НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2019, том 55, № 9, с. 920–926

УДК 548.4;548.73;548.735.6

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА МАГНИТОГРАНУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУР ПОЛУПРОВОДНИК–ФЕРРОМАГНЕТИК НА ПРИМЕРЕ $A^{II}GeAs_2$, ГДЕ A^{II} – Zn, Cd

© 2019 г. С. Ф. Маренкин[1, 2, *], И. В. Федорченко[1], А. Д. Изотов[1], М. Г. Васильев[1]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

[2]Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Ленинский пр., 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: marenkin@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.05.2018 г.
После доработки 13.03.2019 г.
Принята к публикации 08.04.2019 г.

Представлен аналитический обзор, посвященный физико-химическим основам синтеза гранулированных структур в системах полупроводник–ферромагнетик. В этих системах в качестве полупроводников представлены соединения $A^{II}B^{IV}C_2^V$, $A_2^{II}C_3^V$ и $A^{II}C_2^V$, а в качестве ферромагнетика может использоваться MnAs. Показано, что в устройствах спинтроники магнитогранулированные структуры являются альтернативой сверхрешеток и на них возможны эффекты ГМС и ТМС. Показано, что из-за высокой подвижности носителей заряда применение полупроводников в качестве матрицы более предпочтительно по сравнению с металлами или диэлектриками. Сформулированы основные принципы создания гранулированных структур с высокими значениями магнетосопротивления на основе систем эвтектического типа. При кристаллизации эвтектики имеет место одновременная кристаллизация всех фаз, входящих в состав эвтектики, с образованием специфической мелкодисперсной структуры. Использование высоких скоростей охлаждения способствует метастабильной кристаллизации. Это вызывает синергетический эффект, стимулирующий наноструктуризацию, и способствует созданию гранулированных структур. Представлены результаты исследований систем полупроводник–ферромагнетик и показана возможность получения в них магнитогранулированных структур с высокими значениями магнетосопротивления.

Ключевые слова: спинтроника, магнитогранулированные структуры, полупроводники, ферромагнетики

DOI: 10.1134/S0002337X19090069

ВВЕДЕНИЕ

Гранулированные структуры являются альтернативой сверхрешеток в устройствах спинтроники. В настоящее время спинтроника является одним из наиболее динамично развиваемых направлений электроники. Это связано с тем, что управлять спином электрона энергетически эффективней, чем зарядом электрона. В России и за рубежом интенсивно проводятся исследования по создания спиновых диодов, транзисторов и других традиционных устройств электроники. Однако исследования по созданию таких устройств находятся на макетном или модельном уровнях [1, 2]. Реально существующие устройства спинтроники – это устройства магнитной памяти, которые выпускаются в огромном количестве, т.к. входят в состав всех современных компьютеров [3, 4]. Устройства магнитной памяти основаны на двух эффектах: гигантского (**ГМС**) или туннельного (**ТМС**) магнетосопротивления [5, 6]. Гетерогенные магнитоупорядоченные системы рассматриваются как аналоги сверхрешеток, в литературе они более известны как магнитогранулированные структуры [7–11]. Магнитогранулированная структура состоит из немагнитной матрицы и наночастиц ферромагнетика. В качестве материалов матрицы могут быть использованы металлы, полупроводники и диэлектрики [12, 13]. Величины эффектов ГМС и ТМС, наблюдаемых в гранулированных структурах, ниже, чем на сверхрешетках, однако они имеют ряд преимуществ: менее тру-

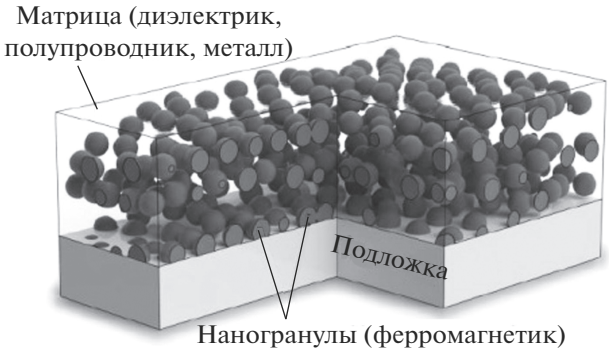

Рис. 1. Схематичное изображение гранулированной структуры.

