представляют ферромагнитные композитные системы в средней области составов [5, 6], однако, в литературе такие исследования для системы GaSb–MnSb практически не представлены. Так, в работах [3, 7] исследовались пленки, полученные методом импульсного лазерного осаждения из композитной мишени $(\text{GaSb})_{59}(\text{MnSb})_{41}$, и было показано, что ферромагнетизм в них связан с кластерами MnSb, которые скапливаются у поверхности пленки. Гранулированные пленки с другим содержанием MnSb и с равномерным распределением включений, или полученные другими методами, не изучались. Также нам неизвестны исследования объемных композитов $(\text{GaSb})_{100-x}(\text{MnSb})_x$ в средней области составов, свойства которых могут существенно отличаться от свойств пленок.

В данной работе приводятся результаты магнитооптических (МО) исследований поликри-

сталлических образцов $(\text{GaSb})_{100-x}(\text{MnSb})_x$ с $x = 30-70$ мол. %, а также референсных поликристаллов MnSb и Mn_2Sb . Для анализа магнитооптических спектров композитов необходимо знание спектров составляющих композит ферромагнетиков. Несмотря на многочисленные исследования магнитных свойств MnSb , магнитооптические спектры этого ферромагнетика ранее получены не были. С другой стороны, в бинарной системе $\text{Mn}-\text{Sb}$ есть еще одно устойчивое соединение — Mn_2Sb , возможность формирования которого стоит учитывать при изучении композитных систем. Поэтому в данной работе представлены магнитооптические спектры как для MnSb , так и для Mn_2Sb .

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез поликристаллов $\text{GaSb}-\text{MnSb}$ проводился сплавлением в соответствующих соотношениях высокочистых элементов в вакуумированных ($\leq 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах, внутренняя часть которых покрывалась пиролитическим графитом. Нагрев ампул вплоть до $870-880^\circ\text{C}$ проводился со ступенчатым понижением скорости. При данной температуре проводилась длительная (более 70 ч) выдержка расплава. Охлаждение расплава проводилось со средней скоростью $30^\circ\text{C}/\text{ч}$. В результате были получены поликристаллические слитки массами 10–13 г с долей фазы MnSb 30–70 мол. %. Часть композитного поликристалла $\text{GaSb}-\text{MnSb}$ с максимальным содержанием фазы MnSb была измельчена в порошок, который был повторно расплавлен в вакуумированной кварцевой ампуле при нагреве до 850°C и закален в водном растворе соли CaCl_2 со средней скоростью охлаждения порядка $100^\circ\text{C}/\text{с}$. При синтезе поликристаллов $\text{GaSb}-\text{MnSb}$ с меньшим содержанием фазы MnSb также добавлялось незначительное количество цинка (в расчете замещения атомов галлия в фазе GaSb порядка 0.1%). Для анализа свойств композитов $\text{GaSb}-\text{MnSb}$ также исследовались референсные поликристаллы MnSb и Mn_2Sb , синтезированные при схожих температурных режимах.

Исследования методом рентгенофазового анализа (РФА) проводились на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, США) с медным анодом ($\lambda = 0.1540$ нм). Представленные дифрактограммы были получены с шагом 0.014° и временем выдержки 1–2 с в каждой точке. Анализ и обработка полученных данных проводились с помощью базы ICDDPDF-2 и программы Diffrac. SuiteEVA. Расчет параметров решетки проводился с помощью программного пакета FullProfSuite.

Магнитооптические (МО) исследования выполнены в геометрии экваториального (поперечного) эффекта Керра (ЭЭК) при 20–300 К в спек-

Таблица 1. Фазовый состав и параметры ячеек для исследуемых образцов

Образец	x, мол. %	Фаза GaSb	Фаза MnSb	
		a (Å)	a (Å)	c (Å)
MnSb	100	—	4.140	5.782
GM-70	69.2	6.096	4.155	5.770
GM-50	52.0	6.098	4.134	5.788
GM-30	31.7	6.097	4.134	5.789
GaSb	0	6.097	—	—

