

УДК 621.315.592

XV Международная конференция „Термоэлектрики и их применения — 2016“, Санкт-Петербург, 15–16 ноября 2016 г.

## Низкотемпературный транспорт в моносилициде кобальта и сплавах на его основе

© А.Т. Бурков<sup>1</sup>, С.В. Новиков<sup>1</sup>, В.К. Зайцев<sup>1</sup>, Х. Рейсс<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Лейбниц-институт физики твердого тела и материаловедения, Дрезден, Германия

E-mail: a.burkov@mail.ioffe.ru

(Получена 12 декабря 2016 г. Принята к печати 19 декабря 2016 г.)

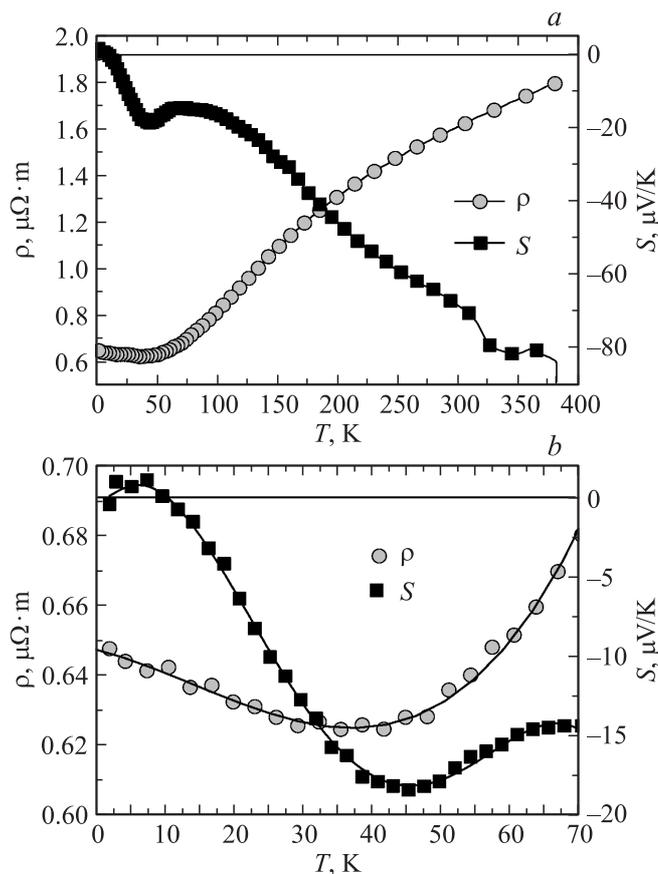
Представлены результаты экспериментального исследования электрического сопротивления и термоэдс моносилицида кобальта (CoSi) и разбавленных сплавов CoSi с железом при температурах 2–370 К. CoSi является полуметаллом и рассматривается как перспективный термоэлектрический материал. Соединения кристаллизуются в кубическую структуру без центра инверсии. Отсутствие центра инверсии указывает на возможность существования топологически нетривиальных электронных состояний, и делает CoSi кандидатом в класс полуметаллов Вейля. Основной задачей исследования являлся поиск экспериментальных подтверждений принадлежности CoSi к этому классу. В работе показано, что экспериментальные температурные зависимости электрического сопротивления и термоэдс CoSi и  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$  ( $x = 0.04$ ) при низких температурах не могут быть интерпретированы в рамках стандартной теории проводимости в металлах и, возможно, определяются топологическими особенностями электронной структуры соединения.

DOI: 10.21883/FTP.2017.06.44542.01

Моносилицид кобальта CoSi известен как полуметалл с неплохими термоэлектрическими параметрами [1]. Считалось, что электронное строение CoSi и других изоструктурных моносилицидов переходных металлов (MnSi, CrSi, FeSi) понятно, а транспортные свойства могут быть удовлетворительно интерпретированы на основе известных экспериментальных сведений и теоретических представлений об электронной структуре этих соединений. В последние годы обнаружилось, что многие эффективные термоэлектрические материалы принадлежат к классу так называемых топологически нетривиальных материалов: топологических изоляторов и полуметаллов Вейля. Это обстоятельство поставило вопрос о влиянии топологических состояний на термоэлектрические свойства. Моносилициды 3-d переходных металлов (CrSi, MnSi, FeSi, CoSi) кристаллизуются в кубическую структуру (структурный тип FeSi (B20)), который характеризуется кубической элементарной ячейкой без центра инверсии (пространственная группа  $P2_13$ ) [2]. Отсутствие центра инверсии указывает на возможность существования в этих материалах топологически нетривиальных электронных состояний, и делает CoSi возможным кандидатом в класс полуметаллов Вейля [3–5]. Задачей нашей работы было экспериментальное определение существования особенностей электронных транспортных свойств, которые могли бы быть обусловлены топологическими состояниями. Сейчас существует очень ограниченный набор признаков в транспортных свойствах,

