

03.07.15

Особенности структурных и транспортных свойств ($\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021}$) $_3\text{As}_2$

© Л.А. Сайпулаева¹, В.С. Захвалинский², Б.Ш. Абдулвагидов¹, З.Ш. Пирмагомедов¹,
У.З. Залибеков¹, С.Ф. Маренкин³, А.В. Кочура⁴, В.М. Федосюк⁵

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, Россия

³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

⁴ Юго-Западный государственный университет,
Курск, Россия

⁵ ГО „НПЦ НАН Беларуси по материаловедению“,
Минск, Беларусь

E-mail: luizasa11@mail.ru

Поступила в Редакцию 9 июля 2026 г.

В окончательной редакции 31 августа 2026 г.

Принята к публикации 1 сентября 2026 г.

Исследовано удельное электросопротивление и эффект Холла разбавленного магнитного полупроводника ($\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021}$) $_3\text{As}_2$, синтезированного модифицированным методом Бриджмена из соединений Cd_3As_2 , Zn_3As_2 и MnAs . Барические зависимости удельного сопротивления $\rho(P)$ исследованы в образце электронного типа проводимости с концентрацией носителей заряда $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, подвижностью $\mu = 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, удельным электросопротивлением $\rho = 10^{-3} \Omega \cdot \text{см}$ при 300 К. Выявлен сложный характер поведения $\rho(P)$.

Ключевые слова: высокие давления, удельное сопротивление, коэффициент Холла, термоэдс, фазовый переход, химическое давление.

DOI: 10.61011/FTT.2026.09.63906.10351

1. Введение

Настоящая работа является продолжением цикла наших исследований, посвящённых изучению особенностей структурных и транспортных свойств ($\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y$) $_3\text{As}_2$ в широком интервале давлений и температур [1]. В последние годы новым направлением развития физики конденсированного состояния стали активно исследуемые топологически нетривиальные 3D-системы с магнитными примесями, дираковы и вейлевы полуметаллы. Особую группу образуют тройные и четверные сплавы, свойства которых зависят от свойств бинарных соединений, присутствующих в их составе. Среди сплавов групп II–V наиболее известны Cd_3As_2 и Zn_3As_2 из подгруппы $\text{P}_3\text{–V}_2$, легирование которых Mn приводит к образованию разбавленных магнитных полупроводников ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x$) $_3\text{As}_2$, ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x$) $_3\text{As}_2$, ($\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_y\text{Mn}_x$) $_3\text{As}_2$ [2–5]. В ранних исследованиях отмечались необычайно высокая подвижность носителей заряда [свыше $10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$] в объемных кристаллах Cd_3As_2 [6], которые на тот момент не могли найти объяснения. Важно отметить, что большой размер элементарной ячейки затрудняет численный расчет зонной структуры материала, поскольку требует больших вычислительных мощностей. Тем не менее,

расчет для Cd_3As_2 был произведен (рис. 1), и показал наличие двух дираковых узлов, смещенных вдоль направления $\Gamma\text{–Z}$ из центра зоны Бриллюэна, как для α -фазы, так и для фазы α'' [7,8]. Стоит также отметить, что в $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ плоскости (112), отмеченные на рис. 1, оказываются энергетически более выгодными, поэтому кристаллы зачастую растут именно вдоль направления (112) [9].

При введении магнитных или немагнитных атомов происходит нарушение исходной симметрии системы, которое может приводить как к переходу в тривиальное состояние, так и к переходу в другие топологические фазы (рис. 1, b). Так, в объемных кристаллах ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x$) $_3\text{As}_2$ [10] увеличение содержания цинка приводит к структурному переходу $I41/acd \rightarrow P42/nmc$ при $x \approx 0.07$ и последующему переходу $P42/nmc \rightarrow I41/acd$ при $x \approx 0.52$. При этом переход в промежуточную фазу $P42/nmc$ интерпретируется авторами скорее не как стабилизация исходной фазы $\alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2$, являющейся также системой диракова полуметалла (ДПМ) [8], а именно как промежуточное состояние, в котором при увеличении x дираковы узлы сближаются в импульсном пространстве, пока не перекрываются в центре зоны Бриллюэна при $x_c \approx 0.38$, после чего открывается щель и система становится

