# 02,03

# Влияние ориентации игольчатых включений NiSb на температурную зависимость сопротивления в монокристаллах Cd<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>Sb

© В.С. Захвалинский<sup>1</sup>, Е.А. Пилюк<sup>1,2</sup>, А.В. Кочура<sup>3,2</sup>, Л.А. Моргун<sup>2</sup>, А.Б. Давыдов<sup>2</sup>, Аунг Зо Хтет<sup>3</sup>, В.В. Родионов<sup>3</sup>, Б.А. Аронзон<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия
 <sup>2</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия
 <sup>3</sup> Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия
 E-mail: v zaxval@mail.ru

Поступила в Редакцию 6 декабря 2022 г. В окончательной редакции 6 декабря 2022 г. Принята к публикации 10 декабря 2022 г.

> Композитный кристалл Cd<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>Sb, состоящий из CdSb и включений NiSb, был получен модифицированным методом Бриджмена. Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, исследований спектров комбинационного рассеяния света показано, что основная матрица CdSb представляет собой монокристалл (орторомбическая структура *Pbca*), содержащий микрокристаллические игольчатые включения второй фазы NiSb (гексагональная структура типа NiAs  $P6_3/mmc$ ). Обнаружено, что анизотропия монокристаллических игл NiSb в образцах кристаллического композита Cd<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>Sb (иглы вдоль и поперек направления тока) существенно влияет на сопротивление и магнетосопротивление кристалла. Граница раздела игольчатое включение–матрица может переходить в сверхпроводящее состояние, что оказывает влияние на проводимость композита в целом.

> Ключевые слова: антимонид кадмия, антимонид никеля, композит, анизотропное сопротивление, сверхпроводимость на границе раздела фаз.

DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54736.548

#### 1. Введение

Антимонид кадмия — анизотропный узкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны около 0.5 eV [1]. В последнее время он привлекает к себе внимание как термоэлектрический материал [2,3], обладающий, при допировании серебром, невысокой фононной теплопроводностью при комнатной температуре, сопоставимой с величинами, обнаруженными у перспективных соединений для термоэлектрических преобразователей энергии [4,5]. Теоретически было показано, что введение примесных атомов в CdSb приводит к значительным локальным искажениям кристаллической решетки, существенному изменению энергетического спектра и изменению ширины запрещенной зоны, аналогичного возникающему после приложения внешнего давления или нагрева [6]. Так, при допировании CdSb элементами I и IV группы наблюдается сильная анизотропия транспортных свойств [7], а при допировании 3d-элементами (Mn, Ni) в кристаллах CdSb обнаруживается анизотропия магнитных свойств, ферромагнетизм, отрицательное магнитосопротивление и аномальный эффект Холла [8-11]. При превышении равновесного предела растворимости Ni в CdSb формируются магнитные нано- и микроразмерные включения Ni-Sb с высоким аспектным соотношением [12]. Ширина запрещенной зоны при нормальных условиях в подобных монокристаллических структурах CdSb:Ni (0.35 eV) оказывается ниже, чем в нелегированном CdSb, и при приложении внешнего давления уменьшается до 0.05 eV (при 5.3 GPa) [13], а при снижении температуры до 3.5 К подобные системы могут становиться сверхпроводящими [14]. Ранее было показано, что в кристаллах Cd43Sb57, синтезированных при высоких давлениях, наблюдался переход в сверхпроводящее состояние около 4.2 К, который смещался в сторону низких температур при термоциклировании вплоть до исчезновения, из-за аморфизации высокотемпературной метастабильной кристаллической фазы высокого давления [15]. А в кристаллах CdSb с разупорядоченными включениями NiSb характерной особенностью температурного поведения удельного электрического сопротивления было появление перехода металл-диэлектрик и наличие области прыжковой проводимости, которая предшествовала сверхпроводящему переходу [14]. С учетом этого представляет интерес исследование электрических свойств при низких температурах в композитной системе CdSb-NiSb.

В настоящей работе исследовалось влияние на транспортные свойства направления игольчатых монокристаллов NiSb (N) в образцах  $Cd_{0.95}Ni_{0.05}Sb$  по отношению к направлению вектора тока.

