

03,05,13

Влияние температур роста и постростового отжига на магнитные свойства наночастиц $Mn_{1+x}Sb$, внедренных в тонкие пленки GaSb

© А.И. Дмитриев^{1,2}, А.В. Кочура³, А.П. Кузьменко³, Л.С. Паршина⁴, О.А. Новодворский⁴,
О.Д. Храмова⁴, Е.П. Кочура³, А.Л. Васильев⁵, Е.И. Нехаева⁶, Б.А. Аронзон⁶

¹ Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

² Российский университет транспорта,
Москва, Россия

³ Юго-Западный государственный университет,
Курск, Россия

⁴ Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
филиал ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,
Шатура, Россия

⁵ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

⁶ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия

E-mail: aid@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 25 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 15 октября 2019 г.

Принята к публикации 15 октября 2019 г.

Исследованы магнитные свойства двухфазных гранулированных пленок полупроводник-ферромагнетик GaSb–MnSb, полученных методом импульсного лазерного осаждения, в зависимости от температур роста и постростового отжига.

Ключевые слова: антимонид марганца, ферромагнитные пленки, отжиг, спинтроника.

DOI: 10.21883/FTT.2020.02.48941.597

1. Введение

Бинарные интерметаллические соединения MnX , образованные марганцем с пниктидами ($X = P, As, Sb$ или Bi), представляют интерес из-за особенностей электронных и магнитных свойств [1,2]. Из этого класса материалов антимонид марганца ($MnSb$), а также соединения и структуры на его основе, вызывают значительный интерес. Этот класс материалов имеет достаточно высокую температуру Кюри $T_C = 587$ К [3], которую можно варьировать в широком диапазоне значений при изменении состава $Mn_{1+x}Sb$ без изменения его кристаллической структуры. $Mn_{1+x}Sb$ проявляет тесную взаимосвязь между ферромагнитными, термодинамическими, оптическими и структурными свойствами, и эта особенность может найти применение в устройствах магнитного охлаждения [4,5], спинтроники [6,7] и магнитооптики [8]. Кроме того, недавно было теоретически предсказано, что в $MnSb$ при низких температурах при приложении давления может возникнуть сверхпроводимость [9], которая имеет нетривиальную природу. Ранее подобная сверхпроводимость была обнаружена экспериментально для MnP [10], и в настоящее время является предметом интенсивного изучения [11].

Разнообразие интересных свойств соединения $MnSb$ в сочетании с возможностью их практического применения побуждает к поиску способов его получения как в

виде тонких пленок, нанесенных на различные подложки [12–15], так и в виде свободных или внедренных в полупроводниковую матрицу наночастиц [16–20]. В последнем случае двухфазные гранулированные системы полупроводник– $MnSb$ проявляют свойства, обусловленные влиянием магнитной подсистемы на электрические свойства материала [21–24]: отрицательное магнитосопротивление и аномальный эффект Холла, который для пленок GaSb– $MnSb$ наблюдался до температур выше комнатной, что обуславливает интерес к ним из-за их перспективности для использования в устройствах спинтроники.

Для ферромагнитных пленок пленок GaSb– $MnSb$ в работе [25] определены основные магнитные характеристики (коэрцитивная сила, температура блокировки, константа магнитной анизотропии и т. д.), а также исследована зависимость намагниченности от концентрации носителей заряда. Так же было изучено спонтанное перемагничивание наночастиц $Mn_{1+x}Sb$, внедренных в тонкие пленки GaSb [26] и установлена взаимосвязь между их спонтанным и вынужденным перемагничиванием [27]. В работах [28,29] указывается, что отжиг пленок приводит к заметному увеличению температуры блокировки и константы магнитной анизотропии наночастиц $Mn_{1+x}Sb$, а также к изменению дисперсии их магнитной анизотропии. Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что изменение магнитной анизотро-