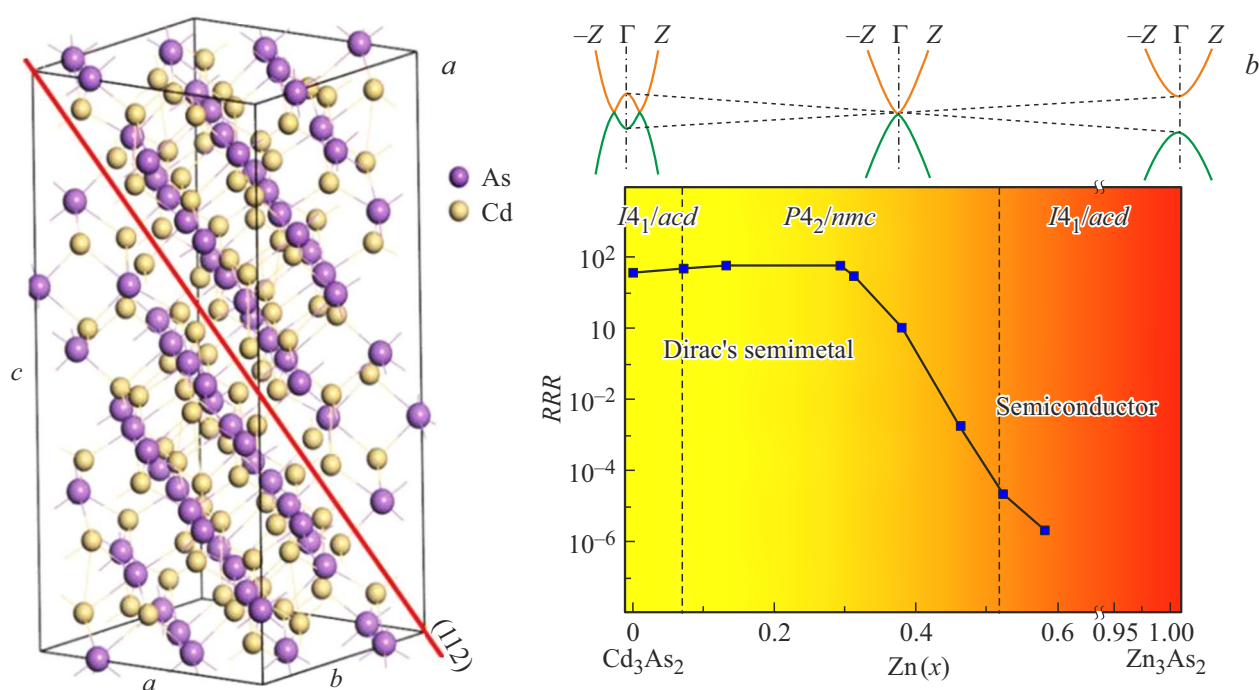


Рис. 1. а) Элементарная ячейка α -фазы Cd_3As_2 . Красной линией отмечена плоскость (112); б) фазовая диаграмма для $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$.

тривиальной. С другой стороны, анализ отрицательного продольного магнетосопротивления в эпитаксиальных пленках $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$, связываемого с хиральной аномалией [11], указывает на то, что переход в тривиальную фазу происходит значительно раньше, при $x_c \approx 0.17$, что также сопровождается резким исчезновением вклада междолинного рассеяния, указывающего на слияние дираковых конусов. Примечательно, что $x_c \approx 0.17$ является критическим порогом протекания в теории перколяционной проводимости, соответствующему первой сквозной тропинке металлической проводимости в системе $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$. Введение магнитной компоненты нарушает Т-симметрию системы, что в случае ДПМ должно приводить к переходу в состояние вейлева полуметалла, а затем и в тривиальную фазу при увеличении содержания магнитоактивных катионов Mn. Такие исследования крайне редки, последнее было проведено более полувека тому назад, поэтому целью настоящей работы и является восполнение пробела, а именно, исследование влияния температуры и давления на топологически нетривиальную 3D-систему $(\text{Cd}_{0.581}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ с магнитными примесями.

2. Методика измерений

Кристалл четверного сплава $(\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ выращивался из предварительно синтезированных порошков Cd_3As_2 , Zn_3As_2 и Mn_3As_2 , взятых в стехиометрическом

соотношении, модифицированным методом Бриджмена в графитизированной вакуумированной ампуле в вертикальной печи с градиентом температуры не более $1^\circ\text{C}/\text{cm}$, и скоростью охлаждения вблизи точки плавления $2^\circ\text{C}/\text{h}$ [12]. Синтез бинаров производился из стехиометрических количеств Cd и Zn (оба — чистотой 99.999 %), Zn и Mn (оба — чистотой 99.99 %), а количество As (чистота 99.999 %), как наиболее летучего компонента, рассчитывалось по давлению паров над поверхностью расплава и свободного объема ростовых ампул. Синтез Cd_3As_2 осуществлялся прямым сплавлением Cd и As в вакууме ($P = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg}$) при нагреве выше температуры плавления Cd_3As_2 $T_{\text{melt}} = 721^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением до температуры синтеза $T_{\text{synth}} = 850^\circ\text{C}$ в течение 12 h. Аналогично выращивались поликристаллы Zn_3As_2 и Mn_3As_2 с температурами синтеза $T_{\text{synth}} = 1120$ и 900°C .

Состав исследуемого кристалла контролировался с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра X-MaxN (Oxford Instruments, Англия), которым был оснащен сканирующий электронный микроскоп JSM-6610LV (Jeol, Япония); определение содержания элементов с точностью 0.1 at.% выполнялось на естественном сколе образца, который в арсениде кадмия Cd_3As_2 , структурно близком к исследуемому образцу, преимущественно происходит вдоль кристаллографической плоскости (112); распределение элементов по исследуемой поверхности было однородным и соответствовало составу $(\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$.

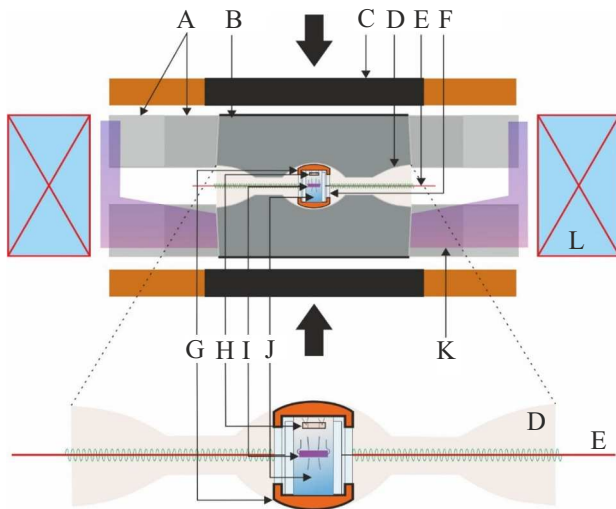


Рис. 2. Схема камеры и ячейки высокого давления. а) Устройство для получения гидростатического давления до 9 ГПа. А — стальные матрицы, В — вставка из твердого сплава ВК-6, С — нагрузка от гидравлического пресса с усилием 500 т, D — катлининовая вставка, E — электровводы, F — фторопластовая капсула, G — медные крышки, H — манганиновый датчик, I — образец, J — гидростатическая жидкость, K — контейнер для азота, L — многослойный соленоид.

Измерения кинетических коэффициентов при гидростатических давлениях до 9 ГПа были проведены с помощью аппарата высокого давления типа „Тороид“.

