

03,11

Термоэлектрические свойства ферромагнитного полупроводника на основе дираковского полуметалла Cd_3As_2 при высоком давлении

© Н.В. Мельникова¹, А.В. Тебеньков¹, Г.В. Суханова¹, А.Н. Бабушкин¹, Л.А. Сайпулаева^{2,¶}, В.С. Захвалинский³, С.Ф. Габиров², А.Г. Алибеков², А.Ю. Моллаев²

¹ Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики, Екатеринбург, Россия

² Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

³ Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

¶ E-mail: l.saypulaeva@gmail.com

(Поступила в Редакцию 20 сентября 2017 г.)

С целью установления наличия барических фазовых переходов в интервале от 10 GPa до 50 GPa в гранулированной структуре $Cd_3As_2 + MnAs$ ($MnAs$ — 44.7%), состоящей из гранул ферромагнитного $MnAs$, помещенных в полупроводниковую матрицу Cd_3As_2 , исследованы барические зависимости термоэдс, как одного из наиболее чувствительных к фазовым превращениям параметров.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-02-00857.

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45550.274

1. Введение

К числу интенсивно исследуемых трехмерных дираковских полуметаллов относится Cd_3As_2 и твердые растворы на его основе. Нарушение симметрии в таких 3D-дираковских полуметаллах может превратить их в квантовые материалы нового типа — топологические изоляторы или вейлевские полуметаллы [1–3]. Теоретически было предсказано, что за счет легирования носителями в Cd_3As_2 может быть достигнута топологическая сверхпроводимость [2]. Впоследствии она наблюдалась при низких температурах вблизи инжектирующих контактов [4,5]. Другой способ внешнего воздействия — приложение давления, приводит к структурным фазовым переходам и так же может стимулировать или подавлять проявление топологических свойств. В работе [6] были проведены исследования методом порошковой рентгеновской дифрактометрии под давлением до 17.8 GPa. Ниже 2.6 GPa наблюдалась тетрагональная фаза пространственной группы $I41/acd$. Все пики при возрастании давления слегка сдвигались к большим углам из-за сжатия решетки. При возрастании давления до 4.67 GPa и выше появлялся ряд новых пиков, которые резко отличались от тетрагональной фазы, наблюдавшейся при низком давлении. Эти резкие изменения указывали на появление новой кристаллической фазы. Грубо величина давления этого перехода была оценена как 3.5 GPa. Аналогичные эксперименты по рентгеновской дифракции Cd_3As_2 при высоком давлении в работе [7] установили наличие моноклинной пространственной группы $P21/c$. Для облегчения манипулированием спиновым ансамблем высокоподвижных носителей заряда в веществах с электронными состояниями, защищенными тополо-

гией k -пространства, и наблюдения новых киральных эффектов требуется создать топологические изоляторы и родственные им материалы с контролируемым внедрением в кристаллическую решетку атомов, имеющих собственный некомпенсированный магнитный момент (Mn , Fe , Cr , Co , V). С этих позиций актуальной задачей является создание ферромагнитных полупроводников на основе Cd_3As_2 [3,8,9]. Так, недавно, допирование Cd_3As_2 хромом позволило наблюдать подавление ультрарелятивистских состояний с около нулевой эффективной массой при замещении атомов Cd атомами Cr [10].

Марганец растворяется в Cd_3As_2 образуя широкую область тройных твердых растворов $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$. Превышение содержания марганца приводит к образованию композита на основе Cd_3As_2 , содержащего наряду с твердым раствором $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$, включения $MnAs$. Ферромагнитная фаза $MnAs$ кристаллизуется в гексагональной решетке $P63/mmc$, с параметрами элементарной ячейки $a = 3.72 \text{ \AA}$ и $c = 5.71 \text{ \AA}$. При комнатной температуре в $MnAs$ с повышением давления наблюдался переход из гексагональной структуры типа $NiAs$ симметрии $P63/mmc$ в орторомбическую структуру типа MnP симметрии $Pnma$, переход происходил при давлении $P_{tr} = 0.45 \text{ GPa}$ [11].

