

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 536.6;548.3;548.4

МАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ
СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cd_3As_2-MnAs

© 2021 г. А. И. Риль^{а, *}, С. Ф. Маренкин^{а, б}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бНИТУ “МИСиС”, Ленинский пр-т, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ril_alexey@mail.ru

Поступила в редакцию 03.04.2021 г.

После доработки 14.04.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

Изучены магнитные свойства сплавов композитов системы Cd_3As_2-MnAs в зависимости от состава и размерности ферромагнитной фазы $MnAs$. Исследованы четыре состава с соотношением $Cd_3As_2 : MnAs = 50 : 50, 60 : 40, 75 : 25, 80 : 20$ мол. %. Состав 75 : 25 соответствует составу эвтектики системы Cd_3As_2-MnAs . Изменение размерности ферромагнитной фазы $MnAs$ достигнуто за счет различных скоростей кристаллизации. Скорость кристаллизации в обычных условиях равна ~0.05 град/с, средний размер включений $MnAs$ в этом случае составляет несколько мкм. В закалочных условиях при использовании солевых растворов с высокой теплопроводностью скорость кристаллизации достигает 90 град/с, что приводит к образованию наноразмерных (≤ 50 нм) кристаллитов $MnAs$. Измерения магнитных характеристик сплавов композитов показали значительные различия между закаленными образцами и образцами, приготовленными в обычных условиях. Наибольшие различия характерны для эвтектического состава. Коэрцитивная сила в нем возрастает в 8 раз, а температура Кюри увеличивается на 30°. При этом изменения свойств носят сингулярный характер, что свойственно неинвариантным точкам диаграмм состояния, к которым относятся эвтектики.

Ключевые слова: композитные сплавы, Cd_3As_2 , закалка, намагниченность, $MnAs$

DOI: 10.31857/S0044457X21100147

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к системе Cd_3As_2-MnAs обусловлен уникальными свойствами составляющих ее компонентов. Арсенид кадмия Cd_3As_2 относится к классу веществ, называемых топологическими дираковскими полуметаллами (TDS) [1–5]. Такие вещества обладают электронными свойствами, подобными графену, но в отличие от графена они проявляются в трех измерениях. В графене и подобных ему веществах электронная структура содержит конусообразные области, вокруг которых электронные состояния рассматриваются как безмассовые – фермионы Дирака [6–8]. Такие состояния в графене ограничены двумя измерениями. В TDS фермионы могут двигаться в трех измерениях, что открывает перспективу обнаружения уникальных свойств, таких как линейное магнитосопротивление и возможность создания оригинальной структуры квантовых осцилляций и др. [9–11]. К настоящему времени известно ограниченное количество соединений TDS, из них более известные – это Na_3Vl и Cd_3As_2 [12, 13]. Первое соединение отличается высокой гиро-

скопичностью и крайне неудобно для исследования [14]. Арсенид кадмия – устойчивое соединение, методы его получения как в виде монокристаллов, так и в виде пленок отработаны [15–20]. В ранних работах интерес к этому соединению был вызван аномально высокой подвижностью электронов, при $n = 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ получены значения $R \times \sigma = 2.4 \times 10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 300 К [21]. При этом Cd_3As_2 рассматривался как непрямозонный полупроводник с $\Delta E = 0.14 \text{ эВ}$ [22]. Кроме того, арсенид кадмия считается перспективной платформой для реализации топологической сверхпроводимости. Исследования объемных кристаллов показали наличие сверхпроводящей фазы только при приложении давления [23], однако последние результаты свидетельствуют о существовании сверхпроводящего состояния в тонких пленках Cd_3As_2 [24]. Второй компонент системы Cd_3As_2-MnAs – ферромагнетик с температурой Кюри (T_c) выше комнатной ($T_c = 315 \text{ К}$). Совокупность особенностей физико-химических свойств $MnAs$, таких как гистерезисный по температуре характер магнитного фазового перехода [25], высо-



Рис. 1. Внешний вид слитка композита состава Cd_3As_2 : MnAs = 75 : 25 мол. %.