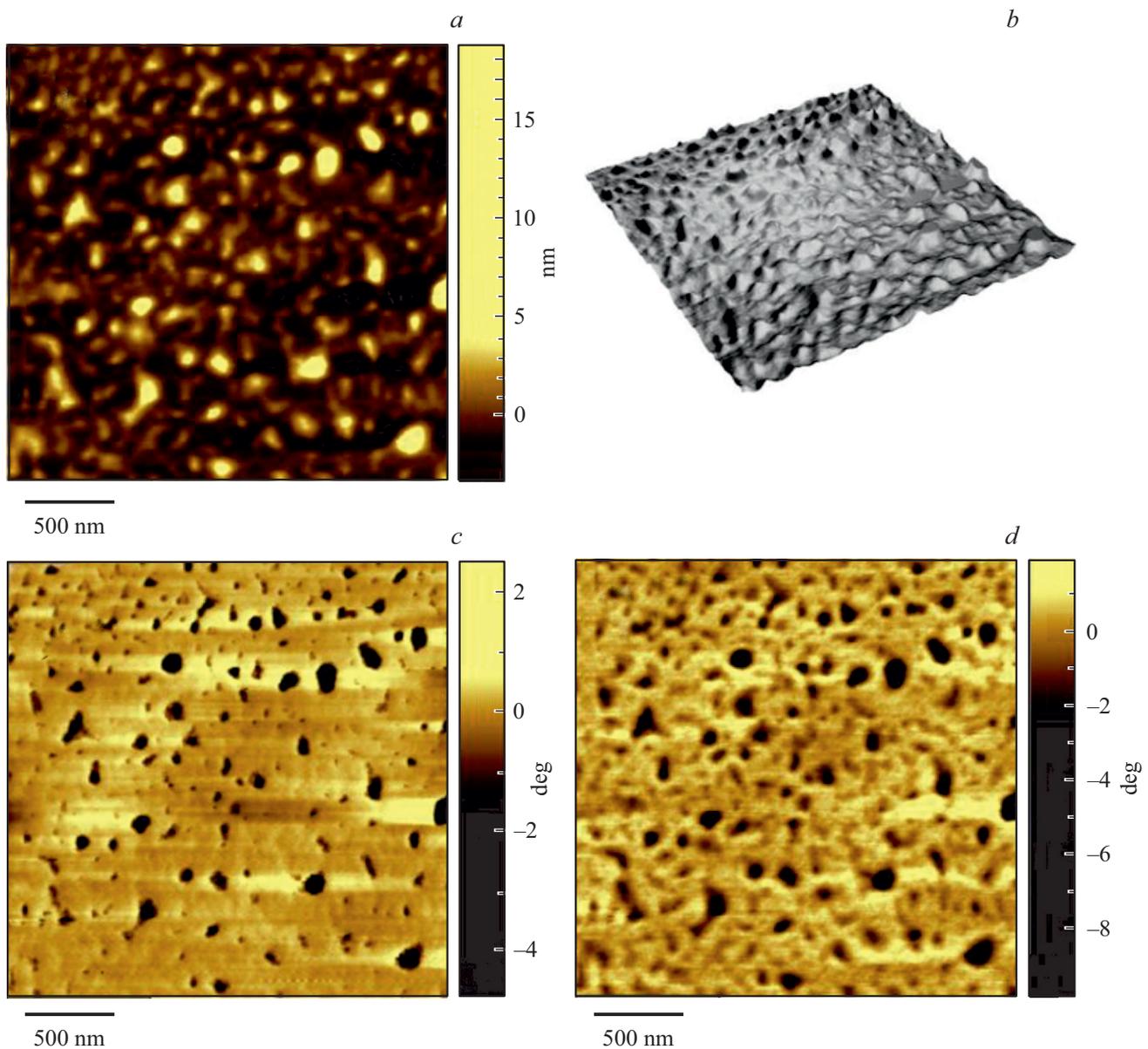


Рис. 1. Изображения участка поверхности отожженной пленки, выращенной при температуре $T_{gr} = 50^\circ\text{C}$, полученные с помощью СЗМ в режимах: атомно-силовой микроскопии (a) с ее 3D-визуализацией (b), фазового контраста (c) и магнитно-силовой (d) микроскопии при температуре 370 K.