тральном интервале 0.5–4.0 эВ, в магнитном поле до 2.5 кЭ. Использовался динамический метод, при котором измерялось относительное изменение интенсивности р-поляризованного отраженного света при намагничивании образца переменным магнитным полем частотой 40 Гц. Угол падения света составлял 66° . Этим методом измерялись как полевые зависимости МО сигнала при определенных длинах волн, так и спектральные зависимости, т.е. зависимость МО сигнала от длины волны света. Кроме этого, с помощью специализированной установки МО керровского микроскопа (Evicomagnetics GmbH, Германия [8]) выполнена визуализация доменной структуры и получены петли гистерезиса приповерхностной области образцов. Измерения были выполнены на механически отполированных образцах при комнатной температуре в высоком разрешении (область пятна ~ 500 мкм). обработка изображений проводилась программой KerrLab, предоставляемой изготовителями оборудования. Объемные магнитные свойства образцов были измерены на вибрационном магнитометре 7407 фирмы LakeShore, США.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА представлены на рис. 1. Номенклатура исследуемых композитов соответствует примерной доле фазы MnSb в поликристалле (см. табл. 1). Как видно из рис. 1, пики на дифрактограммах композитных образцов соответствуют наличию только двух фаз — кубической фазы GaSb (пр. гр. 216, $F\bar{4}3m$) и гексагональной фазы MnSb (пр. гр. 194, $P6_3/mmc$). Существенных следов наличия дополнительных фаз не наблюдается. При этом увеличение мольной доли фазы MnSb сопровождается увеличением относительных интенсивностей соответствующих пиков, что качественно подтверждает корректность рассчитанных фазовых составов исследуемой серии образцов. По положениям наблюдаемых рентгенодифракционных пиков были рассчитаны пара-

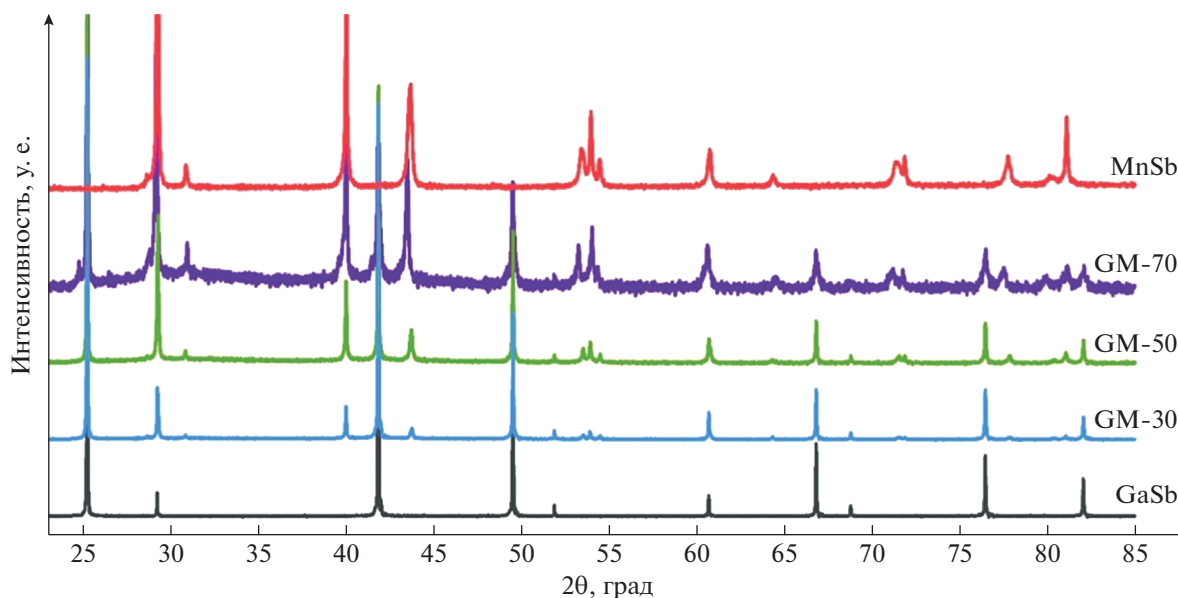


Рис. 1. Дифрактограммы порошков исследуемых композитов GaSb–MnSb в сравнении с данными для референсных поликристаллов MnSb и GaSb.