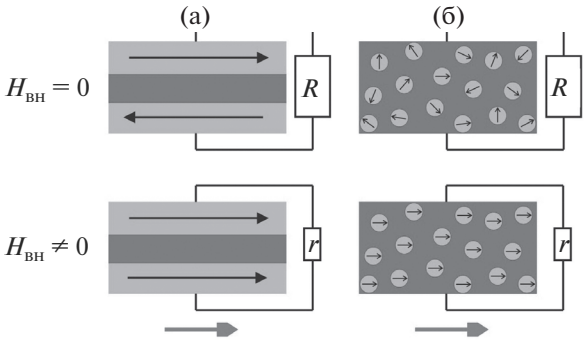

Рис. 2. Схема возникновения эффекта ГСМ в сверхрешетках (а) и в гранулированных структурах (б).

доемкие методы получения, более мягкие требования к размерности ферромагнетика и немагнетика, возможность формирования устойчивой границы раздела фаз [14–19]. Поэтому синтезом и изучением свойств магнитогранулированных структур занимаются довольно интенсивно.

На рис. 1 представлено схематическое изображение магнитогранулированной структуры [11]. Природа эффекта ГМС в магнитогранулированных структурах и сверхрешетках аналогична. На рис. 2 представлена схема возникновения эффекта ГМС. В качестве материала матрицы используют немагнитные металлы или диэлектрики (как правило, оксиды). В качестве ферромагнетиков выбирают железо, кобальт, никель или сплавы на их основе. В наших работах в качестве материала матрицы используются полупроводники. Полупроводники по сравнению с металлами и диэлектриками обладают высокими подвижностями носителей заряда, что позволяет увеличивать время спиновой релаксации и повышать эффективность поляризации спинового транспорта.

Для синтеза магнитогранулированной структуры в системах полупроводник–ферромагнетик, во-первых, нужны компоненты, которые образовывали бы между собой эвтектику и имели минимальную взаиморастворимость. При кристаллизации эвтектики происходит одновременная кристаллизация всех составляющих ее фаз, что приводит к образованию специфической мелкодисперсной структуры. Во-вторых, необходимы высокие скорости охлаждения, способствующие метастабильной кристаллизации, вызывающие синергетический эффект, стимулирующий наноструктуризацию. Оба этих фактора должны учитываться при создании гранулированной структуры.

В качестве ферромагнитных компонентов систем эвтектического типа были выбраны соединения MnP, MnAs и MnSb, которые являются полуметаллическими ферромагнетиками с высокими температурами Кюри: 290, 315 и 590 K соответственно [20–27]. В качестве полупроводников выбраны соединения $A^{II}B^{IV}C_2^{V}$, $A_2^{II}C_3^{V}$ и $A^{II}C_2^{V}$ [19, 21], в состав которых входит элемент пятой группы (в представленном обзоре это мышьяк), кристаллическая структура этих полупроводников значительно отличается от кристаллической структуры соединения MnAs, что позволяет предполагать большую вероятность образования систем эвтектического типа или систем со значительными областями расслоения.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение систем полупроводник–ферромагнетик (MnAs) было выполнено комплексом методов физико-химического анализа: РФА, ДТА и ДСК. Микроструктурные исследования проводили с помощью СЭМ, АСМ и оптического микроскопа “Эпиквант”. Образцы синтезировали с интервалом 10 мол. % из исходных полупроводниковых соединений и моноарсенида марганца вакуумно-ампульным методом. Как видно из данных табл. 1, системы были эвтектического типа или со значительными областями расслоения, микроструктуры эвтектик в зависимости от состава были пластинчатые, столбчатые, игольчатые [25, 26]. Основываясь на работах Я.Б. Зельдовича о зародышеобразовании, в условиях значительных пересыщений [28, 29] синтезировали композиты с нанокластерами ферромагнетика MnAs.