пии образцов в результате термообработки обусловлено переходом кристаллической структуры магнитных нановключений MnSb из гексагональной (п.г. $P6_3/mmc$) в кубическую (п.г. $F-43m$). В образцах при отжиге могут протекать несколько термоактивированных процессов. Вклад в увеличение магнитной анизотропии при отжиге могут давать как структурный фазовый переход [29], так и рассогласование кристаллических решеток между MnSb и GaSb, увеличение среднего объема наночастиц MnSb, а также изменение их стехиометрии. Целью настоящей работы является отслеживание изменения в результате отжига стехиометрии наночастиц $Mn_{1+x}Sb$, внедренных в пленки GaSb, как причины изменения их магнитных свойств.

2. Методика эксперимента

Пленки GaSb–MnSb толщиной ~ 100 nm и площадью ~ 1 cm² были получены из мишеней сплава GaSb–MnSb эвтектического состава (41 mol.% MnSb и 59 mol.% GaSb) методом импульсного лазерного осаждения в режиме сепарации капель в условиях высокого вакуума (10^{-6} Torr). В качестве подложек использовался монокристаллический сапфир ориентации (0001). Было получено пять серий образцов, различающихся температурой роста: образец 1 — $T_{gr} = 50$, 2 — $T_{gr} = 100$, 3 — $T_{gr} = 200$, 4 — $T_{gr} = 250$, 5 — $T_{gr} = 300^\circ\text{C}$. После осаждения часть образцов была подвергнута отжигу в вакууме при температуре 350°C в течение 30 min.

