

Магнитооптическая Керр-спектроскопия композитов $(\text{Cd}_3\text{As}_2)_{100-x}(\text{MnAs})_x$

Е.А. Ганьшина,^{1,*} И.М. Припеченов,^{1,†} А.Б. Грановский,^{1,2} М. Джалолиддинзода,³
 М.Х. Аль-Онаизан,^{3,4,‡} А.И. Риль,⁴ Б.А. Аронзон,⁵ С.Ф. Маренкин⁴

¹Московский государственный университет имени
 М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра магнетизма
 Россия, 11999, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН
 Россия, 125412 Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 6

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
 Россия, 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1

⁴Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН
 Россия, 11999, Москва, Ленинский проспект, д. 31

⁵Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН. Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 53
 (Поступила в редакцию 27.11.2023; после доработки 18.12.2023; подписана в печать 21.12.2023)

Пленки композитов $(\text{Cd}_3\text{As}_2)_{100-x}(\text{MnAs})_x$ на подложках из кремния и ситалла с концентрацией Mn 5.8–16.4 ат.% были получены методом вакуумно-термического испарения. Структурные свойства пленок исследованы методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Магнитооптические свойства исследовались методом экваториального эффекта Керра (ЭЭК) в диапазоне энергий 0.5–4.0 эВ в магнитных полях напряженностью до 3 кЭ при температуре 20–300 К. В геометрии экваториального эффекта Керра получены спектральные, полевые и температурные зависимости ЭЭК.

Анализ экспериментальных данных показал, что при содержании Mn более чем 12.9 ат.% пленки содержат α'' -фазу топологического полуметалла Дирака Cd_3As_2 в виде крупных гранул, а также ферромагнитные гранулы MnAs. Температура Кюри пленок зависит от содержания в них Mn и меньше, чем температура объемных образцов MnAs. При содержании в пленке Mn 5.8 ат.% и 6.4 ат.% магнитооптический отклик не обнаружен, что свидетельствует о формировании при малых концентрациях Mn суперпарамагнитного состояния или состояния спинового стекла. При содержании в пленке Mn 9.9 ат.% обнаружено значительное изменение магнитооптических спектров, что свидетельствует об образовании нанокластеров MnAs и частичном растворении Mn в матрице Cd_3As_2 .

PACS: 81.07.-b УДК: 539.2, 537.6.

Ключевые слова: нанокompозиты, экваториальный эффект Керра.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.79.2410506](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.79.2410506)

ВВЕДЕНИЕ

Класс топологических материалов непрерывно расширяется [1, 2], а их магнитные, магнитотранспортные, оптические, высокочастотные свойства создают повышенный интерес в связи не только с новыми, еще не объясненными в полной мере особенностями, но и с возможным применением этих материалов на практике [3].

Cd_3As_2 является представителем семейства дираковских полуметаллов (ДПМ), в энергетическом спектре которых имеются хиральные состояния с линейным законом дисперсии валентной зоны и зоны проводимости, которые смыкаются в особых k -точках, называемых узлами Дирака. Наличие таких состояний в Cd_3As_2 доказано многочисленными экспериментами [4, 5] и ссылками в этих

работах. Важно, что этот полуметалл устойчив при обычных условиях, и топологические особенности проявляются как в монокристаллах, так и в поликристаллах [5], причем не только в низкотемпературной α -фазе, но и в α'' -фазе или смеси этих фаз [6]. Более того, даже при незначительном легировании Mn, когда Mn замещает Cd, в системе $(\text{Cd}_{100-x}\text{Mn}_x)_3\text{As}_2$ при < 2 ат.% также сохраняются проявления топологических особенностей [4]. Теоретические предсказания относительно легирования большими концентрациями Mn вплоть до порога его растворимости $x \sim 13$ ат.% [6] противоречивы: возможны переходы как к вейлевскому полуметаллу (ВПМ), так и к обычному полуметаллу или полупроводнику с открытой энергетической щелью. Наличие антиферромагнитного взаимодействия между ионами Mn при малой их концентрации может приводить к состоянию спинового стекла как при низких, так и более высоких температурах [4], а образование кластеров из MnAs — к суперпарамагнитному или ферромагнитному поведению.