которые характерны для полуметаллов Вейля. Наиболее определенным является отрицательное магнетосопротивление, которое предсказано для полуметаллов Вейля теоретически [6,7] и наблюдалось экспериментально [8]. Поэтому важно экспериментальное изучение свойств соединений — кандидатов в класс топологически нетривиальных материалов с целью поиска особенностей свойств, которые не могут быть интерпретированы в рамках обычных, не топологических, моделей.

В настоящей работе исследуются электронные транспортные свойства CoSi и твердых растворов CoSi с FeSi. Известно, что зонная структура CoSi вблизи уровня Ферми характеризуется слабым перекрытием зоны проводимости и валентной зоны ( $\approx 0.02$  эВ) [9], т.е. CoSi является типичным полуметаллом, в то время как изоструктурное соединение FeSi — узкозонный полупроводник с весьма необычными свойствами [10–12]. В сплавах на основе CoSi небольшие добавки NiSi увеличивает концентрацию носителей тока, а растворение FeSi ведет к компенсации и понижению уровня Ферми [9,13]. Согласно расчетам зонной структуры CoSi, в электронном спектре соединения вблизи уровня Ферми имеются ветви с линейной дисперсией в виде конуса Дирака в окрестности  $\Gamma$ -точки зоны Бриллюэна [3]. Сплавление позволяет управлять положением уровня Ферми относительно точки Дирака и делает эти соединения подходящими объектами для исследования в рамках поставленной задачи.



**Рис. 1.** Температурные зависимости термоэдс ( $S$ ) и электрического сопротивления ( $\rho$ ) моносилцида кобальта:  $a$  — в диапазоне температур 2–370 К;  $b$  — низкотемпературная часть зависимостей  $S(T)$  и  $\rho(T)$ .

Образцы для измерения были монокристаллическими. Синтез  $\text{CoSi}$  и твердых растворов на его основе  $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}$  ( $x = 0-0.04$ ) проводился прямым сплавлением компонентов в высокотемпературной вакуумной печи. Монокристаллы  $\text{CoSi}$  и твердых растворов с  $\text{FeSi}$  получались направленной кристаллизацией по методу Бриджмена в высокочастотной установке. Применение прямого высокочастотного нагрева шихты позволяло использовать кварцевые ампулы, что невозможно с применением косвенного нагрева. Качество полученных образцов контролировалось методами микроструктурного и рентгеноструктурного анализа.

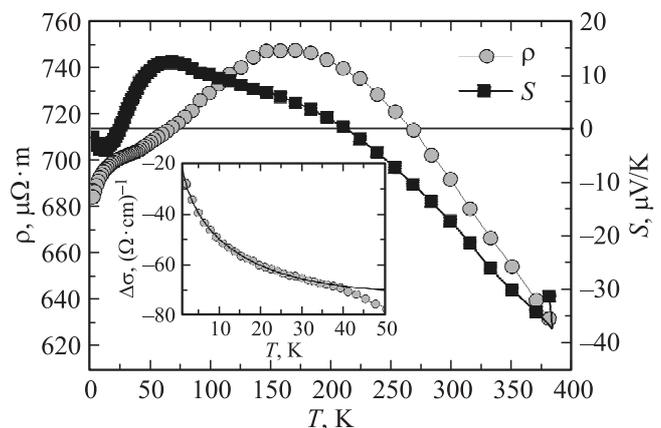
Транспортные свойства — электрическое сопротивление ( $\rho$ ) и термоэдс ( $S$ ) измерены при температурах от 2 до 370 К. Измерения  $\rho$  и  $S$  при низких температурах, от 2 до 350 К, выполнены с помощью установки Quantum Design PPMS. Для измерения свойств при 80–370 К использовалась также оригинальная установка [14].