В дальнейшем в композиционных сплавах исследовалось влияние фактора дисперсности на электрические и магнитные свойства в широком

Таблица 1. Результаты исследования систем полупроводник–MnAs

Система	Координаты эвтектики		Микроструктура эвтектики	Источник
	MnAs, мол. %	$t_{пл}$, °C		
$ZnSiAs_2$–MnAs	87	847	Столбчатая	[23]
$ZnSnAs_2$–MnAs	45	744	Игольчатая	[22]
$ZnGeAs_2$–MnAs	49	816	Пластинчатая	[24]
$CdGeAs_2$–MnAs	18	620	Игольчатая	[22]
$Zn_{0.9}Cd_{0.1}GeAs_2$–MnAs	43	756	Пластинчатая	[22]
$Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2$–MnAs	24	615	Игольчатая	[22]
Zn_3As_2–MnAs	50	815	Пластинчатая	[25]
$ZnAs_2$–MnAs	27	716	Игольчатая	[26]

интервале температур и магнитных полей [21, 27]. В системе $ZnGeAs_2$–MnAs было приготовлено два вида образцов. При получении образцов первого вида расплав кристаллизовался в обычных условиях, в режиме выключенной печи, скорость охлаждения составляла ~1.5×10^{-2} K/c. Расплавы второго вида кристаллизовались в режиме закалки. Скорость охлаждения составляла ~1×10^2 K/c. В качестве закалочной среды использовали солевые растворы с высокой теплопроводностью. Микроструктурные исследования показали, что синтезированные сплавы были эвтектического типа, размер кристаллитов арсенида марганца в них зависел от скорости охлаждения. При увеличении скорости на 4 порядка средний размер кристаллитов арсенида марганца изменялся на 3 порядка – от 5×10^4 до $\leq 6 \times 10^1$ нм. Для образцов второго вида на кривых ДСК наблюдалось отсутствие теплового эффекта структурного превращения α- – β-MnAs, при этом температура Кюри сдвигалась в сторону более высоких значений: от 318 до 351 K, что соответственно иллюстрируют рис. 3 и 4. На рис. 3 представлены результаты ДСК образцов состава 30 мол. % MnAs + 70 мол. % $ZnGeAs_2$ первого (а) и второго вида (б). Температурные зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости этих образцов приведены на рис. 4. Существенные различая в свойствах показывают возрастающую роль поверхностных явлений с ростом дисперсности.

На рис. 5а показано изменение сопротивления от магнитного поля для сплава $ZnGeAs_2$ с MnAs. При приложении внешнего поля сперва сопротивление резко падало с ростом величины магнитного поля, а затем наблюдалось насыщение. Величина магнетосопротивления достигала 60%. Вид магнетосопротивления практически соответствовал результатам, которые наблюдали А. Ферт

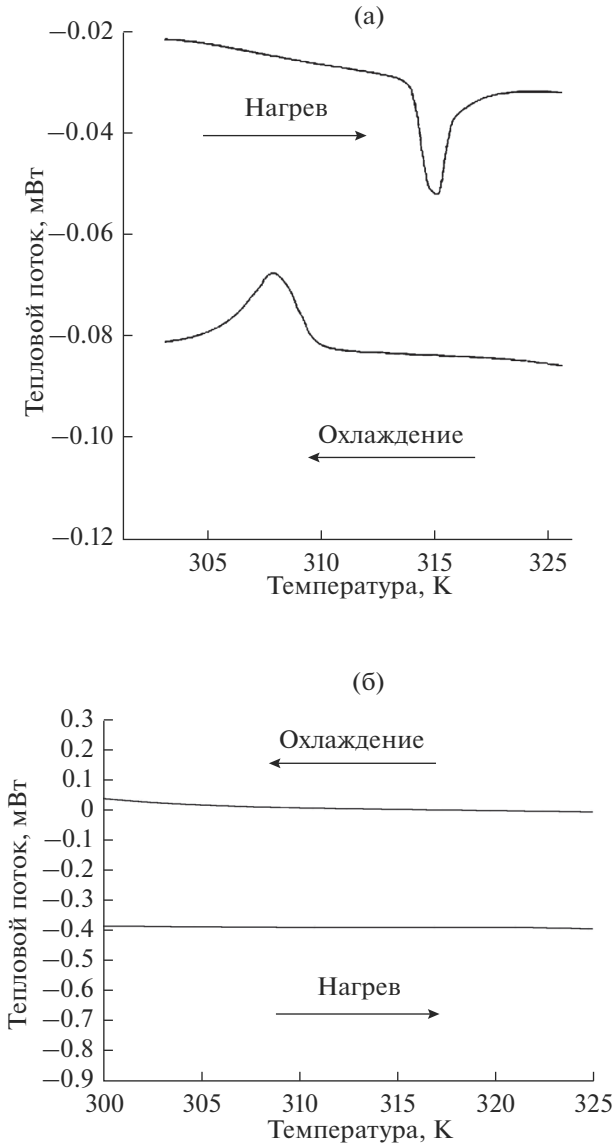

Рис. 3. Данные ДСК образцов состава 30 мол. % MnAs + + 70 мол. % $ZnGeAs_2$, закристаллизованных со скоростью 1×10^{-2} (а) и 1.5×10^2 K/c (б).