* E-mail: eagan@mail.ru

† E-mail: pruil@yandex.ru

‡ E-mail: m1809132@edu.misis.ru

Насколько нам известно, легирование большими концентрациями Mn тонких пленок $(\text{Cd}_3\text{As}_2)_{100-x}\text{Mn}_x$ или $(\text{Cd}_3\text{As}_2)_{100-x}(\text{MnAs})_x$ не проводилось. Тем не менее даже при образовании кластеров MnAs за пределами растворимости Mn в Cd_3As_2 возможны проявления топологических особенностей, так как в композите заведомо существуют области с малым содержанием Mn, растворенным в матрице Cd_3As_2 . Возможны и эффекты магнитной близости при наличии потенциальных барьеров на границе раздела MnAs и Cd_3As_2 .

В данной работе предпринята попытка получения тонкопленочных композитов и изучения их структурных и магнитооптических свойств. Магнитооптическая Керр-спектроскопия является чувствительным методом изучения магнитной микроструктуры однородных и неоднородных материалов [7].

1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Пленки $(\text{Cd}_3\text{As}_2)_{100-x}(\text{MnAs})_x$ были получены методом вакуумно-термического испарения с помощью установки ВУП-2. Средняя скорость роста пленок была 3.3 нм/с, процесс напыления проводился на подложки, температура которых составляла 300 К. В качестве материала подложек использовались монокристаллический кремний и ситалл. Размер подложек $5 \times 5 \text{ мм}^2$. Напыление проводилось из мишеней (прекурсоров) трех составов: 60 мол.% Cd_3As_2 и 40 мол.% MnAs (мишень 1); 50 мол.% Cd_3As_2 и 50 мол.% MnAs (мишень 2); 30 мол.% Cd_3As_2 и 70 мол.% MnAs (мишень 3).

Синтез прекурсоров осуществлялся согласно данным тройной диаграммы состояния системы $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{--MnAs--CdAs}_2$ [8]. Так как подложки помещались в напылительную камеру в разных позициях относительно резистивного испарителя, то были получены пленки с содержанием Mn от 5.8 ат.% до 16.4 ат.%. Характеризация пленок осуществлялась с помощью рентгенофазового анализа (РФА) в центре коллективного пользования ИОНХ РАН с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (Bruker, Германия) с источником излучения $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, $U = 40 \text{ кВ}$, $I = 40 \text{ мА}$) в диапазоне $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$ с шагом 0.014° и временем экспозиции 6 с. Микроструктура и химический состав пленок определялись с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3 с энергодисперсионной рентгеновской приставкой (EDX). Толщину пленочных образцов определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Данные по химическому составу пленок представлены в таблице.

Магнитооптические (МО) исследования проводились в геометрии экваториального эффекта Керра (transverse Kerreffect — ТКЕ) при температуре $T = 20\text{--}300 \text{ К}$ в спектральном диапазоне 0.5–4.0 эВ в магнитном поле до 3.0 кЭ. Использовался p -поляризованный свет при угле падения 69.5° .

Для каждого образца измерялись спектральные зависимости в максимальном магнитном поле, температурные и полевые зависимости МО сигнала для ряда выбранных длин волн. Измерения выполнены динамическим методом, при котором параметр ТКЕ есть относительное изменение интенсивности отраженного света при намагничивании образца переменным магнитным полем частотой 40 Гц.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена рентгенограмма пленки на кремниевой подложке состава 30 мол.% Cd_3As_2 и 70 мол.% MnAs с содержанием Mn 16.4 ат.% (образец F). Пики на рентгенограмме, относящиеся к SiO_2 и Si, связаны с материалом подложки. Согласно РФА пленка при содержании Mn больше 16.4 ат.% состоит из двух фаз: α'' -фаза Cd_3As_2 , кристаллизующаяся в тетрагональной структуре (пространственная группа (пр. гр.) $P42/nmc$), и фаза MnAs, относящаяся к гексагональной структуре (пр. гр. $P63/mmc$). Стабилизация метастабильной α'' -фазы Cd_3As_2 связана с образованием твердых растворов арсенида кадмия с марганцем [6]. Растворимость Mn в Cd_3As_2 мала [4] и находится на пределе чувствительности РФА, поэтому процентное содержание Mn, растворенного в Cd_3As_2 , определить не удалось. В табл. 1 приводится суммарное процентное содержание Mn.