Соединение $MnAs$ обладает ферромагнетизмом с температурой Кюри немного выше комнатной (318 K), что делает его перспективным материалом для использования в различных элементах спиновой электроники, функционирующих в терагерцовом диапазоне [12–14]. Твердые растворы разбавленных магнитных полупроводников $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ обладают зонной структурой типа $InSb$, ширина запрещенной зоны при низких температурах подчиняется линейной за-

висимости $E_0 = -0.095 + 1.45x$ (где x — концентрация Mn) [15]. Исследования зонной структуры полупроводника Cd_3As_2 проводятся достаточно давно и в ряде работ, наряду с бесщелевым состоянием, предполагается инверсия зон [16]. Эволюция зон в тройных и четверных твердых растворах на основе арсенида кадмия представляет интерес как отдельная задача [17] и одновременно расширяет понимание свойств Cd_3As_2 , как трехмерного дираковского полуметалла [3]. Изучение зависимости физических параметров системы Cd_3As_2 –MnAs от состава и давления позволит установить точки фазового перехода дираковский полуметалл (ДПМ)–полупроводник (ПП).

Настоящая работа является продолжением исследований удельного электросопротивления, коэффициента Холла и магнетосопротивления в Cd_3As_2 + MnAs (MnAs — 44.7%) до 9 GPa, опубликованных ранее в работах [18,19].

Цель настоящей работы — исследовать влияние давлений до 50 GPa на возможные фазовые переходы в гранулированной структуре Cd_3As_2 + MnAs (MnAs — 44.7%), используя в качестве чувствительного параметра термоэлектродвижущую силу.

2. Методика измерений

Давления до 50 GPa создавали в камере высокого давления (КВД) с наковальнями из искусственных алмазов типа „карбонадо“, которые являются хорошими проводниками, что позволяет исследовать электрические свойства образцов, помещенных в КВД [20]. Исследуемые образцы, получаемые сжатием в КВД, имели толщину от 10 до 30 мкм и диаметр около 0.2 mm. Градуировка КВД и технические детали подробно описаны в работах [20–22]. При измерении термоэдс для создания температурного градиента одну из наковален нагревали, температуру наковален в местах контактов измеряли двумя термопарами медь–константан. Абсолютную термоэдс S вычисляли, измеряя наведенную в образце разность потенциалов (термоэдс) через медные ветви термопар

$$S = S_{Cu} + \frac{U_{12}}{T_1 - T_2}, \quad (1)$$

где S_{Cu} — абсолютная термоэдс меди ($1.8 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$), U_{12} — измеренная термоэдс, T_1 и T_2 — температуры нагретого и холодного концов образца. При некоторых фиксированных значениях давления проводили измерения зависимостей термоэдс от времени для оценки роли релаксационных эффектов, обусловленных пластической деформацией материалов.

Для измерения термоэдс при каждом фиксированном давлении в исследуемой барической области (до 50 GPa) применяли две схемы: 1) измерения термоэдс проводили при постепенном увеличении давления и 2) измерения

термоэдс проводили при циклировании по давлению. Опишем подробно эти схемы.

Схема 1. Измерения термоэдс и оценку коэффициента Зеебека проводили при постепенном увеличении давления от ~ 4 GPa до максимального ~ 50 GPa через определенные барические интервалы, выдерживая образец перед тем, как провести измерение, некоторое время при каждом значении увеличивающейся нагрузки, и затем при последующем постепенном снижении давления до исходного.

Схема 2. Измерения термоэдс проводили при циклировании по давлению, т.е. при достижении определенного давления P_i , и в течение некоторого времени выдержке при нем, проводили измерение термоэдс и оценивали коэффициент Зеебека $S_{up}(P_i)$, затем сбрасывали давление до минимального, при этом после небольшой выдержки проводили измерение термоэдс и оценку коэффициента Зеебека, условно обозначаемого $S_{down}(P_i)$, затем увеличивали давление до значения P_{i+1} , большего, чем на предыдущем шаге (P_i), выдерживали некоторое время и измеряли термоэдс и оценивали $S_{up}(P_{i+1})$, сбрасывали давление до минимального, измеряли при нем термоэдс и оценивали коэффициент Зеебека, обозначив его значение $S_{down}(P_{i+1})$ и так далее. Измерения проводили при циклировании до давления ~ 50 GPa, получая две зависимости $S_{up}(P)$ и $S_{down}(P)$. Применение такой схемы измерений термоэдс позволяет точнее определить границы давлений возможного фазового перехода или существенных изменений в поведении оцениваемых параметров и оценить обратимость таких изменений.

3. Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлены результаты двух, следующих один за другим, на одном и том же образце, исследований барических зависимостей коэффициента Зеебека для материала Cd_3As_2 + MnAs (MnAs — 44.7%), проведенных по описанной выше схеме 1. Знак коэффициента Зеебека и его величина, при учете конструктивных особенностей и соответствующей схеме подключения, свидетельствует об электронном типе носителей, что характерно для исследуемого материала, представляющего собой полупроводниковую матрицу (Cd_3As_2 — узкозонный полупроводник n -типа) с ферромагнитными гранулами MnAs. Коэффициент Зеебека S возрастает при увеличении давления в исследованной барической области, и величина S становится больше примерно в 4–4.5 раза при достижении давления ~ 50 GPa. При последующем уменьшении давления соответствующая часть графика $S(P)$ лежит выше части графика, полученной при увеличении давления, и значение S при уменьшении давления до минимального в два раза больше, чем оно было при этом давлении до начала всех измерений. Далее, при втором измерении термоэдс и оценке коэффициента Зеебека S , при увеличении и по-

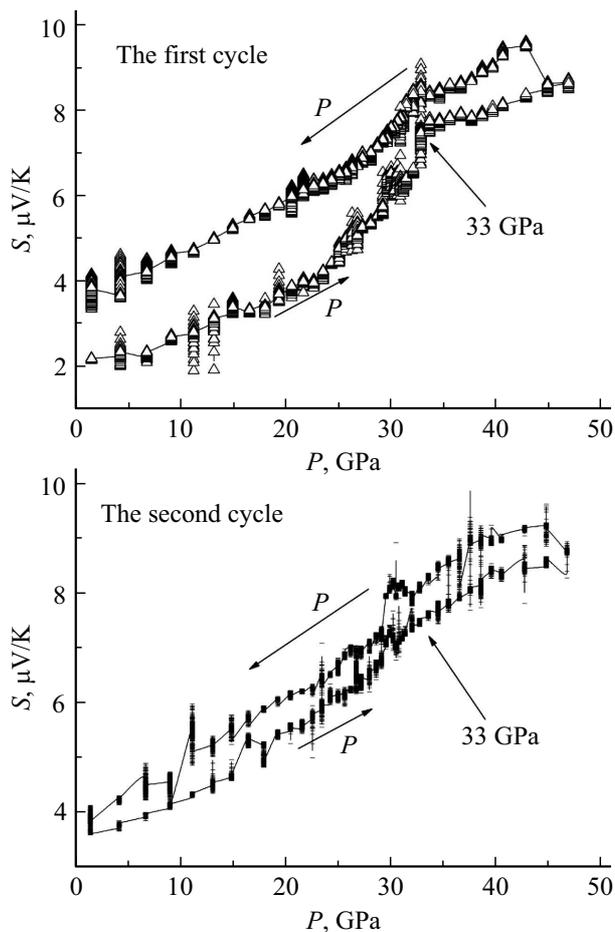


Рис. 1. Зависимости коэффициента Зеебека от давления для материала $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ (MnAs — 44.7%) при двух измерениях, следующих одно за другим, проведенных по схеме 1 (см. текст).

следующем снижении давления, величина S возвращается к исходной (соответствующей начальному значению при минимальном давлении во втором измерении), но

так же, как и в первом эксперименте, наблюдается, но уже менее выраженный, гистерезис.