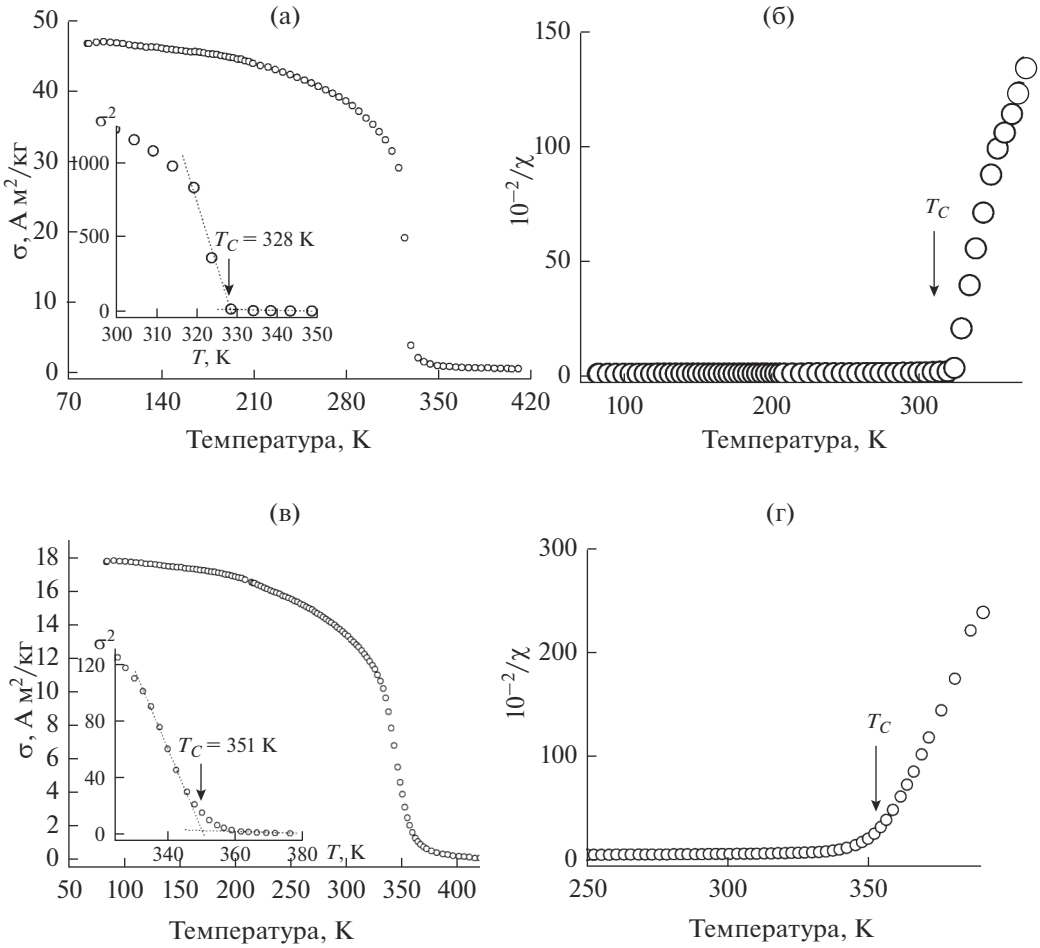

Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности (а, в) и магнитной восприимчивости (б, г) образцов состава 30 мол. % MnAs + 70 мол. % $ZnGeAs_2$, закристаллизованных со скоростью 1×10^{-2} (а, б) и 1.5×10^2 K/с (в, г).