## 2. Эксперимент

Кристалл для исследования был выращен методом Бриджмена, путем медленного охлаждения расплава в температурном градиенте печи. Этот процесс проходил в два этапа. На первом этапе Ni растворялся в расплаве Cd при температуре 700°C в течение 8 hr. На втором этапе Sb и Cd:Ni, соответствующие составу Cd<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>Sb, были помещены в кварцевую графитизированную ампулу, заполненную после откачки инертным газом Ar при давлении p = 0.1 atm, а затем во вторую вакуумированную ампулу (вакуумный чехол). После медленного нагрева ампулы до температуры 460°C в течение 12 hr ампула охлаждалась в градиенте печи со скоростью 0.5°C/hr.

Полученный слиток, из которого вырезались образцы  $Cd_{1-x}Ni_xSb$  состава x = 0.05 для проведения исследований, был блочным монокристаллом. Дифракционная картина рентгеновского излучения (GBC EMMA, излучение  $CuK_{\alpha}$ ,  $\lambda = 1.5401$  Å) от его центральной части в области скола (рис. 1) содержит дифракции от плоскостей (h00), как для CdSb (орторомбическая структура Pbca (п.г. 61)), так и для игл NiSb (гексагональная структура типа NiAs P63/mmc (п.г. 194)). Для матрицы CdSb наблюдаются также слабые отражения от семейства плоскостей (102), что говорит о наличии небольшого числа разориентированных блоков. Образцы для исследований были вырезаны так, чтобы игольчатые монокристаллы NiSb лежали в плоскости наибольшей грани и были либо сонаправлены протекающему току, либо перпендикулярны ему (J || N или J  $\perp$  N соответственно).

Согласно исследованию порошковой дифрактограммы, параметры решетки основной матрицы CdSb были a = 6.49(2) Å; b = 8.21(3) Å; c = 8.59(0) Å) и хорошо согласовались с параметрами для нелегированных кристаллов a = 6.469(1) Å; b = 8.251(2) Å; c = 8.522(2) Å



**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма скола слитка  $Cd_{1-x}Ni_xSb~(x = 0.05).$ 



**Рис. 2.** СЭМ-изображение поверхности на сколе слитка с игольчатыми включениями. Вставками показаны карты распределения Cd, Sb и Ni.

в работе [16], а параметры решетки игл NiSb (a = 3.92(2) Å, c = 5.13(5) Å) оказались близки к значениям a = 3.9360(1) Å, c = 5.1382(1) Å из [17]. Дифракционных пиков элементарных компонент (Ni, Cd, Sb), а также других соединений системы Ni–Sb (Ni<sub>3</sub>Sb, Ni<sub>5</sub>Sb<sub>2</sub> и NiSb<sub>2</sub>) [17] нами обнаружено не было. Имеется предположение, что на границе игла–матрица образуется вторая фаза  $Cd_xSb_y$ , отвечающая за сверхпроводимость, но ввиду малости ее объема и возможной близости ее параметров решетки и с параметрами CdSb она обнаружена не была.

Микроструктура поверхности кристаллов была изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6610LV (Jeol, Япония) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) X-MaxN (Oxford Instruments, Англия) с точностью анализа элементного состава до 0.1 аt.%. Как показывает СЭМ слитка на сколе, а также карты распределения элементов, построенные по результатам сканирования той же области методом ЭДРС (рис. 2), в основной матрице CdSb содержатся тонкие протяженные включения в виде игл (длиной не менее 50 $\mu$ m и диаметром от 1 до 3 $\mu$ m). Процентный состав содержания элементов Cd, Sb и Ni приведены в таблице.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) без поляризации были измерены при комнатной температуре с помощью комбинированной системы СЗМ с конфокальным флюоресцентным спектрометром и КРС спектрометром OmegaScope<sup>TM</sup> (AIST-NT Inc., USA). Возбуждение осуществлялось лазером с длиной волны излучения 532 nm, мощностью 50 mW и размером пятна сфокусированного света на поверхности образца около 500 nm. Спектральное разрешение составляло 0.8 cm<sup>-1</sup>. Из-за особенностей измерительной системы частота реЭлементный состав образца, полученный по результатам ЭДРС по площади и в точке на игольчатом включении

Элемент	Содержание, at.%	
	Поверхность образца площадью 0.3 mm	Игольчатое включение
Cd	48.9(2)	0.4(1)
Sb	50.6(0)	50.6(1)
Ni	0.4(8)	49.9(8)

гистрируемого излучения со стороны меньших энергий была ограничена 120 сm<sup>-1</sup>.