На всех четырех графиках в окрестности ~ 33 GPa можно наблюдать особенности в виде точек перегиба. И именно в области указанных давлений фиксируются заметные релаксационные эффекты — зависимости термоэдс от времени воздействия соответствующего фиксированного давления. На рис. 2 представлено несколько зависимостей коэффициента Зеебека от времени при давлениях, близких к 33 GPa, с приведенными аппроксимационными зависимостями и оцененными временами релаксации. В отличие от наблюдаемого поведения коэффициента Зеебека в зависимости от времени, представленного на рис. 2, при давлениях, меньших 32 и больших ~ 33.5 GPa, величина термоэдс практически не зависит от времени воздействия фиксированного давления, т. е. ее значение устанавливается практически сразу при приложении нового постоянного значения давления (с учетом выполнения всех особенностей измерения по схеме 1).

График зависимости коэффициента Зеебека от давления, полученный при измерении по схеме 2, представлен на рис. 3. Так же как и в случае измерений по схеме 1 в окрестности 33 GPa наблюдается особенность в поведении $S_{\text{up}}(P)$. Если сравнивать значения S_{down} , измеренные после увеличения и последующего за этим полного снижения давления до минимального, с начальным значением S_0 при минимальном давлении, то, начиная примерно с 15 GPa, наблюдается несовпадение S_{down} с S_0 . Но поскольку зависимость $S_{\text{up}}(P)$ характеризуется такими же особенностями, что и при измерении по схеме 1, можно предположить, что за такое поведение термоэдс отвечают процессы, связанные с изменением микроструктуры исследуемого композита и его электронной структуры. Причем, эти изменения должны быть практически обратимы по давлению.

Можно отметить, что авторы [6], исследовавшие электросопротивление монокристаллического Cd_3As_2 при давлениях до 50.9 GPa и обнаружившие сверхпроводни-

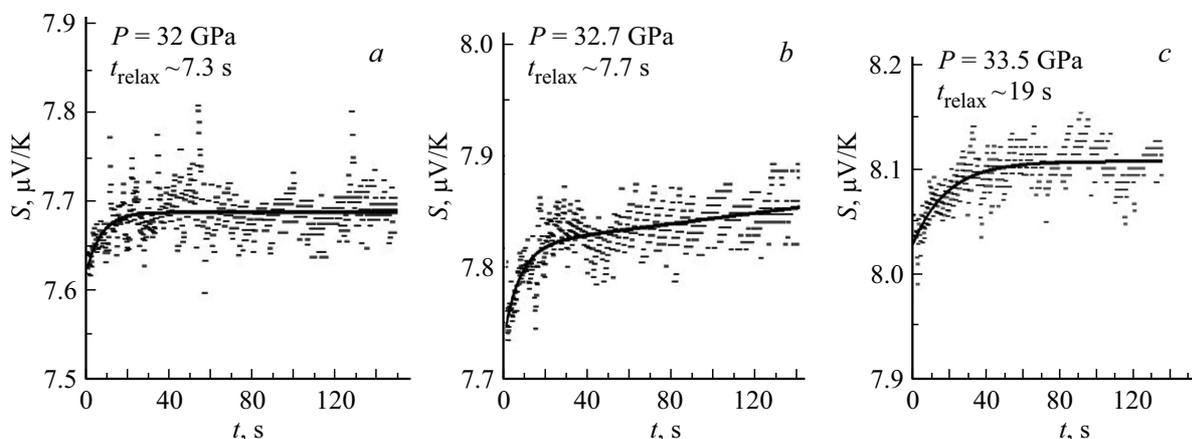


Рис. 2. Зависимости коэффициента Зеебека от времени выдержки под давлением при указанных значениях давления.

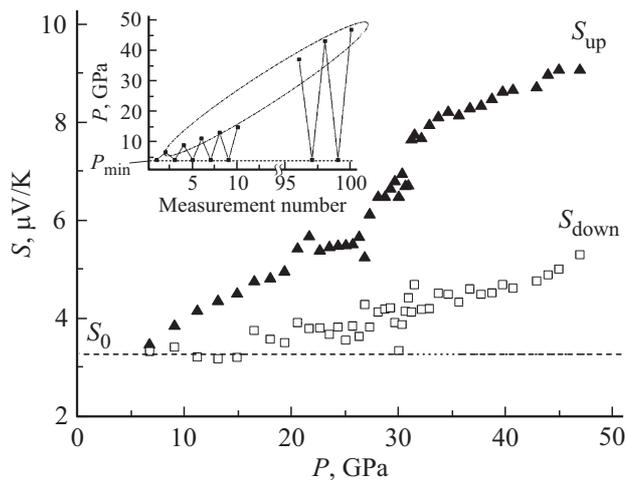


Рис. 3. Барическая зависимость коэффициента Зеебека при циклировании давления (измерения по схеме 2, см. текст).