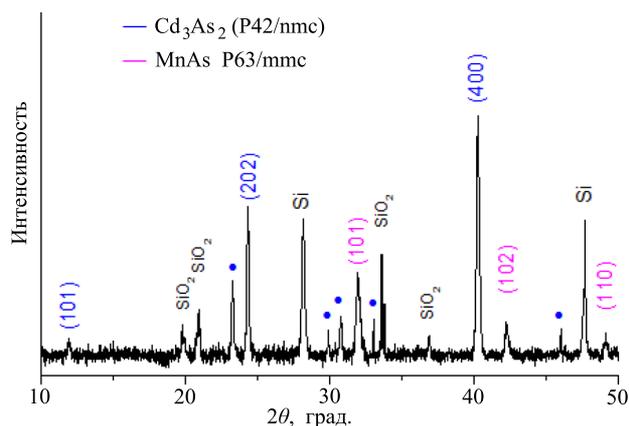


Рис. 1. Рентгенограмма пленки состава 30 мол.% Cd_3As_2 — 70 мол.% MnAs на кремниевой подложке с содержанием Mn 16.4 ат.%

Результаты, полученные с помощью СЭМ, подтверждают образование двух фаз в образцах с содержанием Mn больше 6.4 ат.%. На рис. 2 представлены изображения пленок образцов С и F, полученные с помощью СЭМ (СЭМ-изображение). Как видно из рис. 2, а, при малых концентрациях Mn образуются фаза Cd_3As_2 , выполняющая роль матрицы, и плохо различимые гранулы MnAs. При более высоких концентрациях Mn размер гранул MnAs увеличивается (рис. 2, б), а концентрация фазы Cd_3As_2 уменьшается.

Таблица. Химический состав пленок

Тип образца	Материал подложки	Mn, ат.%	As, ат.%	Cd, ат.%	Номер мишени
A	Кремний	5.8	45.8	48.4	1
B	Ситалл	6.4	46.3	47.3	1
C	Кремний	9.9	51.4	38.7	2
D	Ситалл	9.9	51.4	38.7	2
E	Ситалл	12.9	50.5	36.5	2
F	Кремний	16.4	53.5	30.1	3
G	Ситалл	16.4	53.5	30.1	3

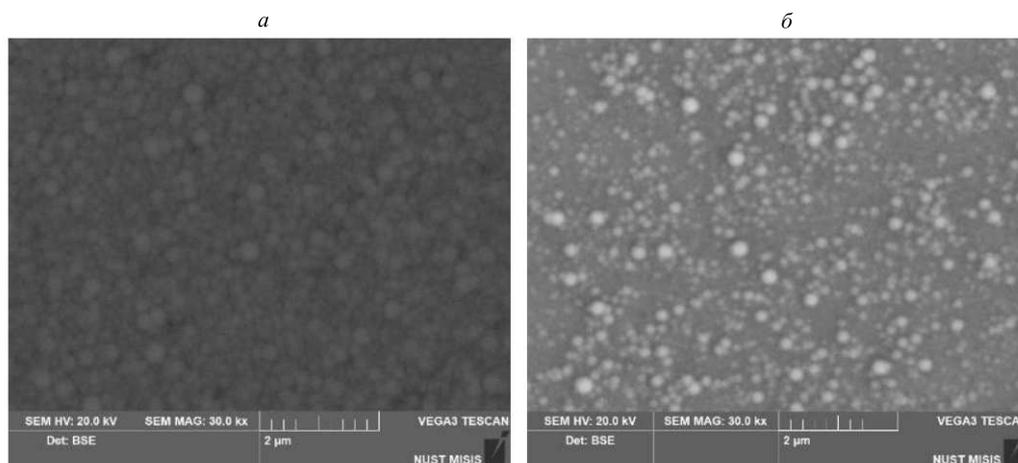


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов C (а) и F (б)

На рис. 3 представлены температурные зависимости ЭЭК образцов C, D, E, F, G.