На рис. 2 представлено схематическое изображение камеры и ячейки высокого давления. Для проведения исследований транспортных свойств — удельного сопротивления, коэффициента Холла, магнетосопротивления использовался стандартный четырехзондовый метод. Внешнее магнитное поле создавалось с помощью многослойного соленоида с напряженностью $H \leq 5 \text{ кОе}$. Образцы представляли форму прямоугольных параллелепипедов с примерными размерами $3 \times 1.0 \times 1.0 \text{ мм}^3$. Измерения эффекта Холла и магнетосопротивления производились на постоянном токе в постоянном магнитном поле. Для полной характеристики исследуемой системы измерялись пять физических величин: магнитное поле H ; ток I через образец; холловское напряжение V_H ; удельное электросопротивление ρ и давление P . Измерения проводились при двух противоположных направлениях тока и поля. Удельное сопротивление образца вычислялось по известной формуле:

$$\rho = \frac{V_H \cdot a \cdot b}{I \cdot l_p}, \quad (1)$$

где V_H — измеряемое напряжение, a — ширина образца, b — толщина образца, I — ток на образце, l_p — расстояние между зондами.

Исследование эффекта Холла R_H проводилось методом постоянного тока I и постоянного магнитного поля H . Постоянное магнитное поле напряженностью

5 кОе генерировалось катушкой. Уменьшение вклада посторонних поперечных эдс в измеряемую эдс Холла V_H осуществлялось усреднением результатов измерений общего поперечного напряжения для двух направлений тока I_x и двух направлений поля H_z .

$$V_H = \frac{+V_{I+B+} - V_{I-B+} + V_{I-B-} - V_{I+B-}}{4}, \quad (2)$$

$$R_H = \frac{V_H \cdot d}{I \cdot H}, \quad (3)$$

где d — толщина образца, B — индукция магнитного поля, T . Величину R_H с хорошей точностью можно считать константой материала. Значение R_H определяется концентрацией и подвижностью электронов и дырок в веществе. Когда носителями тока являются свободные электроны, $R_H = 1/ne$, где n — концентрация электронов, e — заряд электрона. Методика измерений подробно описана в работах [13,14].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Удельное сопротивление

Были выполнены исследования температурных (в диапазоне от 70 до 450 К), барических (0–9 ГПа) зависимостей удельного сопротивления, эффекта Холла в магнитных полях до 5 кОе. При комнатной температуре исследованный образец четверного соединения $(\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ обнаружил концентрацию электронов $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ с подвижностью $\mu = 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, что соответствует удельному сопротивлению $\rho = 10^{-3} \Omega \cdot \text{см}$. График температурной зависимости линейного удельного сопротивления $\rho(T)$ в отсутствии магнитного поля в диапазоне температур от 70 до 450 К представлен на рис. 3. Резкое уменьшение удельного сопротивления при низких температурах сменяется при $T = 190 \text{ К}$ монотонным ростом ρ вплоть до комнатной температуры и выше. Минимумы зависимостей $\rho(T)$ для наблюдается при температуре $T \approx 180\text{--}200 \text{ К}$. Такое поведение о говорит о полупроводниковом характере поведения зависимости $\rho(T)$ и свидетельствует об увеличении количества носителей свободных зарядов в исследованном полупроводнике.

Барическая зависимость удельного сопротивления $\rho(P)$ в $(\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ также приведена на рис. 3. При $P > 1.3 \text{ ГПа}$ кривая $\rho(P)$ возрастает, демонстрируя металлический характер проводимости, при $P \approx 1.3 \text{ ГПа}$ на зависимости $\rho(P)$ наблюдается интенсивный максимум. В области давлений $P \approx 1.3\text{--}2.2 \text{ ГПа}$ наблюдается резкое снижение удельного сопротивления $\rho(P)$, далее вплоть до 4 ГПа $\rho(P)$ не изменяется, т.е. имеем продолжительное плато.

Примечательна аналогия температурного и барического поведений (рис. 3) удельного электросопротивления, наводящая на мысль, что давление модулирует

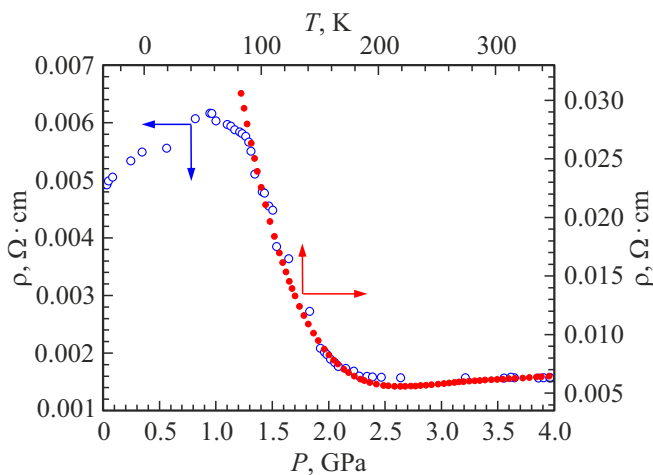


Рис. 3. Температурная (правая и верхняя шкалы) и барическая (левая и нижняя шкалы) зависимости удельного сопротивления $(\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$. Стрелки обозначают принадлежность данных по осям. При температуре горячее 95 К и давлении выше 1.5 ГПа данные коллапсируют, то есть принимают одинаковые значения. Приложение давления от 1.5 до 4 ГПа и повышение температуры от 95 до 325 К (примечательно, что 325 К это также и точка Кюри MnAs) эквивалентны по воздействию на электросопротивление.

ширину запрещенной зоны в $(\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$. Действительно, температурная зависимости сопротивления имеет полупроводниковый характер, вследствие того, что электроны, имеющие большую кинетическую энергию благодаря термическому разгону, легче преодолевают запрещенную зону. При температуре, когда средняя кинетическая энергия электронов становится сравнимой с шириной запрещенной либо примесной зоны полупроводника, они начинают лавинообразно, через запрещенную зону либо с примесных или дефектных уровней проникать в зону проводимости, то есть делокализовываться. С давлением все обстоит несколько иначе, т.к. механизм его воздействия на электроны опосредован: если температура и есть сама по себе мера средней кинетической энергии электронов, то давление не может изменить ее, оно лишь способно изменить ширину потенциального барьера либо ширину зон, как валентной, так и зоны проводимости. Известно, что с увеличением объема гибридизации орбиталей катиона и аниона расширяется зона, соответствующая этим орбиталям, а расстояние между ними, т.е. ширина запрещенной зоны, уменьшается. С аналитической точки зрения это означает, что давление управляет величиной числителя E_g в экспоненте полупроводниковой зависимости удельного электросопротивления $\rho(T) = e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$, тогда как температура прямо записана в одноименном параметре T . Однако вывести формулу $\rho(P) = e^{-\frac{E_g(P)}{2k_B T}}$ не представляется возможным, вследствие отсутствия точных рентгено-нейтроно-дифракционных барических зависимостей межионных расстояний в элементарной