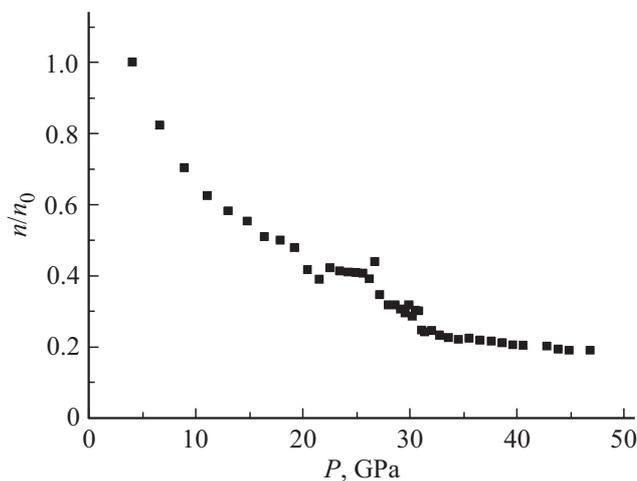


Рис. 4. Барическая зависимость относительной концентрации носителей заряда.

мость в условиях высоких давлений (в области от 8.5 до 50.9 GPa — максимального давления в исследовании [6]) при низких температурах, наблюдали изменение характера барической зависимости электропроводности при давлениях, близких к 33 GPa. При увеличении давления от 11.7 до 32.7 GPa, при фиксированном значении температуры из области 2–300 K, электропроводность уменьшалась. Причем, если при 11.7 GPa оно возросло примерно в 10 раз при увеличении температуры от 2 до 300 K, то при 32.7 GPa сопротивление выросло всего в 1.5–2 раза. А при увеличении давления от 32.7 до 50.9 GPa электропроводность увеличивалась (в температурной области 2–6 K). Если предположить, что при давлениях 32.7 GPa имеет место эффект, связанный с изменениями характеристик электронной подсистемы Cd_3As_2 , учитывая устойчивость моноклинной кристаллической фазы Cd_3As_2 вплоть до 50 GPa [6], то особенности поведения термоэдс в исследуемом нами

материале, наблюдаемые при ~ 33 GPa, могут быть вызваны причинами, связанными с электронными характеристиками матрицы Cd_2As_3 .

Оценка концентрации носителей заряда, которую можно провести для вырожденных полупроводников, полуметаллов и металлов из величины термоэдс [23], указывает на высокие значения — порядка $10^{21}–10^{22} \text{ cm}^{-3}$, характерные для узкозонных полупроводников — n -типа или полуметаллов. С увеличением давления концентрация носителей уменьшается (рис. 4) и составляет $\sim 3.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ при давлении ~ 47 GPa.

4. Заключение

В гранулированной структуре $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ (MnAs — 44.7%) исследованы барические зависимости термоэдс в интервале давлений от 10 до 50 GPa. По полученным экспериментальным результатам рассчитаны барические зависимости коэффициента Зеебека и относительной концентрации носителей заряда. На барических зависимостях кривых $S(P)$ и $n/n_0(P)$ в области давлений $P \sim 33$ GPa обнаружен перегиб, который интерпретирован нами, как второй фазовый переход в $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ (MnAs — 44.7%). Первый фазовый переход обнаружен в этом образце на барической зависимости удельного электропроводления при $P = 4.4$ GPa.