Результаты измерений  $S(T)$  и  $\rho(T)$  чистого  $\text{CoSi}$  представлены на рис. 1,  $a$  и  $b$ . В целом температурные зависимости обоих свойств соответствуют полуметаллическому характеру электронной структуры  $\text{CoSi}$  и

качественно согласуются с результатами предыдущих работ [1,9,15]. При низких температурах имеются особенности, которые не отмечались в более ранних исследованиях: электрическое сопротивление имеет слабый минимум при температуре около 40 К, а  $S(T)$  имеет хорошо выраженный минимум при слегка более высокой температуре (рис. 1,  $b$ ). Подобное поведение этих свойств в металлах характерно для эффекта Кондо. Кондо — примесь с локализованным магнитным моментом может быть связана с нестехиометрическим кобальтом [10].

Рис. 2 представляет результаты измерений  $S(T)$  и  $\rho(T)$  сплава  $\text{Co}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{Si}$ . Согласно результатам расчета зонной структуры [14], точка Дирака в электронной структуре  $\text{CoSi}$  находится чуть выше уровня Ферми, который попадает в область очень низкодисперсных состояний. Это обстоятельство может маскировать эффект близости к точке Дирака. Как уже было отмечено выше, в сплавах моносилцида кобальта с железом уровень Ферми смещается в сторону меньших энергий. Наши предварительные расчеты электронной структуры сплава  $\text{Co}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{Si}$  подтверждают эту тенденцию. Расчеты также указывают, что при добавлении железа уровень Ферми смещается вниз и выходит из полосы низкодисперсных состояний, приближаясь при этом к точке Дирака в точке  $R$  зоны Бриллюэна.

Транспортные свойства сплава  $\text{Co}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{Si}$  существенно отличаются от свойств чистого  $\text{CoSi}$ . При высоких температурах изменились как амплитуда термоэдс и сопротивления, так и характер зависимости последнего от температуры: выше 200 К сопротивление падает с ростом температуры. В промежуточной области температур 50–200 К, термоэдс положительна, а сопротивление имеет металлический характер зависимости от температуры. Ниже 50 К зависимость сопротивления



**Рис. 2.** Температурные зависимости термоэдс ( $S$ ) и электрического сопротивления ( $\rho$ ) сплава  $\text{Co}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{Si}$ . На вставке показано изменение электропроводности сплава с температурой в области низких температур. Символы — экспериментальные данные; сплошная линия — функция (1), параметры которой получены подгонкой функции к экспериментальным результатам.

от температуры имеет аномальный характер. Сопротивление нормального металла при низких температурах в первом приближении описывается выражением:  $\rho = \rho_0 + AT^n$ , где  $n > 2$ , а  $\rho_0$  — не зависящее от температуры остаточное сопротивление. Экспериментальная зависимость, очевидно, не может быть описана этим выражением. При низких температурах основные вклады в сопротивление металла могут быть связаны с эффектами слабой локализации и электрон-электронных корреляций [16,17]. Однако экспериментальные данные указывают скорее на присутствие эффекта делокализации, поскольку сопротивление быстро уменьшается при понижении температуры. Слабая делокализация может реализоваться в однодолинных полуметаллах Вейля [17]. В этом случае изменение электропроводности с температурой при низких температурах должно описываться зависимостью

$$\Delta\sigma = AT^{1/2} - BT^{p/2}, \quad (1)$$

где  $A$  и  $B$  не зависящие от температуры положительные константы, а  $p$  зависит от размерности системы, для 3-мерных систем  $p > 1$  [17]. На вставке рис. 2 показаны экспериментальные данные для  $\Delta\sigma = \sigma(T) - \sigma_0$ , где  $\sigma(T) = 1/\rho(T)$ , а  $\sigma_0$  получено путем экстраполяции  $\sigma(T)$  к нулевой температуре. Сплошная линия (1) к экспериментальным данным. Как видно, качество подгонки достаточно хорошее, однако значения подгоночных параметров ( $A$ ,  $B$  и  $p$ ) при этом попадают, по видимому, за пределы физически обоснованных границ. Если ограничить параметр  $p$  условием  $p > 1$ , то оба коэффициента  $A$  и  $B$  получаются отрицательными. При положительных значениях  $A$  и  $B$  параметр  $p < 1$ . Таким образом, механизм аномального поведения электрического сопротивления  $\text{Co}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{Si}$  при низких температурах пока не ясен.