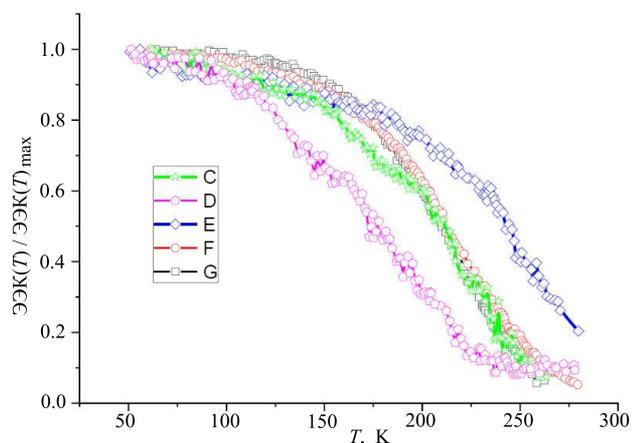


Рис. 3. Температурные зависимости ЭЭК исследуемых образцов

Из рис. 3 следует, что исследуемые образцы C, D, E, F, G являются ферромагнитными и их температура Кюри T_C меньше температуры Кюри, характерной для объемных образцов MnAs стехиометрического состава, которая составляет $T_C = 318$ К. Из рисунка также видно, что T_C тонкопленочных образцов различна, при этом самую низкую темпе-

ратуру T_C имеет образец D.

Это может быть объяснено, с одной стороны, отклонением от стехиометрического состава или механическими напряжениями гранул MnAs, а с другой стороны, уменьшением размера гранул, то есть размерным эффектом. Хотя оба механизма, возможно, важны, представленные экспериментальные данные указывают на превалирующую роль размерного эффекта. Температурные зависимости исследуемых образцов, представленные на рис. 3, отклоняются от температурных зависимостей Бриллюэна, характерных для однородных ферромагнетиков и композитов, содержащих гранулы ферромагнетика с одной и той же температурой Кюри. На графиках рис. 3 видны «хвосты», которые свидетельствуют о распределении гранул MnAs по размерам, наряду с гранулами малого размера с низкими значениями T_C , существуют и относительно крупные гранулы, для которых T_C приближается к объемному значению. Нам не удалось выявить МО-сигнал для образцов A и B вплоть до температуры 20 К. То есть эти образцы не являются ферромагнитными. Это согласуются с литературными данными [4, 5], согласно которым при малой концентрации Mn в силу антиферромагнитного взаимодействия между атомами Mn возникает состояние спинового стекла. Также возможно, что при малой концентрации Mn в силу их малого размера нанокластеры MnAs становятся суперпарамагнит-