метры ячеек каждой из фаз, представленные в табл. 1. Как видно из таблицы, вариация параметров ячейки фазы GaSb оказывается несущественной. При этом значения параметров гексагональной ячейки MnSb указывают на небольшое отклонение элементного состава данной фазы от стехиометрического соотношения. Согласно литературным данным [9, 10], в образцах GM-30 и GM-50 (а также референсном поликристалле MnSb) параметры ячейки соответствуют наличию избытка Mn на уровне 0.5–1 ат. %. Наибольшее

отклонение наблюдается для образца GM-70, в котором избыток марганца в фазе MnSb составляет примерно 0.9–1.5 ат. % [9, 10]. В случае избытка атомы марганца начинают занимать позиции в междоузлиях кристалла MnSb, что приводит к ослаблению ферромагнитного отклика такого материала [2]. Тем не менее, в рассматриваемых системах данный эффект должен быть незначителен. В частности, температуры Кюри для исследуемых композитов должны составлять более 530 К [2]. Стоит также отметить, что согласно результатам РФА для закаленного образца GM-70q, процедура закалки не приводит к заметному изменению фазового состава образца или элементного состава фазы MnSb.

На рис. 2 показаны МО спектры соединений MnSb и Mn₂Sb. На вставке показана температурная зависимость ЭЭК сигнала для MnSb при двух энергиях 1.97 и 2.68 эВ. Видно существенное различие МО спектральных зависимостей для этих двух родственных соединений. МО пики (или немонотонность) в окрестности 1.75 и 2.75 эВ присутствуют только в спектрах MnSb. Эти особенности еще более ярко выражены при понижении температуры. По магнитным свойствам трудно различить эти два родственных соединения, тогда как МО спектроскопией можно рассматривать как метод идентификации наличия соответствующей фазы в соединениях на основе MnSb.

МО спектры композитов при 50 К представлены на рис. 3. МО спектры композитов характеризуются всеми отличительными чертами спектра MnSb, то есть присутствуют те же особенности при 1.75 и 2.75 эВ, а амплитуда сигнала в видимой

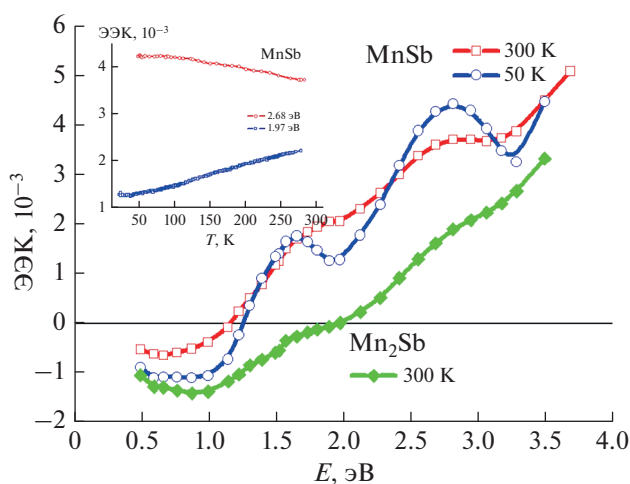


Рис. 2. ЭЭК спектры MnSb (при 50 и 300 К) и Mn₂Sb при 300 К. На вставке показана температурная зависимость ЭЭК сигнала для MnSb при двух энергиях 1.97 и 2.68 эВ.

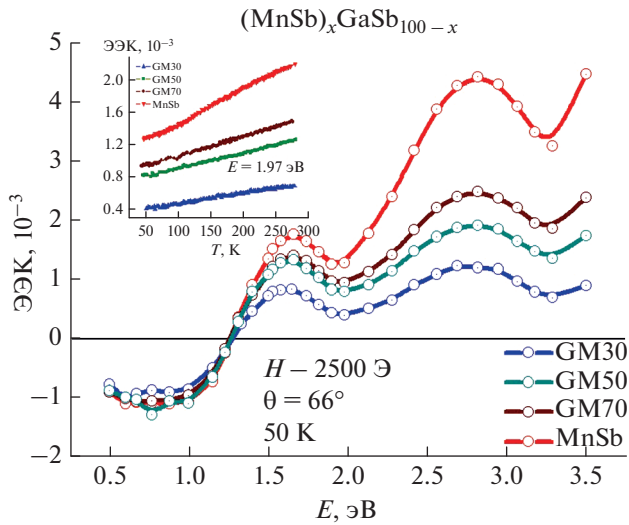


Рис. 3. ЭЭК спектры композитов $(\text{MnSb})_x\text{GaSb}_{100-x}$ при 50 К. На вставке показана температурная зависимость ЭЭК сигнала при 1.97 эВ.