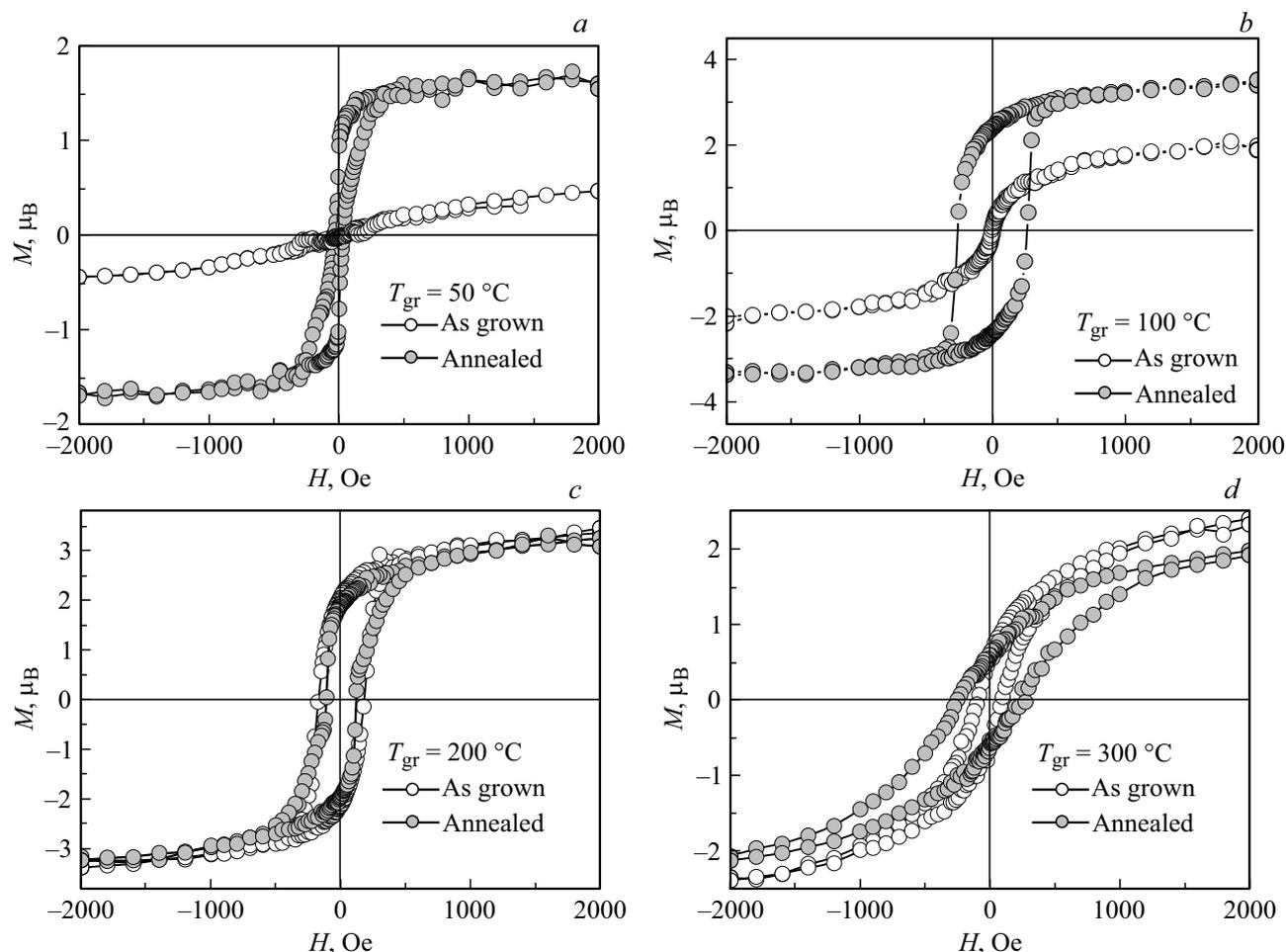


Рис. 2. Фрагменты петель магнитного гистерезиса при комнатной температуре образцов, выращенных при температурах $T_{gr} = 50^\circ\text{C}$ (a), 100°C (b), 200°C (c) и 300°C (d).

Подробнее методика синтеза пленок описана в работе [30]. Ранее было установлено, что подобные пленки GaSb–MnSb содержат ферромагнитные наночастицы $Mn_{1+x}Sb$ [29] с преимущественным расположением у поверхности [24].

Структура и магнитные свойства поверхности пленок исследовались с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) AIST-NT SmartSPM 1000, оснащенного нагревателем образцов в режимах атомносиловой (АСМ), магнитосиловой (МСМ) микроскопии и фазового контраста (ФК).

Измерения петель магнитного гистерезиса образцов GaSb–MnSb при комнатной температуре выполнены с помощью СКВИД-магнитометра (MPMS 5XL Quantum Design).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изображение поверхности пленки, полученное с помощью СЗМ (рис. 1), показывает наличие включений с латеральными размерами 20–100 nm (рис. 1, a, b).

Съемка в режиме ФК (рис. 1, c), показывает, что большая часть возвышений над поверхностью пленки является включениями, сильно отличающимися по составу от остальной пленки. Практически совпадающая с ФК-изображением (рис. 1, c) картина магнитной топологии того же участка пленки (рис. 1, d), свидетельствует о том, что данные включения являются магнитными при температуре измерений $T = 370\text{ K}$. Обнаруживаемая МСМ картина слабо менялась при нагревании пленок до максимальной рабочей температуры столика микроскопа $T = 410\text{ K}$. Это означает, что наблюдаемые ферромагнитные включения $Mn_{1+x}Sb$ с учетом известной зависимости температуры Кюри от состава x [31], могут иметь состав отклоняющийся от стехиометрического в пределах ($x \approx 0-0.15$).

На рис. 2 показаны фрагменты петель магнитного гистерезиса при комнатной температуре образцов, выращенных при температурах $T_{gr} = 50^\circ\text{C}$ (рис. 2, a), 100°C (рис. 2, b), 200°C (рис. 2, c) и 300°C (рис. 2, d). Эти кривые типичны для ферромагнетиков: наблюдается насыщение в сравнительно низком магнитном поле, напряженность которого не превышает 1 kOe. На рис. 3 показана зависимость от температуры роста T_{gr} отноше-