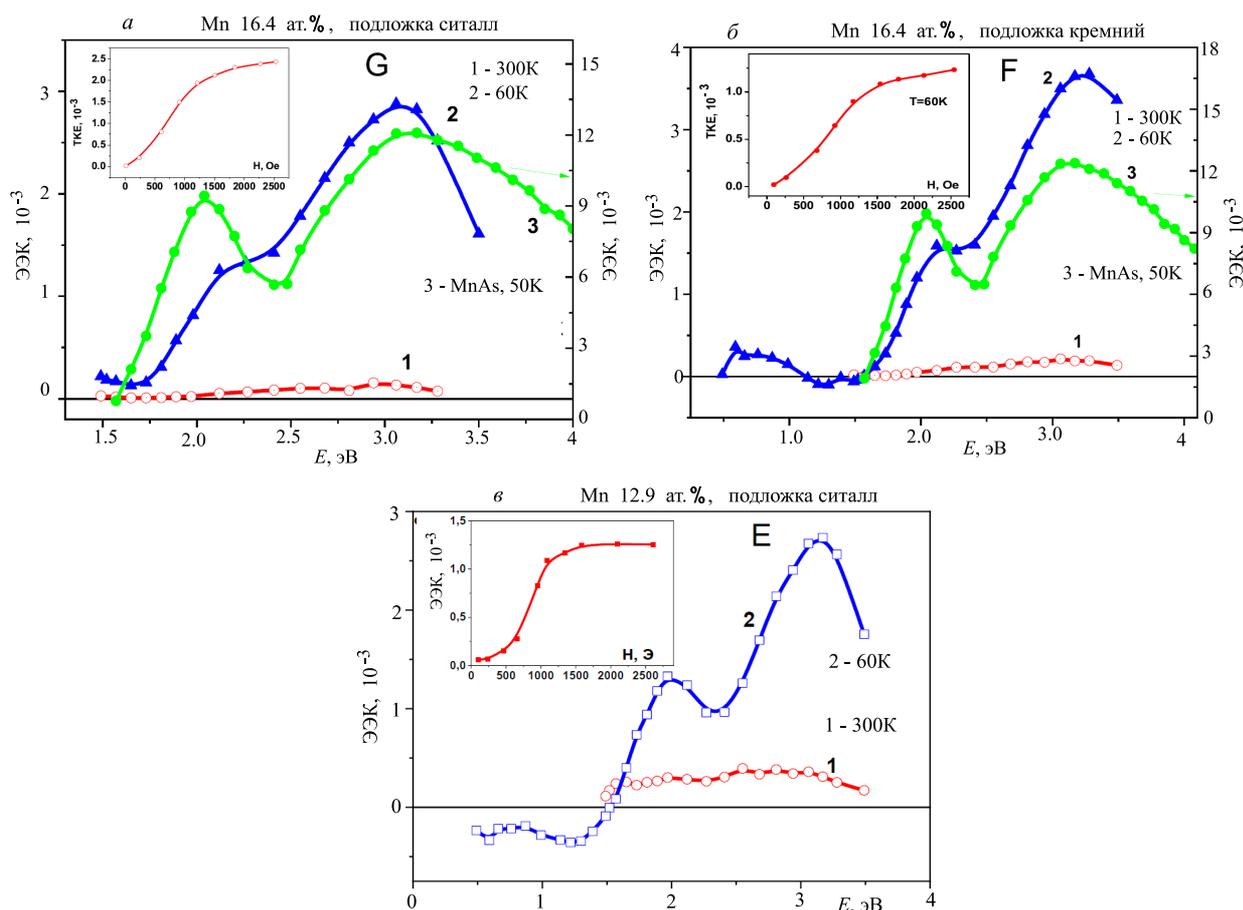


Рис. 4. Спектральные зависимости ЭЭК образцов G (а), F (б), E (е) и объемных образцов MnAs

ными. В обоих случаях напряженности поля 3.0 кЭ недостаточно для наблюдения ЭЭК.

На рис. 4 представлены спектральные зависимости ЭЭК образцов G(4,а), F(4,б) и E (4,е) с относительно высокой концентрацией $Mn \geq 12.9$ ат.%. при температуре 60 К и 300 К. Для сравнения на рис. 4, а и 4, б приведен спектр ЭЭК объемного образца MnAs при температуре 50 К. На вставках рисунков приведены полевые зависимости ЭЭК исследуемых образцов.

Из рис. 4 видно, что при большой концентрации Mn (≥ 12.9 ат.%) и низкой температуре спектры ЭЭК исследуемых образцов подобны спектрам объемного MnAs: ярко выражен и не смещен пик ЭЭК обоих образцов при $E = 3.2$ эВ, пик ЭЭК при $E = 2.0$ эВ исследуемых образцов несколько меньше выражен, чем у MnAs, но также не смещен. Отсюда можно сделать вывод, что в исследуемых образцах есть фаза MnAs с весьма незначительно измененной электронной структурой по сравнению с объемными образцами MnAs. Так как в исследуемых образцах отсутствуют какие-либо дополнительные особенности в спектральных зависимостях ЭЭК, то можно заключить, что образцы G, F, E представляют собой двухфазную систему, состоящую из ферромагнитной фазы MnAs и фазы Cd_3As_2 , причем доля растворенных в Cd_3As_2 ионов Mn весьма незначительна.