Список литературы

- [1] Z. Wang, H. Weng, Q. Wu, X. Dai, Z. Fang. *Phys. Rev. B* **88**, 125427 (2013).
- [2] S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, B. Buchner, R.J. Cava. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 027603 (2014).
- [3] A.V. Galeeva, I.V. Krylov, K.A. Drozdov, A.F. Knjazev, A.V. Kochura, A.P. Kuzmenko, V.S. Zakhvalinskii, S.N. Danilov, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov. *Bellstein J. Nanotechnol.* **8**, 167 (2017).
- [4] L. Aggarwal, A. Gaurav, G.S. Thakur, Z. Haque, A.K. Ganguli, G. Sheet. *Nature Mater.* **15**, 32 (2016).
- [5] H. Wang, H. Wang, H. Liu, H. Lu, W. Yang, S. Jia, X.-J. Liu, X.C. Xie, J. Wei, J. Wang. *Nature Mater.* **15**, 38 (2016).
- [6] L. He, Y. Jia, S. Zhang, X. Hong, C. Jin, S. Li. *Quantum Mater.* **1**, 16014 (2016).
- [7] S. Zhang, Q. Wu, L. Schoop, M.N. Ali, Y. Shi, N. Ni, Q. Gibson, S. Jiang, V. Sidorov, W. Yi, J. Guo, Y. Zhou, D. Wu, P. Gao, D. Gu, C. Zhang, S. Jiang, K. Yang, A. Li, Y. Li, X. Li, J. Liu, X. Dai, Z. Fang, R.J. Cava, L. Sun, Z. Zha. *Phys. Rev. B* **91**, 165133 (2015).
- [8] E.K. Arushanov. *Crystal Growth Charact.* **25**, 131 (1992).
- [9] J. Cisowski. *Phys. Status Solidi B* **200**, 311 (1997).
- [10] X. Yuan, P. Cheng, L. Zhang, Ch. Zhang, J. Wang, Y. Liu, Q. Sun, P. Zhou, D.W. Zhang, Z. Hu, X. Wan, H. Yan, Z. Li, F. Xiu. *Nano Lett.* **17**, 2211 (2017).
- [11] И.Ф. Грибанов, Э.А. Завадский, А.П. Сиваченко. *ФТН* **5**, 1219 (1979).

- [12] C. Spezzani, E. Ferrari, E. Allaria, F. Vidal, A. Ciavardini, R. Delaunay, F. Capotondi, E. Pedersoli, M. Coreno, C. Svetina, L. Raimondi, M. Zangrando, R. Ivanov, I. Nikolov, A. Demidovich, V.B. Danailov, H. Popescu, M. Eddrief, G.D. Ninno, M. Kiskinova, M. Sacchi. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 247202 (2014).
- [13] J. Hubmann, B. Bauer, H.S. Korner, S. Furthmeier, M. Buchner, G. Bayreuther, F. Dirnberger, D. Schuh, C.H. Back, J. Zweck, E. Reiger, D. Bougeard. *Nano Lett.* **16**, 900 (2016).
- [14] V.M. Novotortsev, S.F. Marenkin, I.V. Fedorchenko, A.V. Kochura. *Rus. J. Inorg. Chem.* **55**, 11, 1762 (2010).
- [15] M.J. Aubin, L.G. Caron, J.-P. Jay-Gerin. *Phys. Rev. B* **15**, 3872 (1977).
- [16] R.J. Wagner, E.D. Palik, E.M. Swiggard. In: *Physics of Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors* / Eds D.L. Carter, R.T. Bate. Pergamon, N.Y. (1971). P. 471.
- [17] Э.К. Арушанов, А.Ф. Князев, А.Н. Натепров, С.И. Радауцян. *ФТП* **17**, 8, 1202 (1983).
- [18] A.G. Alibekov, A.Yu. Mollaev, L.A. Saipulaeva, S.F. Marenkin, I.V. Fedorchenko. *Rus. J. Inorg. Chem.* **52**, 4, 357 (2016).
- [19] A.G. Alibekov, A.Yu. Mollaev, L.A. Saipulaeva, S.F. Marenkin, I.V. Fedorchenko, A.I. Ril'. *Rus. J. Inorg. Chem.* **62**, 1, 90 (2017).
- [20] L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakun. *High Temperature-High Press.* **6**, 499 (1974).
- [21] A.N. Babushkin. *High Press. Res.* **6**, 349 (1992).
- [22] A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, F.F. Gavrilov. *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 8659 (1993).
- [23] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников*. Наука, М. (1977). 672 с.