Согласно теоретико-групповому анализу, в орторомбической кристаллической решетке CdSb должны наблюдаться 24 КРС-активные нормальные моды. Экспериментально из них ранее было обнаружено 22 фонона, и только 9 из них имеют частоту выше 120 сm<sup>-1</sup> ( $3A_g$ : 153, 171 и 174 сm<sup>-1</sup>;  $1B_{1g}$ : 145 сm<sup>-1</sup>;  $2B_{2g}$ : 136, 161 сm<sup>-1</sup>;  $3B_{3g}$ : 128, 154 и 171 сm<sup>-1</sup>) [18].

Экспериментальный спектр КРС образца  $Cd_{0.95}Ni_{0.05}Sb$  приведен на рис. 3. Его дисперсионный анализ в области 120-270 cm<sup>-1</sup>, выполняемый при аппроксимации колебаний кристаллической решетки функциями Фогта, показывает наличие пяти нормальных мод (138, 144, 152, 162 и 172 cm<sup>-1</sup>), что хорошо согласуется с обнаруженным ранее в [18] для нелегированного CdSb. Остальные колебания на рис. 3 с частотами 182, 189, 198, 218, 243, 249 и 261 cm<sup>-1</sup>, скорее всего, образованы суммарными колебаниями кристаллической решетки.

Измерение магнетосопротивления образца проводилось с помощью криостата CFMS-16 (Cryogenic, Англия), оснащенного сверхпроводящим соленоидом, спо-



**Рис. 3.** Спектр комбинационного рассеяния образца  $Cd_{0.95}Ni_{0.05}Sb$  и его разложение с помощью функции Фогта на нормальные (красные кривые) и суммарные фононы (синие кривые).

Физика твердого тела, 2023, том 65, вып. 3

собным создавать магнитное поле до 16 Т. Вставка температурной стабилизации (VTI) позволяла охлаждать образец с контролируемой скоростью от 300 до 1.8 К. Образец находился в потоке газа 4-Не. Для устранения эффектов, связанных с теплоемкостью образца и системы, измерения проводились как при охлаждении, так и при отогреве с одинаковой скоростью 0.5 К/min. Устройство температурной вставки позволяло располагать держатель с образцом перпендикулярно или параллельно направлению магнитного поля.

Сопротивление образца измерялось по классической 4-точечной схеме с помощью управляемого источника тока CS580 и синхронных детекторов SR830 (Stanford Research Systems, CIIIA) на переменном токе (от  $100 \mu A$ до 1 mA RMS) низкой частоты (от 7 до 300 Hz). Конкретные параметры (величина и частота измерительного тока) подбирались исходя из шумовых параметров измерений и отсутствия перегрева образца. Отметим, что перегрев образца измерительным током в данной системе получить было достаточно сложно, так как сопротивление исследуемых образцов было низким (от  $100 \,\mathrm{m}\Omega$  до  $2\,\Omega$ ), а тепловой контакт образца с термостатом был очень хорошим (образец находился в 4-Не). При проведении измерений были оценены эффективные холловские концентрация и подвижность носителей заряда. При T = 1.8 К они оказались равны  $6.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  и  $450 \text{ cm}^2/(V \cdot s)$  соответственно.

# 3. Результаты и их обсуждение

Приведенные нами выше результаты исследований структуры и состава показали, что образцы  $Cd_{0.95}Ni_{0.05}Sb$  представляют собой двухкомпонентную систему, которая состоит из двух основных фаз: монокристалла CdSb и преимущественно ориентированных микроразмерных монокристаллических игл NiSb внутри матрицы CdSb. Ранее было обнаружено, что вследствие ограниченной растворимости в CdSb никеля, последний может так же формировать некоторое количество наноразмерных кластеров состава Ni<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> [12]. Таким образом, возможное наличие подобных кластеров внутри монокристалла CdSb, наряду с игольчатыми включениями, следует учитывать при анализе экспериментальных результатов по изучению электрических свойств наших образцов.