На рис. 5, а, б представлены спектральные зависимости ЭЭК образцов С и D с концентрацией Mn 9.9 ат.%. при температуре 60 К. Подложка образца С — кремний, подложка образца D — ситалл. На вставках рисунков приведены полевые зависимости ЭЭК исследуемых образцов.

Из рис. 5 видно, что спектральные зависимости ЭЭК в случае композитов с концентрацией Mn 9.9 ат.%. существенно меняются по сравнению со спектром MnAs. В них отсутствуют характерные пики ЭЭК при $E = 3.2$ эВ и $E = 2.0$ эВ. В то же время в образце D появляется положительный пик ЭЭК при $E = 1.2$ эВ.

При сравнении рис. 4 и 5 следует, что при изменении концентрации Mn от 16.4 ат.%. до 9.9 ат.%. амплитуды спектров ЭЭК уменьшались не пропорционально уменьшению концентрации Mn : с 2.8×10^{-3} (образец G) до 0.7×10^{-3} (образец D) для образцов на ситалловых подложках и с 3.8×10^{-3} до 0.4×10^{-3} для образцов на кремниевых подложках.

Появление особенностей в спектрах ЭЭК, не характерных для объемных образцов или однородных пленок MnAs, то есть появление новых магнитооптических переходов, может быть связано по крайней мере с тремя факторами:

1. либо с образованием ферромагнитного упорядочения в матрице Cd_3As_2 растворенных

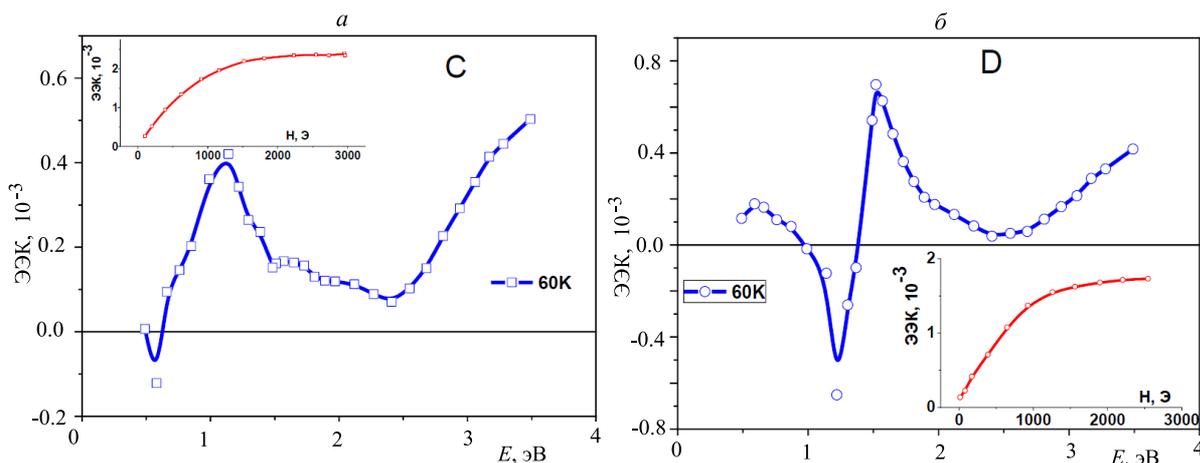


Рис. 5. Спектральные зависимости ЭЭК образцов С (а) и D (б)

в ней ионов Mn, как это наблюдалось в разбавленных магнитных полупроводниках [9];

2. либо с образованием квантованных состояний в нанокластерах MnAs в силу их малого размера;
3. либо с резонансным усилением ЭЭК при возбуждении поверхностных плазмонов в наночастицах MnAs [10, 11].