В статье представлены экспериментальные данные о температурных зависимостях электрического сопротивления и термоэдс моносицида кобальта  $\text{CoSi}$  и сплава  $\text{Co}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{Si}$  при температурах 2–370 К. При низких температурах свойства обоих соединений имеют существенные отклонения от стандартного металлического поведения. Особенности, наблюдаемые в чистом моносициде кобальта, могут быть объяснены эффектом Кондо. Аномалии в сопротивлении разбавленного сплава  $\text{Co}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{Si}$ , возможно, связаны с близостью уровня Ферми к точке Дирака в электронном спектре соединения, однако этот вопрос требует дополнительного исследования.

Работа выполнена за счет гранта Российского научно-го фонда (проект № 16-42-01067).

## Список литературы

- [1] Г.Т. Алексеева, В.К. Зайцев, А.В. Петров, В.И. Тарасов, М.И. Федоров. ФТТ, **23** (10), 2888 (1981).
- [2] L. Pauling, A.M. Soldate. Acta Crystallogr., **1**, 212 (1948).

- [3] F. Ishii, H. Kotaka, T. Onishi. Jps. Conf. Proc., **3**, 016019 (2014).
- [4] T.O. Wehling, A.M. Black-Schaffer, A.V. Balatsky. Adv. Phys., **63**, 1 (2014).
- [5] S.-M. Huang, S.-Y. Xu, I. Belopolski, C.-C. Lee, G. Chang, T.-R. Chang, B.K. Wang, N. Alidoust, G. Bian, M. Neupane, D. Sanchez, H. Zheng, H.-T. Jeng, A. Bansil, T. Neupert, H. Lin, M.Z. Hasan. Proc. National Academy Sci., **113**, 1180 (2016).
- [6] A.A. Burkov. Phys. Rev. B, **91**, 245157 (2015).
- [7] A.A. Burkov. J. Phys.: Condens. Matter, **27**, 113201 (2015).
- [8] H.-J. Kim, K.-S. Kim, J.-F. Wang, M. Sasaki, N. Satoh, A. Ohnishi, M. Kitaura, M. Yang, L. Li. Phys. Rev. Lett., **111**, 245603 (2013).
- [9] S. Asanabe, D. Shinoda, Y. Sasaki. Phys. Rev., **134**, A774 (1964).
- [10] L.F. Mattheiss, D.R. Hamann. Phys. Rev. B, **47**, 13114 (1993).
- [11] S. Paschen, E. Felder, M.A. Chernikov, L. Degiorgi, H. Schwer, H.R. Ott, D.P. Young, J.L. Sarrao, Z. Fisk. Phys. Rev. B, **56**, 12916 (1997).
- [12] B.C. Sales, O. Delaire, M.A. McGuire, A.F. May. Phys. Rev. B, **83**, 125209 (2011).
- [13] S. Asanabe. J. Phys. Soc. Jpn., **20**, 933 (1965).
- [14] A.T. Burkov, A. Heinrich, P.P. Konstantinov, T. Nakama, K. Yagasaki. Meas. Sci. Technol., **12**, 264 (2001).
- [15] H. Ohta, T. Arioka, E. Kulatov, S. Mitsudo, M. Motokawa. J. Magn. Magn. Mater., **177–181**, 1371 (1998).
- [16] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan. Rev. Mod. Phys., **57**, 287 (1985).
- [17] H.-Z. Lu, S.-Q. Shen. Phys. Rev. B, **92**, 035203 (2015).

Редактор Г.А. Оганесян

## Transport properties of cobalt monosilicide and its alloys at low temperatures

A.T. Burkov<sup>1</sup>, S.V. Novikov<sup>1</sup>, V.K. Zaitsev<sup>1</sup>, H. Reith<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Leibniz Institute for Solid State  
and Materials Research,  
Dresden, Germany

**Abstract** The article presents results of experimental studies of electrical resistivity and thermoelectric power of cobalt monosilicide ( $\text{CoSi}$ ) and of diluted alloys of  $\text{CoSi}$  with iron at temperatures from 2 to 370 K.  $\text{CoSi}$  is a semimetal and is considered as a potentially important thermoelectric material. The compound crystallizes into cubic structure which lacks the inversion symmetry. This feature suggests possibility of topologically non-trivial electronic structure and makes this compound a candidate to Weyl semimetal family. The main goal of this study is the search for experimental confirmation of this suggestion. We found that experimental temperature dependences of electrical resistivity and of thermopower of  $\text{CoSi}$  and of  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$  ( $x = 0.04$ ) at low temperatures have peculiarities, which can not be understood within standard theory of charge transport in metals, suggesting possibility of topological features of electronic structure of the compound.