ячейке полупроводника в общем, и, в частности, в четверных соединениях для построения барической зависимости ширины запрещенной зоны $E_g(P)$. Это, прежде всего, связано со сложностью проведения термобарических исследований структурных параметров полупроводников. К сожалению, на сегодня приходится довольствоваться качественным анализом влияния давления на зонную структуру полупроводника. С другой стороны, эта ситуация объяснялась отсутствием точной количественной теории, связывающей постоянные элементарной ячейки, форму волновых функций и объем их гибридизационного перекрытия с макроскопическими термодинамическими параметрами. На сегодня мы располагаем такой теорией. Согласно этой теории уже рассчитана барическая зависимость электросопротивления самарий-стронциевого манганита [15]. Полагаем, что с помощью этой теории удастся, при наличии соответствующих структурных, как рентгеновских, так и нейтронных, данных объяснить, то есть рассчитать барическую зависимость удельного электросопротивления исследуемого в данной работе четверного соединения, и соответственно, ширины запрещенной зоны при вполне разумном с точки зрения физики фазовых переходов допущении, что ширина запрещенной зоны при фазовом переходе моттова типа сравнивается с тепловой энергией электрона в области критической точки Кюри фазового перехода моттова типа „полупроводник–металл“.

3.2. Эффект Холла

По результатам измерений температурной зависимости коэффициента Холла $R_{H(T)}$ согласно формуле $R_H = 1/ne$ вычислена температурная зависимость концентрации носителей заряда, из которой $n = 2.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ при 300 К (рис. 4). В свою очередь, холлова подвижность $\mu_H = R_H/\rho_{xx}$, температурная зависимость которой показана на рис. 5, при 300 К составила $\mu_H = 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. По знаку коэффициента Холла установлено, что основными носителями заряда $(\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ являются электроны. По мере увеличения температуры подвижность μ растет и достигает своего максимума в окрестности 220 К, а затем монотонно спадает.

Примечательно, что поведение обеих величин вплоть до 400 К однотипно, что свидетельствует в пользу того, что удельная электропроводность, а, следовательно, и удельное электросопротивление обязано своими значениями подвижности носителей, а не их концентрации. Слабая температурная зависимость постоянной Холла (рис. 4) также свидетельствует в пользу того, что вклад генерации свободных носителей в электросопротивление несущественен, чтобы влиять на его поведение вплоть до 350 К, после чего начинают все ярвственнее проявляться различия их подвижности и электропроводности: подвижность продолжает монотонно падать, а удельная электропроводность начинает возрастать. Этот факт, по-видимому, свидетельствует о генерации

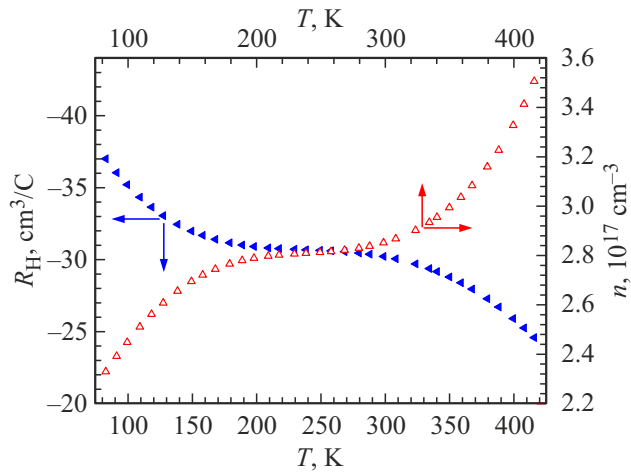


Рис. 4. Температурные зависимости постоянной Холла (левая и нижняя шкалы) и концентрации носителей заряда (правая и верхняя шкалы) в $(\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$. Стрелки обозначают принадлежность данных по осям.

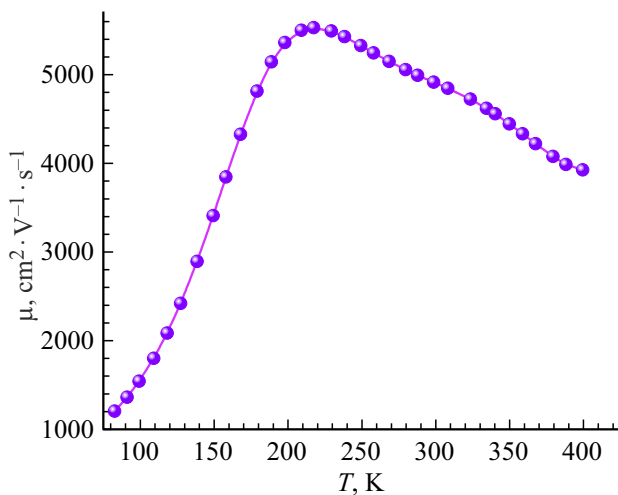


Рис. 5. Температурная зависимость подвижности носителей заряда μ в $(\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$.

собственных свободных носителей со дна валентной зоны. Таким образом, до 350 K электроны в зону проводимости попадают с примесных уровней катионов Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} в запрещенных зонах Zn_3As_2 и Cd_3As_2 .