и П. Грюнберг при открытии эффекта ГМС [5, 6]. Для сплавов $CdGeAs_2$ с MnAs изменение сопротивления имело другой вид. Сопротивление резко возрастало с увеличением магнитного поля и при этом отсутствовало насыщение (рис. 5б). По всей видимости, положительное магнетосопротивление, наблюдаемое в системе $CdGeAs_2$–MnAs, – это баллистическое магнетосопротивлеине, причиной которого является сила Лоренца. Значительная величина магнетосопротивления объясняется тем, что измерения проводили в сильных магнитных полях, а также тем, что полупроводник $CdGeAs_2$ обладает относительно высокой подвижностью носителей заряда. Для подтверждения этих выводов были приготовлены сплавы твердых растворов $ZnGeAs_2$ с $CdGeAs_2$ с последующим введением арсенида марганца. Для определения границ твердых растворов была исследована система $ZnGeAs_2$–$CdGeAs_2$. Результаты оказались неожиданными. Несмотря на близость кристаллических структур соединений, твердые растворы имеют узкие границы (рис. 6) с большой областью распада. Поэтому магнитополевые измерения были выполнены на сплавах твердых растворов, близких по составу к соединениям $ZnGeAs_2$ и $CdGeAs_2$. Характер изменения сопротивления (рис. 7) от магнитного поля в случае твердых растворов как со стороны $ZnGeAs_2$, так и со стороны $CdGeAs_2$ не изменился, но величина эффектов уменьшилась, произошло как бы их сближение. Особенность поведения магнетосопротивления в кадмиевой и цинковой системах, по-видимому, связана с различием в микроструктурах эвтектик этих систем. На рис. 8 представлены микроструктуры эвтектик $ZnGeAs_2$ + MnAs (51 мол. % $ZnGeAs_2$ и 49 мол. % MnAs) (а); $CdGeAs_2$ + MnAs (82 мол. % $CdGeAs_2$ и 18 мол. %) (б). Первая из них относится к эвтектикам пластинчатого типа, вторая – к игольчатым эвтектикам.

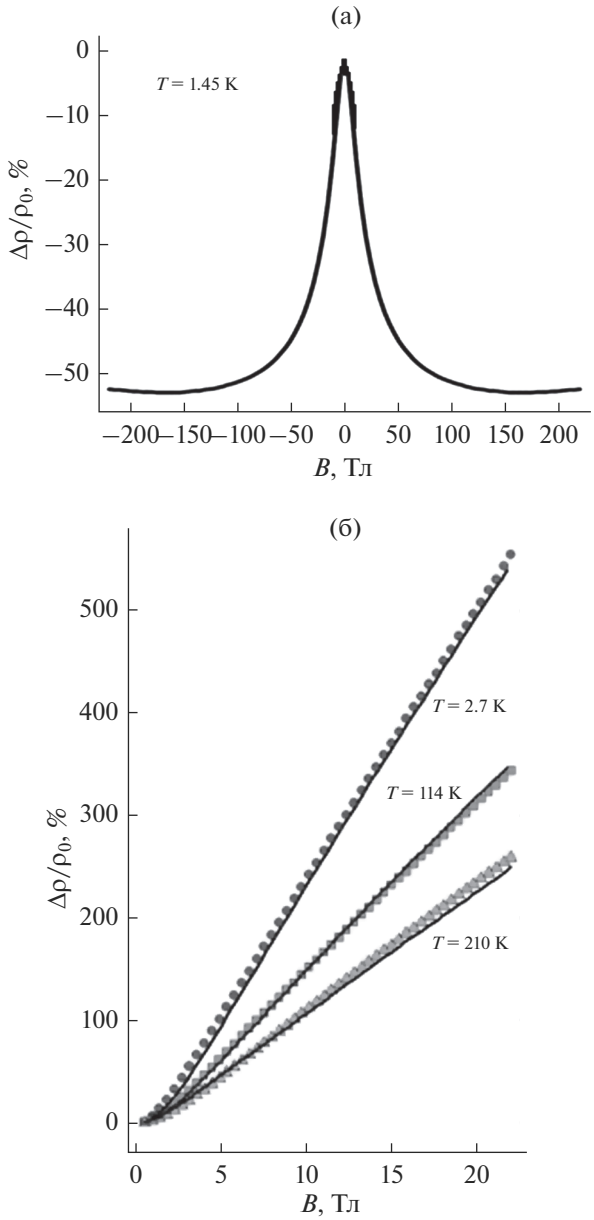

Рис. 5. Магнитополевые зависимости сопротивления сплавов 86 мол. % $ZnGeAs_2$ с 14 мол. % MnAs (а), 87 мол. % $CdGeAs_2$ с 13 мол. % MnAs (б).