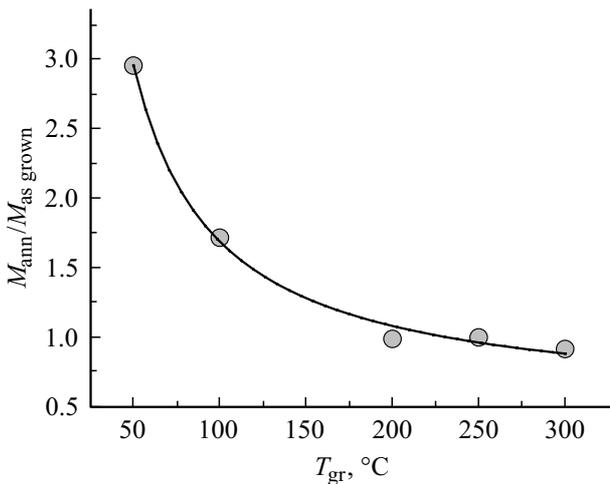


Рис. 3. Зависимость отношения магнитных моментов образцов после отжига M_{ann} и до такового $M_{asgrown}$ от температуры роста T_{gr} .

ния магнитных моментов образцов после отжига M_{ann} и до такового $M_{asgrown}$. Видно, что постростовой отжиг образцов приводит к увеличению их магнитного момента. Причем чем ниже температуры роста T_{gr} , тем выше отношение $M_{ann}/M_{asgrown}$ (рис. 3). Монотонное поведение кривой $M_{ann}/M_{asgrown}(T_{gr})$ невозможно объяснить в рамках структурного фазового перехода кристаллической структуры образцов из гексагональной (п.г. $P6_3/mmc$) в кубическую (п.г. $F-43m$). Это вынуждает искать другие термоактивируемые процессы, обуславливающие влияние температур роста и постростового отжига на магнитные свойства включений $Mn_{1+x}Sb$, внедренных в тонкие пленки GaSb. Традиционный механизм состоит в следующем. Эмпирическое правило выращивания ориентированных пленок на структурно совместимых подложках, установленное в [32], указывает на то, что максимальная вероятность получения эпитаксиальных слоев достигается при температурах роста T_{gr} , составляющих 2/3 от температуры плавления осаждаемого материала. По мере уменьшения T_{gr} структурное качество пленок начинается ухудшаться вплоть до их аморфизации. Соответственно, это может сказаться на магнитных свойствах, в частности на величине магнитного момента. Поликристаллические образцы, выращенные при относительно низких температурах (ниже $200^\circ C$) имеют разориентацию отдельных зерен, что приводит к занижению значения магнитного момента. Постростовой отжиг приводит к восстановлению кристаллической структуры образцов и как следствие к восстановлению значения магнитного момента к ожидаемым значениям. Образцы, выращенные при повышенных температурах ($200^\circ C$ и выше) изначально не содержат подобных структурных изъянов, так что значение их магнитного момента не столь чувствительно к постростовому отжигу.

Другой механизм, приводящий к влиянию температур роста и постростового отжига на магнитные свойства образцов GaSb–MnSb, может состоять в изменении

стехиометрии наночастиц $Mn_{1+x}Sb$. Магнитный момент монокристаллов $Mn_{1+x}Sb$ чувствителен к стехиометрии и его зависимость от состава x выражается как $M = (3.57 - 5.5x) \mu_B$ [33]. С этой точки зрения нечувствительность к постростовому отжигу магнитного момента образцов, выращенных при повышенных температурах ($200^\circ C$ и выше), означает, что этот ряд образцов имеет состав близкий к стехиометрическому. Здесь значение x близко к нулю и не изменяется в процессе отжига. Напротив, образцы, выращенные при относительно низких температурах (ниже $200^\circ C$), могут быть нестехиометрическими. В этом случае значение x отлично от нуля, что приводит к занижению значения магнитного момента согласно эмпирической формуле, записанной выше. Кроме того, значение x оказывается чувствительно к отжигу, уменьшаясь в результате такового. Это приводит к восстановлению значения магнитного момента к ожидаемым значениям.

Также следует заметить, что в процессе роста при относительно низких температурах (ниже $200^\circ C$), т.е. в условиях сильного неравновесия, заметная часть атомов марганца может находиться в межузельной позиции, где они не вносят вклада в намагниченность, в отличие от ионов Mn, замещающих Ga [25]. Постростовой отжиг в этом случае повышает концентрацию Mn в позиции Ga и увеличивает магнитный момент.