области спектра уменьшается при уменьшении содержания MnSb, но не пропорционально его содержанию. Более того, в интервале 0.5–1.2 эВ амплитуда сигнала практически не зависит от содержания MnSb. Это связано с тем, что МО сигнал зависит не только от намагниченности, но и определяется оптическими свойствами и концентрациями обоих компонент, как это показано для композитов металл–диэлектрик в рамках теории эффективной среды [11]. Можно отметить также, что поведение спектральных зависимостей ЭЭК

для композитов GaSb–MnSb подобно поведению спектров ЭЭК для тонких слоев GaMnSb, содержащих большие включения MnSb [12]. Никаких дополнительных особенностей, связанных с образованием других магнитных фаз кроме MnSb нами не обнаружено. По-видимому, при данном способе получения объемных поликристаллических образцов с макрообразованиями MnSb, проникновение ионов Mn в полупроводник незначительно, а дополнительная магнитная фаза на интерфейсах, если и возникает, то слишком мала и неразрешима МО методами.

Как правило, с повышением температуры МО отклик синхронно следует за изменениями намагниченности. Однако, нами обнаружено аномальное поведение температурной зависимости МО сигнала для определенных длин волн. Так МО отклик при 1.97 эВ не уменьшается как намагниченность, а увеличивается при повышении температуры (вставки рис. 2 и 3). Причем это справедливо для всех составов композитов и соединения MnSb. МО сигнал в видимой области спектра связан с влиянием спин-орбитального взаимодействия на межзонные переходы, в частности на переходы из d -состояний со спином вдоль и против намагниченности. Поэтому полученные данные об аномальном температурном поведении МО сигнала можно считать свидетельством о перераспределении заселенности определенных d -состояний с противоположным индексом спина при повышении температуры. Такое объяснение нуждается в подтверждении расчетами зависящей от температуры электронной структуры соединения MnSb.

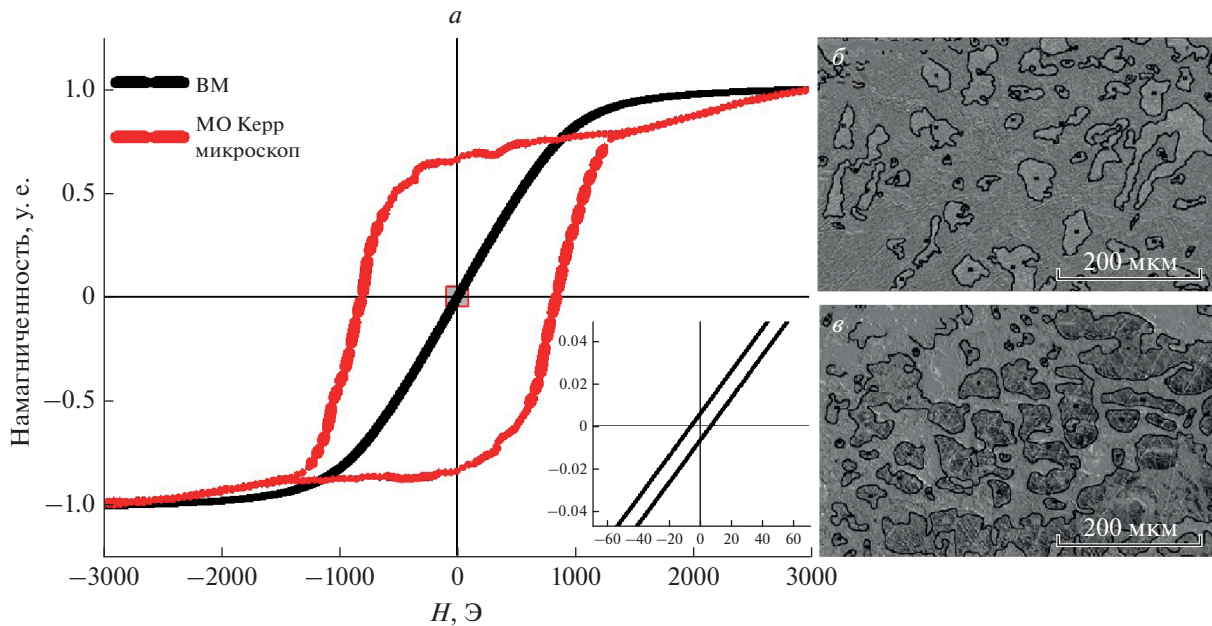


Рис. 4. Нормированные петли гистерезиса для MnSb, полученные на вибрационном магнитометре (BM) и на МО микроскопе (а), макроскопические области перемagnetизации для образцов GM30 (б) и GM70 (в).