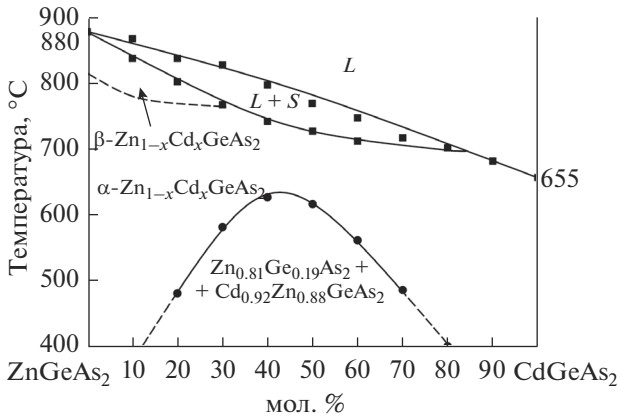

Рис. 6. Диаграмма состояния системы $ZnGeAs_2$–$CdGeAs_2$.

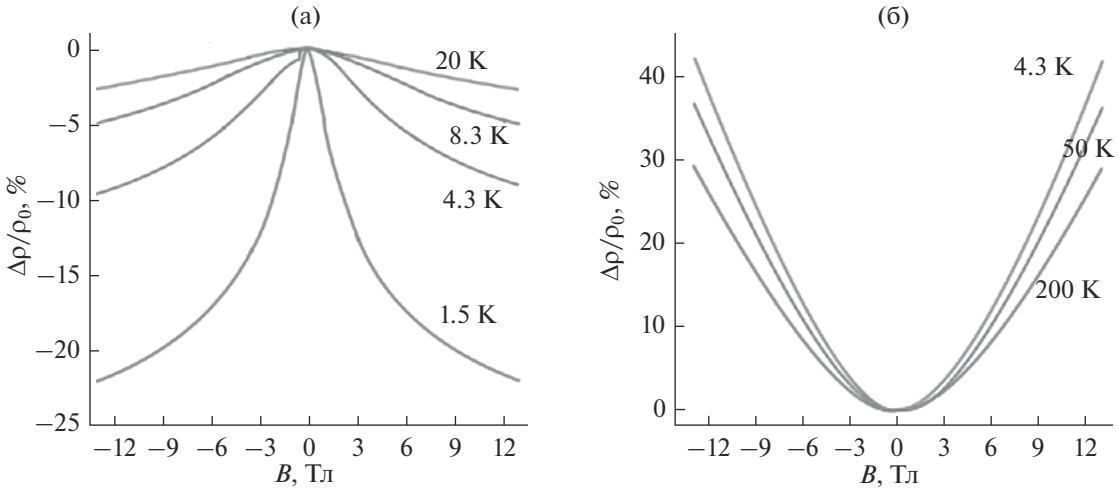

Рис. 7. Магнитополевые зависимости сопротивления сплавов твердых растворов 86 мол. % $Zn_{0.92}Cd_{0.08}GeAs_2$ с 14 мол. % MnAs (а) и 87 мол. % $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2$ с 13 мол. % MnAs (б).