4. Заключение

Постростовой отжиг тонких пленок GaSb, содержащих наночастицы $Mn_{1+x}Sb$, приводит к увеличению магнитного момента последних. Чем ниже температура роста T_{gr} , тем к большему увеличению магнитного момента приводит отжиг. Зависимость отношения магнитного момента образцов после отжига M_{ann} и до такового $M_{asgrown}$ от T_{gr} монотонна. Такое поведение кривой $M_{ann}/M_{asgrown}(T_{gr})$ невозможно объяснить лишь в рамках структурного фазового перехода кристаллической структуры образцов из гексагональной (п.г. $P6_3/mmc$) в кубическую (п.г. $F-43m$). Предложено несколько термоактивируемых процессов, некоторые из которых могут отвечать за наблюдаемый эффект. Один из них связан со структурным совершенством образцов. Другой механизм состоит в изменении стехиометрии наночастиц $Mn_{1+x}Sb$. Третий — связан с диффузионной миграцией атомов Mn из межузельных позиций в узлы кристаллической решетки, где они замещают атомы Ga.

Благодарности

А.И. Дмитриев признателен А.Д. Таланцеву за помощь в исследованиях на СКВИД-магнитометре.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме государственного задания 0089-2019-0011 с использованием оборудования

Аналитического центра коллективного пользования Института проблем химической физики Российской академии наук, а также при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 16.2814.2017/ПЧ). В части осаждения пленок работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию в Федеральном научно-исследовательском центре „Кристаллография и фотоника“ Российской академии наук. Авторы благодарят РФФИ (проект № 17-02-00262А).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Dahani, S. Kacimi, A. Boukortt, M. Bououdina, A. Zaoui. *J. Supercond. Nov. Magn.* **27**, 2263 (2014).
- [2] S.F. Marenkin, A.V. Kochura, A.D. Izotov, M.G. Vasil'ev. *Russ. J. Inorg. Chem.* **63**, 1753 (2018).
- [3] W.J. Takei, D.E. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev.* **123**, 2008 (1963).
- [4] J. Lyubina. *J. Phys. D* **50**, 053002 (2017).
- [5] H.K. Dara, G. Markandeyulu. *AIP Adv.* **9**, 035217 (2019).
- [6] J. Mira, F. Rivadulla, J. Rivas, A. Fondado, T. Guidi, R. Caciuffo, F. Carsughi, P.G. Radaelli, J.B. Goodenough. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 097203 (2003).
- [7] O.D. Khramova, V.A. Mikhalevsky, L.S. Parshina, O.A. Novodvorsky, S.F. Marenkin, A.A. Lotin, E.A. Cherebilo, B.A. Aronzon, A.N. Aronov, V.Y. Panchenko. *Opt. Quant. Electron.* **48**, 361 (2016).
- [8] M. Mizuguchi, H. Akinaga, K. Ono, M. Oshima. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1743 (2000).
- [9] X.Y. Chong, Y. Jiang, R. Zhou, J. Feng. *Sci. Rep.* **6**, 21821 (2016).
- [10] J.-G. Cheng, K. Matsubayashi, W. Wu, J.P. Sun, F.K. Lin, J.L. Luo, Y. Uwatoko. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 1170011 (2015).
- [11] R.Y. Chen, N.L. Wang. *Rep. Prog. Phys.* **82**, 012503 (2019).