Результаты измерений на МО микроскопе в целом подтверждают данные электронно-микроскопических исследований. При перемагничивании хорошо видны области MnSb макроскопического размера, размер которых увеличивается от 10–50 мкм при содержании 31.7 мол. %, до 150–200 мкм при 69.27 мол. % (рис. 4б и 4в). МО микроскопия подтвердила, что магнитные свойства приповерхностной области отличаются от объемной. Это иллюстрируется на рис. 4а, где показана петля гистерезиса для MnSb, полученная на МО микроскопе и полученная с помощью вибрационного магнитометра. Частично это отличие связано с механической полировкой поверхности, но также возможна разная дефектность структуры в объеме и вблизи поверхности, и отличия в магнитной анизотропии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

МО спектры композитов GaSb–MnSb характеризуются всеми основными чертами спектров MnSb и нами не обнаружено каких-либо дополнительных МО переходов, свидетельствующих о наличии других, кроме MnSb, магнитных фаз, связанных с диффузией Mn в матрицу GaSb или интерфейсами. По-видимому, эти эффекты возможны в нанокompозитах, а в данных образцах частицы MnSb имеют макроразмеры от 15–20 мкм при 31.7 мол. % MnSb до 150–200 мкм при 69.2 мол. % MnSb. Обнаружена аномалия в температурной зависимости МО отклика при определенных длинах волн, которая выражается в увеличении сигнала при повышении температуры, несмотря на уменьшение намагниченности. Так как МО отклик связан с межзонными переходами с участием *d*-состояний со спином вдоль и против намагниченности, то эта аномалия указывает на перераспределение заселенности *d*-состояний с

повышением температуры. Найдено также отличие магнитных свойств приповерхностной области, в которой формируется МО сигнал, от объемных магнитных свойств.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20220) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liang D., Yang Y.B., Yang W.Y. et al. // J. Alloys. Compounds. 2021. V. 856. Art. No. 158184.
2. Okita T., Makino Y. // JPSJ. 1968. V. 25. No. 1. P. 120.
3. Oveshnikov L.N., Nekhaeva E.I., Kochura A.V. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V. 9. No. 1. P. 2457.
4. Ganesan K., Bhat H.L. // J. Supercond. Nov. Magn. 2008. V. 21. P. 391.
5. Sato K., Katayama-Yoshida H. // Semicond. Sci. Technol. 2002. V. 17. No. 4. P. 367.
6. Schmidt G. // J. Phys. D. 2005. V. 38. No. 7. Art. No. R107.
7. Коплак О.В., Поляков А.А., Давыдов А.Б. и др. // ЖЭТФ. 2015 Т. 147. № 6. С. 1170; Koplak O.V., Polyakov A.A., Davydov A.B. et al. // JETP. 2015. V. 120. No. 6. P. 1012.
8. <http://evicomagnetics.com/productss/magneto-optical-kerr-microscope-magnetometer>.
9. Teramoto I., Van Run A. // J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29. No. 2. P. 347.
10. Kainzbauer P., Richter K.W., Ipser H. // JPED. 2016. V. 37. No. 4. P. 459.
11. Ганьшина Е.А., Вашук М.В., Виноградов А.Н. и др. // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. № 5. С. 1172; Gan'shina E.A., Vashuk M.V., Vinogradov A.N. et al. // JETP. V. 98. No. 5. P. 1027.
12. Gan'shina E.A., Golik L.L., Kovalev V.I. et al. // Solid State Phenom. 2012. V. 190. P. 562.

Magneto-optical spectroscopy of GaSb–MnSb composites

E. A. Ganshina^{a, *}, I. M. Pripechenkov^a, N. N. Perova^a, E. S. Kanazakova^a, L. N. Oveshnikov^b, M. Jaloliddinzoda^c, A. I. Ril'd^d, A. B. Granovsky^{a, e}, B. A. Aronzon^b

^a Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991 Russia

^b Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^c National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049 Russia

^d Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^e Institute of Theoretical and Applied Electrodynamics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412 Russia

*e-mail: egan@mail.ru

Polycrystalline samples of (GaSb)_{100-x}(MnSb)_x composites with $x = 69.2, 52.0$ and 31.7 mol %, MnSb, Mn₂Sb compounds were synthesized and their magneto-optical properties in the equatorial (transverse) Kerr effect geometry were studied. The difference of magneto-optical spectra for related compounds MnSb and Mn₂Sb is shown. The anomalous temperature behavior of the magneto-optical signal in the composites and MnSb with decreasing temperature is associated with a redistribution of the population of *d*-states with the opposite spin index.