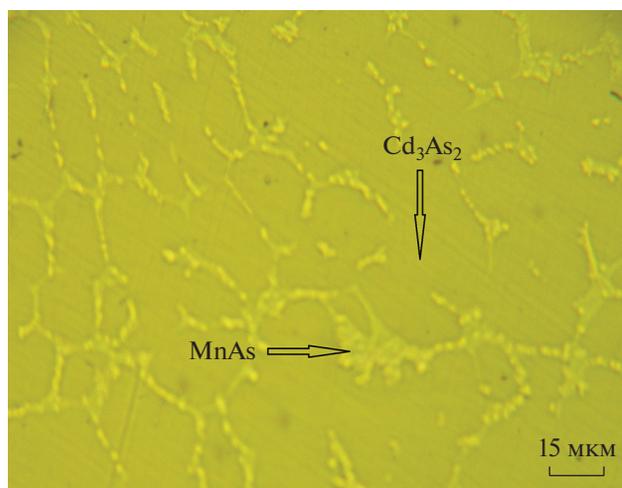


Рис. 2. Микроструктура сплава состава Cd_3As_2 : MnAs = 75 : 25 мол. %.

кая удельная намагниченность [26], переменный тип основных носителей заряда [27], кристаллическая и электронная совместимость с полупроводниками [28, 29], а также наличие гигантского магнитокалорического эффекта [30–32], представляет интерес для проведения фундаментальных и прикладных исследований. Важным фактором при изучении систем MnAs –полупроводники является то, что при синтезе разбавленных магнитных полупроводников типа $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ и др. введение марганца приводит к образованию ферромагнитных нановключений арсенида марганца. Синтез таких композитов делает возможным создание гибридных наноструктур полупроводник–ферромагнетик [33, 34] как перспективных материалов устройств спинтроники [35–37]. Электрические свойства сплавов композитов Cd_3As_2 с MnAs исследованы при высоких давлениях [38], при p от 1 до 2.6 ГПа обнаружена область отрицательного магнетосопротивления, это связано с уменьшением под давлением расстояния между магнитными моментами включений MnAs в полупроводниковой матрице Cd_3As_2 . Систематические магнитометрические исследования композитов системы Cd_3As_2 – MnAs не проводились, поэтому представляло интерес провести такие исследования, а также изучить влияние состава сплавов и размеров ферромагнитных включений арсенида марганца на магнитные свойства композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Совокупностью методов физико-химического анализа было показано, что система Cd_3As_2 – MnAs относится к системам эвтектического типа с координатами эвтектики 25 мол. % MnAs и $t_{\text{пл}} = 604^\circ\text{C}$ [39]. Образцы композитов были приготовлены вакуумно-ампульным методом в широком интервале составов данной системы. Учитывая, что в состав арсенида кадмия и арсенида марганца

входит легколетучий элемент (As), с целью не допустить изменение состава сплава по отношению к стехиометрическому составу шихты при проведении синтеза поддерживали градиент температуры $\pm 1^\circ$. Вес образцов составлял 20 г. При приготовлении шихты навески компонентов взвешивали с точностью $\pm 1 \times 10^{-4}$ г. Было приготовлено четыре состава с соотношением Cd_3As_2 : MnAs = 50 : 50, 60 : 40, 75 : 25, 80 : 20 мол. %. Образцы после синтеза представляли собой плотные слитки с минимальной пористостью. На рис. 1 представлен внешний вид таких слитков.

Размер ферромагнитных включений MnAs в слитках составлял несколько мкм. Для состава 75 : 25 системы Cd_3As_2 – MnAs характерна микроструктура эвтектического типа (рис. 2). Химический состав фаз в композитах был установлен с помощью сканирующей электронной микроскопии [38].

Получение образцов с наноразмерными включениями ферромагнитной фазы MnAs проводили с помощью закалки перегретых расплавов композитов системы Cd_3As_2 – MnAs . Закалку проводили в тонкостенных кварцевых ампулах специальной формы. В качестве закалочных сред использовали солевые смеси, обладающие высокой теплопроводностью. Состав закалочных сред выбирали на основании проведенных ранее тестов [40]. В температурном интервале кристаллизации расплавов композитов (800 – 550°C) скорость охлаждения составляла ~ 100 град/с. Такие высокие скорости охлаждения позволяли получить сплавы композитов со средним размером нановключений арсенида марганца ~ 50 нм.