На образцах, вырезанных из слитка  $Cd_{0.95}Ni_{0.05}Sb$ , были проведены исследования температурной зависимости удельного сопротивления с целью определения влияния ориентации игл монокристаллов NiSb относительно направления тока через образец на электротранспортные свойства. Установлено, что ориентация монокристаллических игл NiSb в образце твердого раствора  $Cd_{0.95}Ni_{0.05}Sb$  влияет на температурные зависимости удельного сопротивления. В образцах Ne 1 (рис. 4) и Ne 2 (рис. 5) при температуре  $T_1 = 300$  K удельное сопротивления



Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристалла Cd<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>Sb, образец № 1 (J || N, т.е. игольчатые монокристаллы NiSb расположены параллельно направлению тока через образец).



**Рис. 5.** Температурная зависимость удельного сопротивления монокристалла  $Cd_{0.95}Ni_{0.05}Sb$ , образец  $N \ge 2$  ( $J \perp N$ , т. е. игольчатые монокристаллы NiSb расположены перпендикулярно направлению тока через образец).

ление составляло  $\rho_1 = 0.161 \,\Omega \cdot \mathrm{cm}$  и  $\rho_2 = 0.221 \,\Omega \cdot \mathrm{cm}$  соответственно.

При понижении температуры переход металлдиэлектрик наблюдался при температурах  $T_{\rm MI} = 44$  K (No 1) и  $T_{\rm MI} = 87$  K (No 2), что отвечало удельному сопротивлению  $\rho_1 = 0.044 \,\Omega \cdot {\rm cm}$  и  $\rho_2 = 0.102 \,\Omega \cdot {\rm cm}$ соответственно. При дальнейшем понижении температуры наблюдался характерный для полупроводника рост удельного сопротивления до температур  $T_{\rm m} = 3.5$  K, что соответствовало максимуму удельного сопротивления  $\rho_1 = 0.212 \,\Omega \cdot {\rm cm}$  и  $\rho_2 = 0.233 \,\Omega \cdot {\rm cm}$  при  $T_{\rm m} = 9.0$  K, в образцах No 1 (рис. 4) и No 2 (рис. 5) соответственно. Дальнейшее понижение температуры приводит к резкому спаду удельного сопротивления образца № 2 до величины  $\rho_2 = 0.188 \,\Omega \cdot \mathrm{cm}$  при температуре *T*<sub>min</sub> = 2.45 К и началу спада в образце № 1 при температуре  $T_{\min} = 2.08 \, \text{K}$  и удельном сопротивлении  $ho_1 = 0.205\,\omega\cdot\mathrm{cm}.$  В обоих образцах этот низкотемпературный участок свидетельствует о переходе в сверхпроводящее состояние и представляет собой переход диэлектрик-сверхпроводник. Это является результатом влияния микро- и наноразмерных включений на электропроводность матрицы. Основные компоненты монокристаллов Cd<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>Sb, демонстрировавших сверхпроводимость, а именно CdSb [18], NiSb и  $Ni_{1-x}Sb_x$  [19], по отдельности не являются сверхпроводниками. Однако можно предположить, что на границе игла-матрица из-за несоответствия параметров решетки возникает большое внутреннее напряжение, которое приводит к частичной декомпозиции основной матрицы [20], сопровождающееся образованием слоя фазы  $Cd_x Sb_y$ . Такая фаза возникает в процессе роста композита в матрице и является сверхпроводящей, как ранее было показано в работах [15,21], условно создавая некоторою пленку вокруг иглы. То есть этот эффект отвечает за проводимость всего композита в целом. Однако сверхпроводимости Cd<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub> недостаточно для перехода при измеренных температурах всего образца в сверхпроводящую фазу с нулевым сопротивлением. Это отличается от результатов работы [14], где переход в сверхпроводящее состояние с нулевым сопротивлением образца CdSb: Ni был обнаружен при температуре  $T_{C0} \approx 2.3$  К.