По-видимому, следует исключить первый механизм, так как температурная зависимость ЭЭК (рис. 3) не указывает на образование какой-либо дополнительной к MnAs ферромагнитной фазы. Образование квантованных состояний возможно при размерах гранул до 10 нм, но в силу распределения гранул по размерам этот механизм должен был бы проявляться в широкой области спектра. Достаточно узкие резонансы наших спектров (рис. 5) не соответствуют этому механизму. Поэтому, по аналогии с магнитооптическими экспериментами и расчетами в рамках эффективной теории для систем нанокластеров MnAs в матрице InAs или GaAs [11], мы считаем, что наблюдаемое поведение связано с плазмонным усилением магнитооптического отклика. Подчеркнем, что указанные особенности в спектрах ЭЭК заведомо связаны с образованием нанокластеров, так как, согласно экспериментам [10, 11], аномалии подобного типа проявляются при размере кластеров 6–11 нм [11].

Из рис. 5 видно, что спектры ЭЭК образцов одинакового состава С и D зависят от подложки, при больших концентрациях Mn такая зависимость не наблюдалась (сравни рис. 4, а, б). Также из рис. 3 мы имеем в образцах D на подложке из ситалла минимальную T_C , которая значительно меньше, чем у объемных образцов MnAs. Образцы С и D с одинаковой концентрацией Mn получены при одинаковой температуре напыления, но на разных подложках. Сильное различие в теплопроводности подложек из ситалла и кремния приводит к разным режимам формирования кластеров MnAs. Хотя и ранее бы-

ло известно, что свойства пленок, получаемых термическим испарением в вакууме, зависят от типа подложек, мы еще раз подчеркнем, что этот вопрос требует дальнейшего исследования прецизионными измерениями с помощью магнитной силовой микроскопии.

Согласно [4] образование кластеров MnAs начинается уже при концентрации 4 ат.% Mn. Следовательно, в пленках С и D, содержащих 9.9 ат.% Mn, образуются нанокластеры MnAs, что подтверждается магнитооптическими измерениями и СЭМ-изображениями; часть Mn растворяется в Cd_3As_2 . Именно для этого состава следует ожидать сочетания топологических свойств и магнитного упорядочения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследуемые пленки композитов $(Cd_3As_2)_{100-x}(MnAs)_x$ на подложках из кремния и ситалла с содержанием 5.8–16.4 ат.% Mn можно разделить на три группы. При малой концентрации Mn (≤ 6.4 ат.%) пленки не обладают ферромагнитным порядком. При больших концентрациях Mn (≥ 12.9 ат.%), превышающих порог растворимости Mn, пленки представляют собой композит, содержащий α'' -фазу топологического полуметалла Дирака Cd_3As_2 и ферромагнитную фазу MnAs. При этом гранулы MnAs распределены по размерам и T_C композитов $(Cd_3As_2)_{100-x}(MnAs)_x$ меньше T_C объемных образцов MnAs. Наконец, при промежуточной концентрации Mn (9.9 ат.%) образуются ферромагнитные нанокластеры MnAs и часть Mn растворяется в Cd_3As_2 , что и приводит к аномалиям в магнитооптических спектрах. Учитывая, что как α'' -фаза Cd_3As_2 , так и $Cd_3Mn_xAs_2$ при малом содержании Mn проявляют топологические особенности, в этих образцах следует ожидать сочетание топологических свойств и магнитного упорядочения, что составляет предмет дальнейших магнитных, магнитооптических и магнитотранспортных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20220) с использованием оборудования, приобретенного за

счет средств Программы развития Московского Государственного Университета имени М. В. Ломоносова.

