УДК 548.4;548.73;548.735.6

# СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> – MnAs

© 2017 С.Ф. Маренкин<sup>1,2</sup>, А.В. Кочура<sup>3</sup>, А.Д. Изотов<sup>1</sup>, А.А. Шелякин<sup>1</sup>, А.И. Риль<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва <sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва <sup>3</sup> Юго-Западный государственный университет, г. Курск

Статья поступила в редакцию 23.08.2017

Целью работы было получение тонких ферромагнитных пленок с температурой Кюри выше комнатной, перспективных для устройств спинтроники. Композитные пленки Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> – MnAs, состоящие из частиц размером 2-3 нм, были получены методом вакуумно-термического испарения на кремниевых и лейкосапфировых подложках. В качестве прекурсора использовались сплавы композита, полученные путем прямого сплавления диарсенида цинка с марганцем. Пленки имели толщину 0,7-0,9 мкм и состояли из глобул размером 5-150 нм. Распределение Zn, As и Mn было равномерным. Глобулы состояли из магнитных кластеров, размеры которых были установлены с помощью методов ACM, MCM и уточнялись с помощью малоуглового X-рассеяния. Исследование магнитных свойств показало, что пленки являются мягкими ферромагнетиками и имеют температуру Кюри выше комнатной (~ 320 ° K).

*Ключевые слова*: полупроводники; ферромагнитные пленки; метод вакуумно-термического испарения; магнитные кластеры.

Исследования проводились в рамках госзадания ИОНХ РАН при частичной финансовой поддержке Программы РАН I.14П («Научные основы создания новых функциональных материалов. Фундаментальные основы ресурсосберегающих технологий создания металлов, сплавов, композитов и керамики с повышенными свойствами») и Минобрнауки (г/з №3.9993.2017/ДААД).

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Полупроводниковые магнитные материалы интенсивно изучаются в связи с возможностью применения в устройствах спинтроники для управления как зарядовыми, так и спиновыми степенями свободы электронов [1]. В работах [2-4] были получены объемные образцы композитов с высокими значениями магнетосопротивления, в которых в качестве матриц использовали полупроводниковые соединения группы А<sup>II</sup>В<sup>V</sup> – фосфиды и арсениды цинка и кадмия, а в качестве ферромагнитных нанокластеров - MnP и MnAs, соответственно. Одной из важных особенностей фосфидов и арсенидов цинка и кадмия является их конгруэнтный характер испарения [5], что делает возможным получение пленок

Маренкин Сергей Федорович, доктор химических наук, профессор. E-mail: marenkin@rambler.ru

Кочура Алексей Вячеславович, кандидат физико-математических наук, доцент. E-mail: akochura@mail.ru Изотов Александр Дмитриевич, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник. E-mail: izotov@igic.ras.ru

Шелякин Алексей Алексеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

этих соединений путем вакуумно-термического испарения [6]. В работе [7] показана возможность получению пленок Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>-MnAs методом вакуумно-термического испарения. В настоявшей работе проведены магнитометрические исследования пленок Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> – MnAs в широком диапазоне температур и магнитных полей.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Процессы роста пленок и последующего напыления на них медных контактов проводился с помощью установки вакуумного напыления ВУП-5. Давление остаточных паров было не более 1×10<sup>-4</sup> Па. В качестве материала мишени использовали порошки размером 2-3 мкм предварительно синтезированного композита, полученного непосредственным сплавлением диарсенида цинка с марганцем. Соотношение компонентов выбиралось так, чтобы происходило образование композита Zn<sub>z</sub>As<sub>2</sub>+MnAs. Исходный композит был ферромагнетиком с Т<sub>с</sub> ~ 320 К. В качестве ма-териалов подложек при напылении пленок были использованы полированные пластины из лейкосапфира и кремния с ориентацией, соответственно [0001] и [001]. Эти материа-

Риль Алексей Игоревич, ведущий технолог.

лы имеют коэффициенты теплопроводности, близкие к Zn<sub>z</sub>As<sub>2</sub>.

Так как испарение проводилось из твердой фазы, в качестве испарителя использовались молибденовые цилиндры с отверстиями, площадью 7,5 мм<sup>2</sup>, в которые вставлялась лодочка с порошком исходного композита, обычные типы испарителей в данном случае не подходили. Расстояние между испарителем и подложками выбиралась 8-10 см, температура подложек составляла 300 К. Расположение испарителя и подложек, относительно друг друга было симметричное. Скорость испарения определяли по потере веса исходного порошка. Скорость конденсации устанавливали по изменению толщины пленки от времени испарения. Площадь подложек составляла 2,5×1 см<sup>2</sup>.

Структура пленок, их состав и распределение элементов были исследованы методом сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). Поверхность пленок была в целом однородна и состояла из глобул со средним размером ~ 60 нм, которые формировались из отдельных нанокластеров. На рис. 1 (а-г) представлена морфология поверхности пленки композита Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+MnAs при различном увеличении. Для лучшей передачи объемной контрастности на рис. 1(а-в) показана дефектная часть пленки

Согласно данным энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), пленки отличались равномерным распределением Zn, As и Mn. Других элементов в спектрах ЭДРС обнаружено не было. Сканирующую атомно-силовую (АСМ) и магнитно-силовую (МСМ) микроскопию проводили с помощью микроскопа AIST-NT, в случае МСМ использовали магнитный кантилевер. Изображение поверхности пленки приведено на рис. 2. Глобулы, из которых состоят пленки, имеют сложную структуру и представляют собой конгломерат отдельных нанокластеров, размер которых оценивался ~10 нм. МСМ показал, что нанокластеры являются ферромагнитными. Это также подтверждает магнитометрические исследования

Магнитные свойства были исследованы с помощью СКВИД-магнитометра S600 Cryogenic Ltd. в диапазоне температур 3 – 330 К и индукции магнитного поля до 5 Т. Согласно этим измерением пленки  $Zn_3As_2$ -MnAs были ферромагнитными с  $T_v$ ~320 °K (рис.3).