Важно подчеркнуть, что характерной особенностью участка, предшествующего сверхпроводящему фазовому переходу, является наличие прыжковой проводимости, описываемой следующей формулой [22]:

$$p \sim \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)\right]^{1/2},$$
 (1)

где  $T_0$  — характеристическая температура начала прыжковой проводимости, зависящая от характеристик материала.

Поскольку удельная проводимость NiSb на 2-3 порядка больше, чем у CdSb, то игольчатые включения NiSb выполняют роль проводящих каналов. В случае композитного монокристалла Cd<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>Sb прыжковая проводимость и туннелирование между ориентированными высокопроводящими иглами NiSb должны зависеть от расстояния между ними и плотности их расположения. Это подтвеждается результатами температурных зависимостей с расположениями игл паралельно и перпендикулярно относительно направления протекания тока J || N или  $J \perp N$ , представленными на рис. 4 и 5 для образцов № 1 и 2. Удельное сопротивление продольной и поперечной компоненты проводимости образцов отличается в несколько раз, что соответствует такому же отличию в подвижности носителей заряда. Причем в случае J  $\perp$  N при минимальной температуре, при которой наблюдался сверхпроводящий переход ( $\rho_2 = 0.188 \,\Omega \cdot cm$ ), температурная зависимость оказывается существенно ниже, чем в образце № 1 при **J** || **N** ( $\rho_1 = 0.205 \,\Omega \cdot cm$ ).

Электрические свойства схожей двухфазной системы описаны в работе [23]. Проводимость образца № 1 можно представить как сумму двух параллельных каналов проводимости, обусловленных протяженными иглами NiSb и матрицей CdSb. Электропроводность будет представлена следующим выражением:

$$\sigma_A = V_1 \sigma_1 + V_2 \sigma_2, \qquad (2)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — это объемные доли, соответственно, игольчатых включений и матрицы. Пересчет из мольных долей содержания Ni (0.05) в объемный процент содержания NiSb дал значение  $V_1 = 0.03$ . Для поперечного расположения игл к току выражение уже будет выглядеть иначе

$$\sigma_T = \sigma_2 + \frac{V_1}{\frac{1}{\sigma_1 - \sigma_2} + \frac{V_2}{2\sigma_2}}.$$
(3)

Систему уравнений (2) и (3) можно использовать для разделения проводимости матрицы CdSb и включений NiSb, если известны экспериментальные зависимости удельной проводимости от температуры системы для случаев  $J \parallel N$  и  $J \perp N$ . Предполагалось, что относительная объемная доля включений и матрицы не сильно меняется при изменении температуры и не появляются иные механизмы проводимости. На рис. 6, для простоты восприятия данных и сравнения их с предыдущими рисунками, результат представлен в виде зависимости температурных зависимостей удельного сопротивления матрицы CdSb и включений NiSb.

По литературным данным, удельное сопротивление NiSb имеет монотонную температурную зависимость металлического типа [19,24]. Однако хорошо видно, что проводимость игольчатых включений NiSb при низких температурах имеет сильный диэлектрический ход. Скорее всего, такое поведение обусловлено наличием Шоттки-барьера на границе включение-матрица, который перестает влиять на проводимость при T > 20 K. Как следует из хода зависимости  $\rho_{CdSb}(T)$  (рис. 6), при низких температурах может иметь место переход к сверхпроводящему состоянию из диэлектрической фазы, как это показано в работе [14]. Поскольку основные компоненты исследованных нами двухфазных образцов Cd<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>Sb, демонстрировавших переход к сверхпроводящему состоянию, а именно CdSb [18], Ni<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> [19], по отдельности не являются сверхпроводниками, то участок резкого снижения удельного сопротивления при низких температурах (рис. 5), как уже отмечалось выше, возможно, связан с переходом в сверхпроводящее состояние слоя на границе раздела NiSb-CdSb со стороны матрицы. Однако в нашем эксперименте нулевое удельное сопротивление не наблюдается, как это было обнаружено на другом кристалле похожего состава в работе [25]. Таким образом, образцы Cd<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>Sb



**Рис. 6.** Зависимости удельного сопротивления матрицы CdSb и включений NiSb от температуры, полученные из решения системы уравнений (2) и (3) с использованием экспериментальных данных (рис. 4, 5).