3.3. Термоэлектрические свойства

Результат измерения термоэдс в зависимости от температуры приведен на рис. 6. Из сравнения рис. 6 с рис. 4 и 5 очевидно, что поведение термоэдс качественно отличается от температурного хода удельного электросопротивления, коэффициента Холла и подвижности. Положение колоколообразного максимума в термоэдс не совпадают с соответствующими максимумами в коэффициенте Холла и в подвижности, что наблюдается в чистом Cd_3As_2 [16]. В отличие от чистого, поведение термоэдс

$(\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ коррелирует не с электросопротивлением, а с электропроводностью. В принципе, это закономерно, т.к. электрические и термоэлектрические свойства носителей в общем случае не обязательно должны тесно коррелировать, однако, как следует из сравнения рис. 3 и 6, в $(\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ имеет место антикорреляция электросопротивления и термоэдс. Схожее поведение электросопротивления и термоэдс в Cd_3As_2 связывается с хиральной аномалией в вейлевском полуметалле [16]. Таким образом, $(\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ ведет себя как обычный полупроводник, в котором соразмерно генерируются термоактивируемые носители обоих знаков. Но т.к. подвижность электронов в $(\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ как и в Cd_3As_2 в несколько раз выше, чем дырок, приходим к выводу, что рост подвижности на рис. 3 обусловлен электронами. Это делает понятным и отрицательный знак термоэдс и рост модуля термоэдс с температурой (рис. 6), так как очевидно, что термоэдс обусловлена доминирующим вкладом высокоподвижных электронов, в том числе и дираковых. Это может быть качественно понято с точки зрения двухзонной модели, валентной зоны для дырок, зоны проводимости для электронов. С этой точки зрения термоэдс будет средневзвешенной суммой термоэдс дырок S_p и электронов S_n по соответствующим электропроводностям дырок σ_p и электронов σ_n :

$$S = \frac{\sigma_p S_p + \sigma_n S_n}{\sigma_p + \sigma_n}. \quad (4)$$

Экспоненциальные поведения в области 100–200 K обнаруживаются у подвижности (рис. 5) и электропроводности (рис. 6), тогда как для термоэдс это пове-

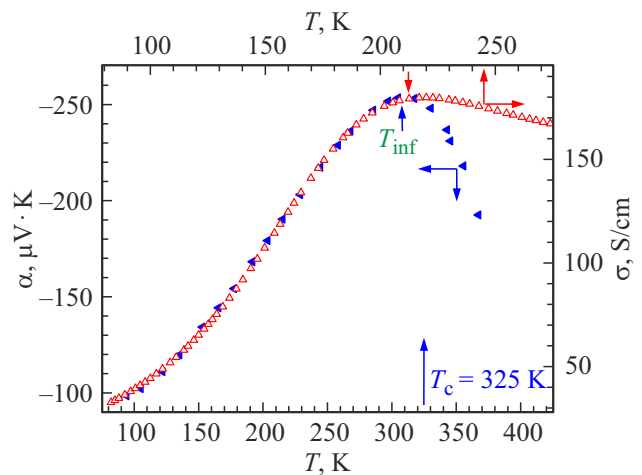


Рис. 6. Зависимости термоэдс (левая и нижняя шкалы) и удельной электропроводности (правая и верхняя шкалы) $(\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ от температуры. Температура перегиба T_{inf} температурной зависимости термоэдс 306 K, а удельной электропроводности — 212 K. Стрелки обозначают принадлежность данных по осям, температуры перегибов термоэдс и удельной электропроводности и точку Кюри вкрапленных MnAs.

дение простирается до 300 К. Это значит, что термоэдс обладает некоторой устойчивостью к изменению концентрации собственных носителей, дырок и электронов, тогда, когда их электропроводности σ_p и σ_n , т.е. соответствующие им концентрации и подвижности носителей, следуют одной и той же температурной зависимости. Действительно, при допущении, что S_p и S_n относительно температурно стабильны, то, согласно (4), средневзвешенная термоэдс S остается неизменной либо сохраняет в интервале 200–300 К такую же температурную зависимость, что и в интервале 100–200 К. Скорее всего, именно этим и объясняется поведение термоэдс в интервале 100–300 К.

Корень однотипного поведения электропроводности, подвижности и термоэдс в том, что они определяются токами электронов, возникающих при градиентах в одном случае (подвижность и электропроводность) электрического потенциала, а в другом (термоэдс) градиента температуры. Соотношение Мотта связывает термоэлектрическую проводимость α с производной электрической проводимости σ [17]:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon = E_F}. \quad (5)$$

Как видно из (5), линейное по температуре поведение термоэлектрической проводимости $\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}$ модулируется производной электрической проводимости вблизи по энергии уровня Ферми $\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon = E_F} = E_F$, то есть у потолка валентной зоны E_v и дна зоны проводимости E_c . Очевидно, что в представлениях двухзонной модели эта производная будет складываться из дырочной и электронной компоненты:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} Bbig \Big|_{\varepsilon = E_F} = \frac{\partial \sigma_p}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon = E_v} + \frac{\partial \sigma_n}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon = E_c}. \quad (6)$$

Из термоэлектрической проводимости следует, что термоэдс

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon = E_F} \quad (7)$$

Таким образом, отклонение термоэдс от линейной температурной зависимости целиком определяется зависимостью электропроводности от заполнения энергетических уровней вблизи поверхности Ферми, то есть у потолка валентной зоны и у дна зоны проводимости. В отличие от металлов, где электропроводность практически не зависит от состояний у поверхности Ферми, в примесных полупроводниках заселенность уровней у потолка валентной зоны и у дна зоны проводимости может существенно и немонотонно изменяться в зависимости от температуры. Мы полагаем, что присутствие в исследованном сплаве цинка и, особенно, переходного элемента марганца приводит к сильному и аномальному изменению физических свойств $(\text{Cd}_{0.58}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$: удельного электросопротивления, магнетосопротивления, и, в частности, термоэдс.

Сравнение параметров элементарной ячейки четверного соединения с арсенидами кадмия и цинка

Параметры тетрагональной ячейки	a , Å	c , Å
$\alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2$	9.036	12.661
$\alpha''\text{-(Cd}_{0.580}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$	8.65	12.345
$\alpha''\text{-Zn}_3\text{As}_2$	8.316	11.763

Наличие цинка, благодаря малому катионному радиусу, позволяет создать необходимое химическое давление сжатия, которое заставляет d-орбитали металла марганца перекрываться с p-орбиталями полуметаллов кадмия, цинка и мышьяка, поставляя, тем самым, в зону проводимости $(\text{Cd}_{0.580}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ до 5 d-электронов, к уже имеющимся двум валентным s-электронам марганца.