- [12] G.C. Han, C.K. Ong, T.Y.F. Liew. *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 233 (1999).
- [13] О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, М.В. Дорохин, Ю.Н. Дроздов, Б.Н. Звонков, А.В. Здоровейщев, А.В. Кудрин, И.Л. Калентьева. *Изв. РАН. Сер. физ.* **77**, 79 (2013).
- [14] C.W. Burrows, A. Dobbie, M. Myronov, T.P.A. Hase, S.B. Wilkins, M. Walker, J.J. Mudd, I. Maskery, M.R. Lees, C.F. McConville, D.R. Leadley, G.R. Bell. *Cryst. Growth Des.* **13**, 4923 (2013).
- [15] C.W. Burrows, T.P.A. Hase, G.R. Bell. *Phys. Stat. Sol. A* **216**, 1800600 (2019).
- [16] M. Mizuguchi, H. Akinaga, K. Ono, M. Oshima. *J. Appl. Phys.* **87**, 5639 (2000).
- [17] H. Zhang, S.S. Kushvaha, S. Chen, X. Gao, D. Qi, A.T.S. Wee, X.-S. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 202503 (2007).
- [18] M.A. Hettirachchi, E. Abdelhamid, B. Nadgorny, S.L. Brock. *Nanoscale* **11**, 6886 (2019).
- [19] W. Braun, A. Trampert, V.M. Kaganer, B. Jenichen, D.K. Satpathy, K.H. Ploog. *J. Cryst. Growth* **301–302**, 50 (2007).
- [20] A.V. Kochura, B.A. Aronzon, K.G. Lisunov, A.V. Lashkul, A. Sidorenko, R. De Renzi, S.F. Marenkin, M. Alam, A.P. Kuzmenko, E. Lahderanta. *J. Appl. Phys.* **113**, 083905 (2013).
- [21] Е.И. Яковлева, Л.Н. Овешников, А.В. Кочура, К.Г. Лисунов, Э. Лахдеранта, Б.А. Аронзон. *Письма в ЖЭТФ* **101**, 136 (2015).
- [22] В.В. Рыльков, Б.А. Аронзон, Ю.А. Данилов, Ю.Н. Дроздов, В.П. Лесников, К.И. Маслаков, В.В. Подольский. *ЖЭТФ* **127**, 838 (2005).
- [23] K. Ganesan, H.L. Bhat. *J. Supercond. Nov. Magn.* **21**, 391 (2008).
- [24] L.N. Oveshnikov, E.I. Nekhaeva, A.V. Kochura, A.B. Davydov, M.A. Shakhov, S.F. Marenkin, O.A. Novodvorskiy, A.P. Kuzmenko, A.L. Vasiliev, B.A. Aronzon, E. Lahderanta. *Belstein J. Nanotechnol.* **9**, 2457 (2018).
- [25] О.В. Коплак, А.А. Поляков, А.Б. Давыдов, Р.Б. Моргунов, А.Д. Таланцев, А.В. Кочура, И.В. Федорченко, О.А. Новодворский, Л.С. Паршина, О.Д. Храмова, А.В. Шорохова, Б.А. Аронзон. *ЖЭТФ* **147**, 1170 (2015).
- [26] A.I. Dmitriev, A.D. Talantsev, O.V. Koplak, R. Morgunov. *J. Appl. Phys.* **119**, 073905 (2016).
- [27] А.И. Дмитриев, А.А. Филатов. *ФТТ* **59**, 1712 (2017).
- [28] А. И. Дмитриев, А.В. Кочура, А.П. Кузьменко, Л.С. Паршина, О.А. Новодворский, О.Д. Храмова, Е.П. Кочура, А.Л. Васильев, Б.А. Аронзон. *ЖЭТФ* **154**, 613 (2018).
- [29] А.И. Дмитриев, А.В. Кочура, А.П. Кузьменко, Л.С. Паршина, О.А. Новодворский, О.Д. Храмова, Е.П. Кочура, А.Л. Васильев, Б.А. Аронзон. *ФТТ* **61**, 652 (2019).
- [30] С.Ф. Маренкин, О.А. Новодворский, А.В. Шорохова, А.Б. Давыдов, Б.А. Аронзон, А.В. Кочура, И.В. Федорченко, О.Д. Храмова, А.В. Тимофеев. *Неорган. материалы* **50**, 973 (2014).
- [31] I. Teramoto, A.M.J.G. Van Run. *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 347 (1968).
- [32] Л.С. Платник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок.* Наука, М. (1972). 320 с.
- [33] T. Okita, Y. Makino. *J. Phys. Soc. Jpn.* **25**, 120 (1968).

Редактор К.В. Емцев