Рис. 7. Зависимость удельного сопротивления образцов от магнитного поля. Ориентация игл в образце № 1 — поперек магнитного поля, в образце № 2 — вдоль.

в целом имеют два канала проводимости (по игольчатым включениям и по матрице), а матрица имеет не только нормальную, но и сверхпроводящую фазы. Некоторый намек на такое поведение обнаруживается при исследовании магнитосопротивления образцов.

Были проведены измерения магнитосопротивления образцов при температуре 1.8 К. Магнитное поле в обоих образцах было перпендикулярно току, однако ориентация игольчатых включений по отношению к полю различалась. Так, для образца № 1 включения были направлены поперек магнитного поля, тогда как для образца № 2 ориентированы вдоль магнитного поля. Общий вид кривых для двух образцов в слабых полях качественно одинаков и определяется эффектом слабой локализации. Этот эффект проявляется в виде области отрицательного магнитосопротивления в малых полях до 1.5 Т и при низких температурах, как это показано на рис. 7. При увеличении магнитного поля эта область сменяется положительным магнитосопротивлением. Однако имеется существенная разница в количественном отображении. В образце с продольным расположением игл относительно тока наблюдается в несколько раз более сильный эффект положительного магнитосопротивления. Учитывая, что при температуре 1.8 К проводимость игл значительно падает, то она при низких температурах не оказывает значительного влияния на общую проводимость образцов.

Эти результаты косвенно подтверждают наличие сверхпроводящей фазы в проводимости матрицы и разрушение сверхпроводимости магнитным полем, приводящее к уменьшению проводимости матрицы. Однако, если сверхпроводящая фаза связана с границей раздела включение-матрица, условно создавая некоторую пленку вокруг иглы, то в образце № 1 магнитное поле будет пересекать поверхность этой пленки, а в образце № 2 будет лежать вдоль поверхности пленки, что, как известно, приводит к значительной разнице в критических полях. Таким образом, в образце № 1 сверхпроводящие состояния будут разрушаться значительно быстрее, чем в образце № 2. В итоге наблюдается разница в поведении удельного сопротивления (анизотропия) для обоих образцов во внешнем магнитном поле.

## 4. Заключение

Исследованы композитные материалы Cd<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>Sb, состоящие из монокристалла CdSb (матрицы) и игольчатых микрокристаллов NiSb (включения), которые ориентированы вдоль и поперек направления протекания тока. Размеры включений составляли: длина не менее  $50\,\mu m$  и диаметр от 1 до  $3\,\mu m$ . Обнаружено, что направление монокристаллических игл NiSb существенно влияет на сопротивление и магнетосопротивление всего кристалла, обуславливая анизотропию его электрических свойств. Удельное сопротивление продольной и поперечной компоненты прводимости образцов отличается до 3 раз. Также обнаружен возможный переход из диэлектрического состояния в сверхпроводящее в Cd<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>Sb, связанный с границей раздела игольчатое включение-матрица. Он возникает вследствие образования сверхпроводящей второй фазы Cd<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>, изза несоответствия параметров решетки иглы и матрицы, приводящего к появлению внутреннего напряжения в этой области и возможной декомпозиции матрицы в ней. Однако переход в сверхпроводящую фазу с нулевым сопротивлением не наблюдался из-за недостаточно низкой температуры в наших экспериментах.