Параметры кристаллической решетки $\alpha''\text{-(Cd}_{0.580}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ короче, чем у $\alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2$ [18] и длиннее, чем у $\alpha''\text{-Zn}_3\text{As}_2$, ввиду того, что 39.8 % ионов Cd^{2+} с ионным радиусом 1.03 Å замещено ионами Zn^{2+} со значительно меньшим ионным радиусом — 0.74 Å [19] (см. таблицу).

Примечательно, что пропорциональность постоянной решетки средневзвешенному радиусу иона $r = (1-x)r(\text{Cd}^{2+}) + xr(\text{Zn}^{2+})$ хорошо выполняется для параметров а тетрагональной элементарной ячейки композиций, приведенных в таблице, так:

$$\{a(\text{Cd}_3\text{As}_2) - a[(\text{Cd}_{0.580}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2]\} / [r(\text{Cd}^{2+}) - 0.581r(\text{Cd}^{2+}) - 0.398r(\text{Zn}^{2+})] = 0.39,$$

$$\{a[(\text{Cd}_{0.580}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2] - a(\text{Zn}_3\text{As}_2)\} / [0.581r(\text{Cd}^{2+}) + 0.398r(\text{Zn}^{2+}) - r(\text{Zn}^{2+})] = 0.42,$$

$$\{a(\text{Cd}_3\text{As}_2) - a(\text{Zn}_3\text{As}_2)\} / [r(\text{Cd}^{2+}) - r(\text{Zn}^{2+})] = 0.40.$$

То есть пропорциональность выполняется с погрешностью не хуже 5 %, тогда как для параметров с тетрагональной элементарной ячейки композиций,

$$\{c(\text{Cd}_3\text{As}_2) - c[(\text{Cd}_{0.581}\text{Zn}_{0.398}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2]\} / [r(\text{Cd}^{2+}) - 0.581r(\text{Cd}^{2+}) - 0.398r(\text{Zn}^{2+})] = 0.44,$$

$$\{c[(\text{Cd}_{0.580}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2] - c(\text{Zn}_3\text{As}_2)\} / [0.581r(\text{Cd}^{2+}) + 0.398r(\text{Zn}^{2+}) - r(\text{Zn}^{2+})] = 0.26,$$

$$\{c(\text{Cd}_3\text{As}_2) - c(\text{Zn}_3\text{As}_2)\} / [r(\text{Cd}^{2+}) - r(\text{Zn}^{2+})] = 0.32,$$

погрешность оказывается более 10 %, так что говорить о выполнении пропорциональности не стоит.

Отсюда можно сделать первоначальный вывод о некотором анизотропном влиянии легирования цинком на

параметры элементарной ячейки, а следовательно, и на физические свойства, исследуемые здесь.

Из-за химического давления, нагнетаемого катионами цинка, проводимость в $(\text{Cd}_{0.580}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ имеет электронный тип и по модулю растёт с температурой в 2.5 раза в интервале от 100 до 317 К. После температуры 317 К наблюдается резкое падение термоэдс; при дальнейшем повышении температуры, вероятно, можно было бы зафиксировать инверсию — переход от отрицательной к положительной термоэдс (рис. 6). Действительно, как температурные, так и барические зависимости термоэдс Zn_3As_2 и Cd_3As_2 обнаруживают точки инверсии знака даже при отсутствии легирования. Однако, например, в Cd_3As_2 инверсия при низких температурах, но только от положительной к отрицательной термоэдс, происходит при 75 К [16]. К сожалению, механизма, и даже догадок, относительно природы инверсии знака термоэдс в ДПМ и вейлевых полуметаллах нет. В рассматриваемом соединении наблюдается достаточно высокая концентрация марганца (Mn) — одного из ключевых переходных металлов. При этом выпуклая точка перегиба (convex inflection point) термоэдс при 317 К хорошо согласуется с точкой Кюри арсенида марганца (MnAs), которая, согласно литературным данным, лежит в диапазоне от 317 до 325 К. Для объёмного образца MnAs значение точки Кюри, полученное с помощью SQUID-магнитометра, даёт 325 К [20–22].

С понижением размерности или объёма ферромагнетика точка Кюри также понижается. Ферромагнетизм по своей сути — кооперативное явление, поэтому, например, нет такого понятия, как точка Кюри, для одного атома — в атомарном масштабе ферромагнетизма не существует. С этой точки зрения размерное подавление точки Кюри MnAs вполне ожидаемо. Дело в другом, мы не можем утверждать, что в $(\text{Cd}_{0.580}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ существуют кластеры MnAs и они проявляют ферромагнетизм. Конечно, там присутствуют молекулы MnAs, но они не могут иметь ферромагнитных свойств. По нашему мнению, молекулярные либо кластерные комплексы MnAs влияют на термоэдс посредством следующих трех факторов: во-первых, повышение концентрации электронов в зоне проводимости $(\text{Cd}_{0.580}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ благодаря обобществлению d-электронов; во-вторых, понижение концентрации электронов в зоне проводимости $(\text{Cd}_{0.580}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ благодаря возвращению ранее обобществившихся электронов на их прежние d-уровни; в-третьих, поляризации почти свободных электронов в $(\text{Cd}_{0.580}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$ коррелированными направлениями спинов катионов марганца, что имеет место ниже так называемой точки перегиба в 312 К (рис. 6) и приводит к повышению подвижности электронов.

Таким образом, рост модуля отрицательных значений термоэдс от 75 К до T_{inf} объясняется донорством Mn d-электронами и поляризацией электронов в $(\text{Cd}_{0.580}\text{Zn}_{0.399}\text{Mn}_{0.021})_3\text{As}_2$. Оба эти процесса (делокализация d-электронов и сонаправление магнитных моментов катионов Mn) происходят одновременно, т.к. они

выхваны перекрытием d-орбиталей Mn и p-орбиталей As, то есть возникающего в результате этого двойного обменного взаимодействия. Двойное обменное взаимодействие переходных катионов с лигандами всегда приводит к некоторой металлизации, сопровождаемой усилением кластерного ферромагнетизма, а при достаточной концентрации магнетоактивных катионов — и к полноценному объёмному ферромагнетизму с точкой Кюри, достигающей комнатных температур и выше [23].