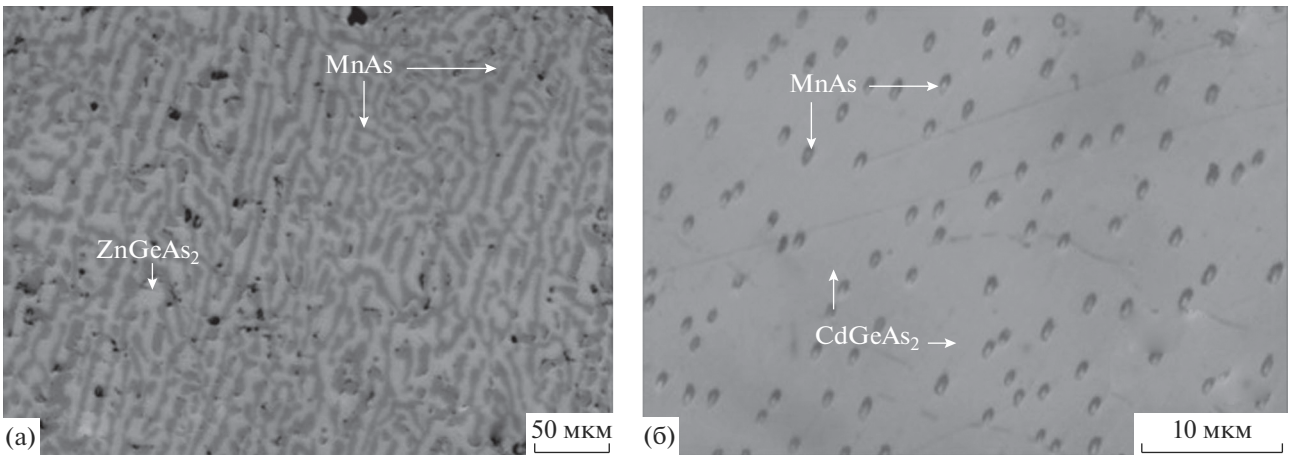

Рис. 8. Микроструктура сплавов 51 мол. % $ZnGeAs_2$ + 49 мол. % MnAs (а) и 82 мол. % $CdGeAs_2$ + 18 мол. % MnAs (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что применение полупроводников в качестве матрицы магнитогранулированных структур из-за высокой подвижности носителей заряда предпочтительнее по сравнению с металлами или диэлектриками. Сформулированы основные принципы создания гранулированных структур с высокими значениями магнетосопротивления на основе систем эвтектического типа. При кристаллизации эвтектики имеет место одновременная кристаллизация всех ее фаз, и образуется специфическая мелкодисперсная структура эвтектических сплавов. Использование высоких скоростей охлаждения способствует метастабильной кристаллизации, что вызывает синергетический эффект, стимулирующий наноструктуризацию, необходимую при создании гранулированных структур.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (тема № 0088-2014-0003) при частичной поддержке программы Президиума РАН I.35 “Научные основы создания новых функциональных материалов” и РФФИ № 16-03-00150.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iqbal M.Z., Qureshi N.A., Hussain G.* Recent Advancements in 2D-Materials Interface Based Magnetic Junctions for Spintronics // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 457. P. 110–125. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.084
2. *Van Dorpe P., Liu Z., Roy W.V., Motsnyi V.F., Sawicki M., Borghs G., De Boeck J.* Very High Spin Polarization in GaAs by Injection from a (Ga, Mn)As Zener Diode //

Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 3495–3497.
https://doi.org/10.1063/1.1738515