- [1] Zhang T., Jiang Y, Song Z. et al. // *Nature* **566**, 475 (2019).
- [2] Vergniory M.G., Elcoro L., Felser C. et al. // *Nature* **566**, 480 (2019).
- [3] Armitage N.P., Mele E.J., Vishwanath A. // *Rev. Mod. Phys.* **90**, 015001 (2018).
- [4] Kulatov E.T., Uspenskii Yu.A. et al. // *Acta Materialia*, **219**, 117249 (2021).
- [5] Oveshnikov L.N., Ril' A.I., Mekhiya A.B. et al. // *Eur. Phys. J. Plus* **137**:374 (2022).
- [6] Ril' A.I., Marenkin S.F., Volkov V.V. et al. // *J. All. Comp.* **892**, 162082 (2021).
- [7] Ганьшина Е.А., Гаршин В.В., Перова Н.Н. и др. // *ЖЭТФ* **164** 662 (2023).
- [8] Ril A., Marenkin S., Vasi'ev M. et al. // *AIP Conf Proc.* **2467**, 080039 (2022).
- [9] Semisalova A., Orlov A., Smekhova A. et al. // Above room temperature ferromagnetism in dilute magnetic oxide semiconductors. In *Novel Functional Magnetic Materials*, Springer Series in Materials Science, Ed. A. Zhukov, 2016. pp. 187–220.
- [10] Akinaga H., Mizuguchi M., Manago T. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245**, 470 (2002).
- [11] Gan'shina E.A., Golik L.L., Kovalev V.I. et al. // *Solid State Phenomena*, **168–169**, 35 (2011).

Magneto-optical Kerr spectroscopy of $(\text{Cd}_3\text{As}_2)_{100-X}(\text{MnAs})_X$ composites

E.A. Gansina^{1,a}, I.M. Pripechenkov^{1,b}, A.B. Granovsky^{1,2}, M.N. Jaloliddinzoda³,
M.H. Al-Onaizan^{3,4}, A.I. Ril'⁴, B.A. Aronzon⁵, S.F. Marenkin⁴

¹Department of magnetism, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

²Institute for theoretical and applied electromagnetics RAS. Moscow 125412, Russia

³National University of Science and Technology «MISIS». Moscow 119049, Russia

⁴Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry. Moscow 119991, Russia

⁵P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences. Moscow 119991, Russia

E-mail: ^aeagan@mail.ru, ^bpril@yandex.ru, ^cm1809132@edu.misis.ru

Composite Films $(\text{Cd}_3\text{As}_2)_{100-X}(\text{MnAs})_X$ on silicon and sital substrates with a concentration of Mn 5.8–16.4 at.% were obtained by vacuum-thermal evaporation. The structural properties of the films were investigated by X-ray phase analysis and scanning electron microscopy. Magneto-optical properties were studied by the method of the equatorial Kerr effect (EEC) in the energy range of 0.5–4.0 eV in magnetic fields with a strength of up to 3 kE at a temperature of 20–300 K. In the geometry of the equatorial Kerr effect, spectral, field and temperature dependences of the EEC are obtained. The analysis of experimental data showed that with a Mn content of more than 12.9 at.% of the films contain the α'' -phase of the topological Dirac semimetal Cd_3As_2 in the form of large granules, as well as ferromagnetic MNAs granules. The Curie temperature of films depends on the Mn content in them and is less than the temperature of bulk samples of MPAs. When the Mn content in the film is 5.8 at.% and 6.4 at.%, the magneto-optical response is not detected, which indicates the formation of a superparamagnetic state or a spin glass state at low concentrations of Mn. With a film content of Mn 9.9 at%. A significant change in magneto-optical spectra was detected, which indicates the formation of MNAs nanoclusters and partial dissolution of Mn in the Cd_3As_2 matrix.

PACS: 81.07.-b.

Keywords: nanocomposites, transverse Kerr effect

Received 27 November 2023.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2024. **79**, No. 1. Pp. 69–74.

Сведения об авторах

1. Ганьшина Елена Александровна — профессор, вед. науч. сотрудник; e-mail: eagan@mail.ru.
2. Припеченков Илья Михайлович — аспирант; e-mail: pril@yandex.ru.
3. Грановский Александр Борисович — профессор; e-mail: granov@magn.ru.
4. Джалолддинзода Мухаммад — аспирант; e-mail: muhammad.9095@mail.ru.
5. Аль-Онаизан Мохаммад Хассан Али — аспирант; e-mail: m1809132@edu.misis.ru.
6. Риль Алексей Игоревич — аспирант, мл. науч. сотрудник; e-mail: ril_alexey@mail.ru.
7. Аронзон Борис Аронович — доктор физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник; e-mail: aronzon@mail.ru.
8. Маренкин Сергей Федорович — доктор хим. наук, профессор; e-mail: marenkin@rambler.ru.