Одновременность магнитной поляризации и роста электропроводности обусловлена триединством массы, заряда и спина электрона. Когда d- и p-орбитали перекрываются, электрон быстро перемещается с одной точки на другую из-за своей наименьшей массы. А благодаря своему электрическому заряду он выравнивает валентности катионов переходных металлов в цепочках и, таким образом, уменьшает искажение кулоновской решетки. Наконец, его вращение приводит к ферромагнитному упорядочению магнитных моментов катионов переходных металлов. Исчезновение кулоновских искажений увеличивает перекрытие и снижает энергию упругой решетки, так что не только спин электрона, но и его электрический заряд усиливают ферромагнетизм.

Следует отметить, что двойной обмен качественно отличается от обычных обменов — прямого обмена, sd-, sf- и РККИ-обменов (Rudermann–Chittell–Kasuya–Iosida exchanges, RKKY) и суперобмена, поскольку он может изменять критические свойства и даже вводить новые классы универсальности [24], при этом одновременно происходят искажения кристаллической решетки и металлизация; тогда как прямой обмен, sd-, sf- и РККИ-обмены и сверхобмен качественно не изменяют электрическое поведение. Ферромагнетик с прямым обменом, sd-, sf- и/или РККИ-обменами является металлическим ниже и выше точки Кюри. А антиферромагнетик с РККИ-обменом или сверхобменом является изолирующим или полупроводниковым материалом ниже и выше точки Нееля. В отличие от обычных ферромагнитных обменов, антагонистичных суперобмену, двойной обмен взаимно сосуществует со сверхобменом: фазовые диаграммы „температура — уровень легирования“ тройных оксидов переходных металлов показывают смежные ферромагнитные и антиферромагнитные области, где точка Нееля постепенно переходит в точку Кюри и обратно. Сверхобмен, при котором p-электрон аниона остается на d-орбиталях соседних Mn^{2+} -катионов лишь около 2 % времени, является виртуальным, поскольку электрон должен возвращаться обратно. Это малое время не способно вызвать искажения кристаллической решетки, поскольку валентные состояния ионов ниже ($\text{Mn}^{1.98+} - \text{As}^{1.98-} - \text{Mn}^{1.98+}$ в MnAs или $\text{Mn}^{2.98} - \text{As}^{1.98-} - \text{Mn}^{2.98+}$ в нелегированном марганите) и выше ($\text{Mn}^{2+} - \text{As}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ или $\text{Mn}^{3+} = \text{As}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$) точки Нееля практически одинаковы, и симметрия заряда относительно аниона сохраняется. Магнетики с обменом s–d, s–f или РККИ также не обнаруживают достаточной жесткости решетки, поскольку их d-

или f-электроны не перемещаются между атомами, а только поляризуют электроны проводимости. Перекрывание d-орбиталей в ферромагнетике при прямом обмене составляет менее 1% (перекрывание более 1% приводит к антиферромагнетизму), что делает невозможным колоссальную спонтанную стрикцию. Двойной обмен включает фактический переход электронов, в отличие от виртуального перехода электронов в сценарии суперобмена: один электрон из катиона Mn^{3+} переходит через промежуточный анион As^{2-} в соседний катион Mn^{4+} и может либо вернуться обратно, либо перейти к следующему катиону Mn^{4+} . В электрических и/или магнитных полях преобладает поступательное движение, и возникает электрический ток, который может переключать магнитные структуры и спинтронные устройства [25–29]. В отличие от всех других видов обмена, практически слабо влияющих на постоянные решетки, двойной обмен, превращающий систему со смешанной валентностью ($Mn^{3+}-As^{2-}-Mn^{4+}$) в систему с дробной валентностью ($Mn^{3.5+}-As^{2-}-Mn^{3.5+}$), приводит к исчезновению решетки, индуцированной смешанной валентностью искажения, возникающие колоссальные спонтанные трудности. Это ограничение усиливает перекрывание d- и p-орбиталей, что увеличивает интеграл двойного обмена. Таким образом, двойной обмен не только порождает ферромагнетизм, но и определяет его интеграл обмена посредством кулоновского искажения. Это свойство двойного обмена уникально.

Влияние этих эффектов на термоэдс следует из известной для физики полупроводников формулы

$$S = \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{\left[2 + \ln \frac{N_C}{n} \right] n \mu_n - \left[2 + \ln \frac{N_V}{p} \right] p \mu_p}{n \mu_n + p \mu_p} \right\}, \quad (8)$$

объясняющей температурную зависимость термоэдс на рис. 6 с точки зрения влияния катионов Mn.

4. Заключение

Изучены температурные и барические характеристики электропроводности, коэффициента Холла кристалла $(Cd_{0.58}Zn_{0.399}Mn_{0.021})_3As_2$. Обнаружено, что зависимость удельного сопротивления от температуры имеет „полупроводниковый характер“. Определены холлова подвижность и концентрация. Установлено, что термоэдс, как и электросопротивление, имеет полупроводниковый характер, что коррелирует с электропроводностью. Аномальный, электронного типа, рост термоэдс обусловлен переходом d-электронов марганца в зону проводимости $(Cd_{0.58}Zn_{0.399}Mn_{0.021})_3As_2$, при этом повышается концентрация электронов проводимости и растет их подвижность за счет спиновой поляризации магнитными моментами катионов Mn.

Аномальное понижение термоэдс $(Cd_{0.58}Zn_{0.399}Mn_{0.021})_3As_2$, начинающееся после 312 K, обусловлено делокализацией — возвратом

допированных электронов на d-уровни марганца; при этом понижаются концентрация электронов проводимости и их подвижность, так как истощается механизм спиновой поляризации, ввиду рассогласования направлений магнитных моментов катионов Mn. Ввиду этого термоэдс понижается по модулю и, по-видимому, при более высокой температуре вероятна ее реверсия к положительным значениям.