#### Благодарности

Авторы выражают свою благодарность Л.Н. Овешникову за обсуждение результатов эксперимента.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РНФ (21-12-00254). Исследования структуры образцов выполнены частично при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (г/з № 0851–2020–0035) и в рамках реализации программы стратегического академического лидерства "Приоритет-2030" (Соглашение № 075-15-2021-1213).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D.M. Bercha, I.V. Slipukhina, M. Sznajder, K.Z. Rushchanskii. Phys. Rev. B **70**, *23*, 235206 (2001).
- [2] B. Zhou, C. Sun, X. Wang, Z. Bu, W. Li, Y. Pei. ACS Appl. Mater. Interfaces 11, 30, 27098 (2019).
- [3] R. Biswas, S. Mukherjee, R.C. Mallik, S. Vitta, T. Dasgupta. Mater. Today Energy 12, 107 (2019).
- [4] M.K. Jana, K. Biswas. ACS Energy Lett. 3, 6, 1315 (2018).
- [5] S. Wang, J. Yang, L. Wu, P. Wei, J. Yang, W. Zhang, Y. Grin. Chem.Mater. 27, 3, 1071 (2015).
- [6] Д.М. Берча, О.Б. Митин, И.М. Раренко, Л.Ю. Хархалис, А.И. Берча. ФТП 28, 7, 1249 (1994).
- [7] E.K. Arushanov. Prog. Cryst. Growth Charact. 13, 1, 1 (1986).
- [8] R. Laiho, A.V. Lashkul, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, I. Ojala, V.S. Zakhvalinskii. Semicond. Sci. Technol. 21, 3, 228 (2006).
- [9] R. Laiho, A.V. Lashkul, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, M.A. Shakhov, V.S. Zakhvalinskii. Semicond. Sci. Technol. 23, 12, 125001 (2008).
- [10] J.L. Harris, P.M. Shand, L.V. Shapoval, A. Van Waardhuizen, L.H. Strauss. J. Magn. Magn. Mater. **321**, *8*, 1072 (2009).
- [11] R.G. Dzhamamedov, T.R. Arslanov, A.Yu. Mollaev, A.V. Kochura. J. Alloys. Compounds 699, 1104 (2017).
- [12] R. Laiho, A.V. Lashkul, E. Lähderanta, K.G. Lisunov, I. Ojala, V.S. Zakhvalinskii. J. Magn. Magn. Mater. 300, 1, e8 (2006).
- [13] T.R. Arslanov, R.G. Dgamamedov, V.S. Zakhvalinskii, A.V. Kochura, V.V. Rodionov, R. Ahuja. Appl. Phys. Lett. 115, 25, 252101 (2019).
- [14] O. Ivanov, V. Zakhvalinskii, E. Pilyuk, A. Kochura, A. Kuzmenko, A. Ril. Chin. J. Phys. 72, 223 (2021).
- [15] V.F. Gantmakher, V.M. Teplinskii, V.N. Zverev, O.I. Barkalov. Physica B **194–196**, *1–2*, 1083 (1994).
- [16] K.-J. Range, J. Pfauntsch, U. Klement. Acta Cryst. Sect. C 44, 12, 2196 (1988).
- [17] X.-N. Luo, C. Dong, S.-K. Liu, Z.-P. Zhang, A.-L. Li, L.-H. Yang, X.-C. Li. Chin. Phys. B 24, 6, 067201 (2015).
- [18] D.M. Trichês, S.M. Souza, J.C. de Lima, T.A. Grandi, C.E.M. Campos, A. Polian, J.P. Itié, F. Baudelet, J.C. Chervin. J. Appl. Phys. **106**, *1*, 013509 (2009).
- [19] H. Matsunami, Y. Nishihara, T. Tanaka. J. Phys. Soc. Jpn 27, 6, 1507 (1969).

- [20] V.F. Degtyareva, O. Degtyareva, H.-K. Mao, R.J. Hemley. Phys. Rev. B 73, 21, 214108 (2006).
- [21] В.Ф. Гантмахер, В.Н. Зверев, В.М. Теплинский, О.И. Баркалов. Письма в ЖЭТФ 56, 6, 311 (1992).
- [22] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. Electronic Properties of Doped Semiconductor. Springer, Berlin (1984).
- [23] K.D. Hale. J. Mater. Sci. 11, 11, 2105 (1976).
- [24] T. Chen, D. Rogowski, R.M. White. J. Appl. Phys. 49, 3, 1425 (1978).
- [25] G. Shipunov, B.R. Piening, C. Wuttke, T.A. Romanova, A.V. Sadakov, O.A. Sobolevskiy, E.Yu. Guzovsky, A.S. Usoltsev, V.M. Pudalov, D.V. Efremov, S. Subakti, D. Wolf. J. Phys. Chem. Lett. **12**, *28*, 6730 (2021).

Редактор Е.В. Толстякова