3. *Ферт А.* Происхождение, развитие и перспективы спинтроники // Успехи физ. наук. 2008. Т. 178. № 12. С. 1336–1348.
https://doi.org/10.3367/UFNr.0178.200812f.1336
4. *Огнев А.В., Самардак А.С., Воробьев Ю.Д., Чеботкевич Л.А.* Магнитная анизотропия Co/Cu/Co пленок с косвенной обменной связью // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 6. С. 1054–1057.
5. *Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al.* Giant Magnetoresistance of (001) Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2472–2475.
https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2472
6. *Grünberg P., Schreiber R., Pang Y. et al.* Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. № 8. P. 3750–3752.
7. *Xiong P., Xiao G., Wang J.Q., Xiao J.Q., Jiang J.S., Chien C.L.* Extraordinary Hall Effect and Giant Magnetoresistance in the Granular Co-Ag System // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 3220–3223.
https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.3220
8. *Berkowitz A.E., Mitchell J.R., Carey M.J., Young A.P., Rao D., Starr A., Zhang S., Spada F.E., Parker F.T., Hutten A., Thomas G.* Giant Magnetoresistance in Heterogeneous Cu–Co and Ag–Co Alloy Films // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. № 10. P. 5320–5325.
https://doi.org/10.1063/1.353767
9. *Chien C.L., Xiao J.Q., Jiang J.S.* Giant Negative Magnetoresistance in Granular Ferromagnetic Systems (Invited) // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. № 10. P. 5309–5314.
https://doi.org/10.1063/1.353765
10. *Milner A., Gerber A., Groisman B. et al.* Spin-Dependent Electronic Transport in Granular Ferromagnets // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. № 3. P. 475–478.
https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.475
11. *Dubiel B., Wolf D., Czyrska-Filemonowicz A.* TEM and Electron Holography Analyses of Granular and Thin Layered Cu–Co Magnetic Materials // Ultramicroscopy. 2010. V. 110. № 5. P. 433–437.
https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.10.017
12. *Wang C.Z., Zhang P., Zheng L., Xiao X., Rong Y.* Influence of Annealing on Microstructure and Magnetic-Transport of FeCo–Al_2O_3 Nanogranular Films // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 3422–3430.
https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.12.121
13. *Огнев А.В., Самардак А.С., Воробьев Ю.Д., Чеботкевич Л.А.* Магнитная анизотропия Co/Cu/Co пленок с косвенной обменной связью // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 6. С. 1054–1057.
14. *Polyakov V.V., Polyakova K.P., Seredkin V.A., Patrin G.S.* Magneto–Optical Kerr Effect Enhancement in Co–Ti–O Nanocomposite Films // Solid State Phenomena. 2012. V. 190. P. 506–509.
https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.190.506
15. *Аронзон Б.А., Варфоломеев А.Е., Ковалев Д.Ю., Ликальтер А.А., Рыльков В.В., Седова М.А.* Проводимость, магнетосопротивление и эффект Холла в гранулированных пленках Fe/SiO_2 // ФТТ. 1999. Т. 41. № 6. С. 944.
16. *Oksuzoglu R.M., Elmali A., Weirich T.E., Fuess H., Hahn H.* Evolution of the Surface Roughness (dynamic scaling) and Microstructure of Sputter-Deposited $Ag_{75}Co_{25}$ Granular Films // J. Phys. Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 9237–9245.
https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/44/306
17. *Du J., Zhang B., Zheng R.K., Zhang X.X.* Memory Effect and Spin-Glass-Like Behavior in Co–Ag Granular Films // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 14415.
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.014415
18. *Socolovsky L.M., Denardin J.C., Brandl A.L., Knobel M.* Magnetotransport, Magnetic, and Structural Properties of TM–SiO_2 (TM = Fe, Co, Ni) Granular Alloys // Mater. Charact. 2003. V. 50. P. 117–121.
https://doi.org/10.1016/S1044-5803(03)00077-9
19. *Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Федорченко И.В., Новоторцев В.М.* Синтез магнитогранулированных структур в системах полупроводник–ферромагнетик // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 343–348.
https://doi.org/10.7868/S0044457X15030149
20. *Пашкова О.Н., Изотов А.Д., Саныгин В.П., Филатов А.В.* Ферромагнетизм сплава GaSb (2% Mn) // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1570–1573.
https://doi.org/10.7868/S0044457X1411018X
21. *Novotortsev V.M., Kochura A.V., Marenkin S.F.* New Ferromagnetic Based on Manganese-Alloyed Chalcopyrites $A^{II}B^{IV}C_2^{V}$ // Inorg. Materials. 2010. V. 46. № 13. P. 1421–1433.
https://doi.org/10.1134/S0020168510130029
22. *Пашкова О.Н., Изотов А.Д., Саныгин В.П., Филатов А.В.* Кластерный магнетизм в легированном InSb // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 7. С. 899–903.
https://doi.org/10.7868/S0044457X14070241
23. *Fedorchenko I.V., Ril' A.I., Marenkin S.F., Rabinovich O.I., Legotin S.A., Didenko S.I., Skupinski P., Kilanski L., Dobrowolski W.* Phase Diagram of the Zn-$SiAs_2$–MnAs System // J. Cryst. Growth. 2017. V. 468. P. 683–687.
https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.10.029
24. *Аронов А.Н., Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Васильев П.Н., Боева Н.М.* Изучение фазовых равновесий в системе $ZnGeAs_2$–MnAs // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 1. С. 109–114.
https://doi.org/10.7868/S0044457X16010050
25. *Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Трухан В.М., Труханов С.В., Шелковая Т.В., Васильев П.Н., Желудкевич А.Л.* Диаграмма состояния системы Zn_3As_2–MnAs // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 12. С. 1723–1727.
https://doi.org/10.7868/S0044457X15120181
26. *Marenkin S.F., Ril A.I., Fedorchenko I.V.* Phase Diagram of $ZnAs_2$–MnAs System // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 2. P. 219–221.
https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.038
27. *Маренкин С.Ф., Аронов А.Н. Федорченко И.В. и др.* Влияние дисперсности на магнитоструктурное превращение арсенида марганца в сплавах с $ZnGeAs_2$ // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 12. С. 1269–1274.
28. *Зельдович Я.Б.* Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. М.: Наука, 1984. 374 с.
29. *Крапухин В.В., Соколов И.А., Кузнецов Г.Д.* Технология материалов электронной техники. М.: МИСИС, 1995, 493 с. ISBN: 5-87623-004-9.