Установлено, что концентрация катионов Zn создает химическое давление, необходимое для перекрывания орбиталей Mn и As, дающее высокие значения термоэдс, что делает четверные соединения перспективными для использования в качестве функциональных материалов термоэлектрических холодильников.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № T26РНФ-079) и РНФ (№ 25-42-10022).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Л.А. Сайпулаева, В.С. Захвалинский, А.Г. Алибеков, З.Ш. Пирмагомедов, М.М. Гаджалиев, С.Ф. Маренкин, А.И. Риль, А.В. Кочура. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования *10*, 76 (2023). [L.A. Saipulaeva, V.S. Zakhvalinskii, A.G. Alibekov, Z.Sh. Pirmagomedov, M.M. Gadzhaliyev, S.F. Marenkin, A.I. Ril, A.V. Kochura. J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron Neutron Techniques *17*, 5, 1110 (2023).]
- [2] J.K. Furdyna. J. Appl. Phys. **64**, 4, R29 (1988).
- [3] Diluted Magnetic Semiconductors, ser. Semiconductors and Semimetals, v. 25 / Eds J.K. Furdyna, J. Kossut. Academic Press. Inc., London (1988). 410 p.
- [4] Semimagnetic Semiconductors and Diluted Magnetic Semiconductors / Eds M. Averous, M. Balkanski. Plenum Press, New York & London (1991). 274 p.
- [5] H. Bednarsky, J. Cisowski, J. Voiron, D. Schmitt, J.C. Portal, J. Heimann. Solid State Commun. **91**, 6, 461 (1994).
- [6] I. Crassee, R. Sankar, W.-L. Lee, A. Akrap, M. Orlita. Phys. Rev. Mater. **2**, 12, 120302 (2018).
- [7] M.N. Ali, Q. Gibson, S. Jeon, B.B. Zhou, A. Yazdani, R.J. Cava. Inorg. Chem. **53**, 8, 4062 (2014).
- [8] Z.J. Wang, H.M. Weng, Q.S. Wu, X. Dai, Z. Fang. Phys. Rev. B **88**, 12, 125427 (2013).
- [9] J. Gao, A. Cupolillo, S. Nappini, S. Nappini, F. Bondino, R. Edla, V. Fabio, R. Sankar, Y.-W. Zhang, G. Chiarello, A. Politano. Adv. Funct. Mater. **29**, 26, 1900965 (2019).
- [10] H. Lu, X. Zhang, Y. Bian, S. Jia. Sci. Rep. **7**, 1, 3148 (2017).
- [11] S. Nishihaya, M. Uchida, Y. Nakazawa, K. Akiba, M. Kriener, Y. Kozuka, A. Miyake, Y. Taguchi, M. Tokunaga, M. Kawasaki. Phys. Rev. B **97**, 24, 245103 (2018).
- [12] В.С. Захвалинский, А.В. Lashkul, E. Lähderanta, М.А. Шахов, Е.А. Пиллюк, П.А. Петренко, А.В. Кочура. Изв.УОЗГУ. Сер. Физика и химия **2**, 81 (2012).

- [13] L.G. Khvostantsev, L.P. Vereshchagin, A.P. Novikov. High Temperature — High Pressure **9**, 6, 637 (1977).
- [14] А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин. Неорг. материалы **37**, 4, 405 (2001). [A.Yu. Mollaev, L.A. Saipulaeva, R.K. Arslanov, S.F. Marenkin. Inorg. Mater. **37**, 4, 327 (2001).]
- [15] Sh.B. Abdulvagidov, B.Sh. Abdulvagidov. J. Phys. Chem. Solids **211**, 113495 (2026).
- [16] Z. Jia, C. Li, X. Li, J. Shi, Z. Liao, D. Yu, X. Wu. Nature Commun. **7**, 1, 13013 (2016).
- [17] T. Liang, G. Gibson, J. Xiong, M. Hirschberger, S.P. Koduvayur, R.J. Cava, N.P. Ong. Nature Commun. **4**, 1, 2696 (2013).
- [18] V.S. Zakhvalinskii, T.B. Nikulicheva, E.A. Pilyuk, H.T.T. Nguyen, E. Lähderanta, M.A. Shakhov, N.O. Isaeva, A.V. Kochura. Physica Scripta **96**, 12, 125856 (2021).
- [19] J.A. Dean. Lange's Handbook of Chemistry, 15th ed. McGraw-Hill, Inc., New York (1999). P. 4.30.
- [20] С.Ф. Маренкин, А.Н. Аронов, И.В. Федорченко, А.Л. Желудкевич, А.В. Хорошилов, М.Г. Васильев, В.В. Козлов. Неорг. материалы **54**, 9, 913 (2018). [S.F. Marenkin, A.N. Aronov, I.V. Fedorchenko, A.L. Zheludkevich, A.V. Khoroshilov, M.G. Vasilév, V.V. Kozlov. Inorg. Mater. **54**, 9, 863 (2018).]
- [21] Sh.B. Abdulvagidov, L.A. Saypulaeva, A.I. Ril. J. Magn. Magn. Mater. **629**, 173343 (2025).
- [22] Sh.B. Abdulvagidov, B.Sh. Abdulvagidov, L.A. Saypulaeva, A.I. Ril, N.V. Melnikova. J. Alloys. Compd. Commun. **6**, 100059 (2025).
- [23] Sh.B. Abdulvagidov, S.Z. Djabrailov, B.Sh. Abdulvagidov. Sci. Rep. **9**, 1, 19328 (2019).
- [24] P.W. Anderson, H. Hasegawa. Phys. Rev. **100**, 2, 675 (1955).
- [25] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Tokura. A structural phase transition induced by external magnetic field, Nature **373**, 6513, 407 (1995).
- [26] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura. Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites, Nature **388**, 6637, 50 (1997).
- [27] E.B. Myers, D.C. Ralph, J.A. Katine, R.N. Louie, R.A. Buhrman. Sci. **285**, 5429, 867 (1999).
- [28] L. Thomas, M. Hayashi, X. Jiang, R. Moriya, C. Rettner, S. Parkin. Sci. **315**, 5818, 1553 (2007).
- [29] S. Choi, H.J. Choi, J.M. Ok, Y. Lee, W.-J. Jang, A.T. Lee, Y. Kuk, S. Lee, A.J. Heinrich, S.-W. Cheong, Y. Bang, S. Johnston, J.S. Kim, J. Lee. Phys. Rev. Lett. **119**, 22, 227001 (2017).

Редактор Е.В. Толстякова