Из магнитно-полевых зависимостей намагниченности пленки композита Zn<sub>z</sub>As<sub>2</sub>

 – MnAs (рис.4) следовало, что пленки являлись мягкими магнетиками с полем насыщения намагниченности ~1T.





38-50 → System Vacuum = 1.350-006 mbar 2014 Photo No. = 1415 Aperture Size = 30.0 µm EHT = 1.00 kV and Inorga



00.00 KX 200 nm WD = 6.4 mr Signal A= SE2 Kurnakov Institute of Gene 40-38-50 → System Vacum = 1.34=006 mbar ±0.2011 Denote No = 0416 August Denote Strate = 2000 um FHT = 101 ky and Inorganic Chemistry



Рис. 1 (а-г) Морфология поверхности пленки композита Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+MnAs при различном увеличении



Рис. 2. Атомно-силовая (а) и магнитно-силовая (б) микроскопия поверхности пленки Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+MnAs



**Рис. 3.** Температурная зависимость намагниченности пленки композита  $Zn_{3}As_{2}$  – MnAs при магнитном поле H = 100 Э

## выводы

Методом вакуумно-термического испарения были получены пленки композита  $Zn_3As_2+MnAs$ . Исследование структуры, состава и распределение элементов с помощью комплекса методов СЭМ, АЗМ, МСМ показало, что пленки имели глобулярную структуру, отличались равномерным распределением элементов, глобулы состояли из магнитных нанокластеров со средним размером 10 нм и представляли собой мягкие ферромагнетики, со сравнительно низкими магнитными полями насыщения, что может представлять интерес для создания устройств спинтроники.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Синтез магнитогранулированных структур в системах полупроводник-ферромагнетик / С.Ф. Маренкин, А.Д. Изотов, И.В. Федорченко, В.М. Новоторцев //Журнал неорганической химии. 2015. Т.60. №3. С. 343-348.



Рис. 4. Зависимость удельной намагниченности от магнитного поля

- Marenkin S.F., Trukhan V.M., Fedorchenko I.V. Magnetic and Electrical Properties of Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> + MnP Materials // Inorganic materials. 2013. V. 58. № 6. P. 545–549.
- 3. Marenkin S.F., Trukhan V.M., Fedorchenko I.V., Trukhanov S.V., Shoukavaya T.V. Magnetic and electrical properties of  $Cd_3As_2$  + MnAs composite // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2014. V.59. No 4. P. 355-359.
- Kochura A.V., Marenkin S.F., Ril A.I., Zheludkevich A.L., Abakumov P.V., Knjazev A.F., Dobromyslov M.B. Growth and characterization of Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>// Journal of Nano- and Electronic Physics. 2015. V. 7. Iss. 4. P. 04079.
- Маренкин С.Ф., Трухан В.М. Фосфиды, арсениды цинка и кадмия. Минск. Изд. «Вараскин А.Н.», 2010. 224 с.
- 6. *Юрьев Г.С., Маренкин С.Ф., Жалилов Н.С.* Рентгенографическое изучение тонких пленок полупроводниковых соединений А<sup>п</sup>В<sup>∨</sup>// Неорганические материалы. 1992. Т.28. №6. С.1298-1302.
- Синтез и исследование физико-химических свойств магнитных пленок Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+MnAs / Кочура А.В., Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Васильев П.Н., Абакумов П.В., Кузьменко А.П. // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. №8. С. 823-828.

# SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE COMPOSITE FILMS Zn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> - MnAs

© 2017 S.F. Marenkin<sup>1,2</sup>, A.V. Kochura<sup>3</sup>, A.D. Izotov<sup>1</sup>, A.A. Shelyakin<sup>1</sup>, A.I. Ryl<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow
<sup>2</sup> National Research Technological University "Moscow Institute of Steel and Alloys", Moscow
<sup>3</sup> South Western State University, Kursk

**Purpose** – Obtaining the thin ferromagnetic films, which possess high Curie temperatures, for creating the devices of spintronics.  $Zn_3As_2$  - MnAs composite films on silicon and leucosapphire substrates was obtained by the method of vacuum thermal evaporation. The films consisted from the particles with the size of 2-3 nm of the preliminarily synthesized composite, obtained by the direct alloying of diarsenide zinc with manganese, were used as the precursor. The films were 0.7-0.9 µm thick and had a globular structure. Size of globules was 5-150 nm. The distribution of the elements Zn, As and Mn was uniform. Globules consisted of magnetic clusters, the size of which has been established by the methods of the AFM, MFM, and small-angle X-ray scattering. The  $Zn_3As_2$ -MnAs films were ferromagnetic with  $T_c \sim 320$  ° K. *Keywords:* semiconductors, ferromagnetic films, method of vacuum thermal evaporation , magnetic clusters.

Sergey Marenkin, Doctor of Chemistry, Professor. E-mail: marenkin@rambler.ru Alexey Kochura, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor. E-mail: akochura@mail.ru Alexander Izotov, Corresponding Member of RAS, Doctor of Chemistry, Professor, Chief Research Fellow. E-mail: izotov@igic.ras.ru Alexey Shelyakin, Candidate of Technics, Senior Research Fellow. Alexey Ryl, Leading Technologist.