На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов следующих составов: Cd_3As_2 : MnAs = 80 : 20, 75 : 25, 60 : 40, 50 : 50 мол. %. Рентгенофазовый

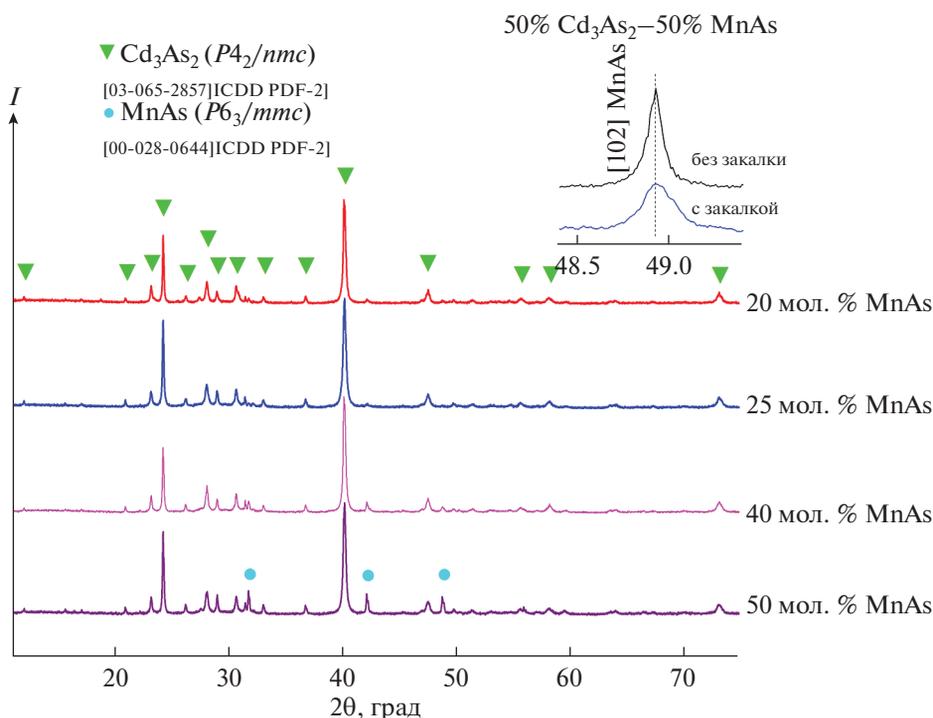


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов составов $\text{Cd}_3\text{As}_2 : \text{MnAs} = 80 : 20, 75 : 25, 60 : 40, 50 : 50$ мол. %. Вставка фрагмента для иллюстрации определения размеров кристаллитов MnAs.

анализ (РФА) проведен в ЦКП ИОНХ РАН с использованием порошковых дифрактометрических данных ICDD PDF-2, программных сред Diffrac. Suite EVA и Topas (режим съемки при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance: излучение $\text{CuK}\alpha$, выдержка 1 с, шаг 0.014° для общих дифрактограмм и 3 с, шаг 0.001° для отдельных пиков при расчете размеров кристаллитов). Для всех синтезированных образцов, по данным РФА, помимо двух основных фаз в составе присутствовало небольшое количество (<5 вес. %) фазы CdAs_2 (не отмечена на рис. 2 из-за низкой интенсивности пиков).

На рис. 3 выделен фрагмент для иллюстрации определения размеров включений MnAs. Расчет размеров по формуле Дебая–Шеррера показал, что для образцов, закристаллизованных в закалочных условиях, средний размер включений составляет ~ 50 нм, а для образцов, закристаллизованных при обычных скоростях охлаждения, — ~ 5 мкм (рис. 2). На рис. 4 представлена температурная зависимость удельного сопротивления сплава Cd_3As_2 с MnAs с соотношением 75 : 25. Из рис. 4 видно, что для композитов характерен металлический тип проводимости [38].

Магнитные свойства сплавов измеряли с помощью вибромагнитометра МВ-07 в магнитных полях от 100 до 8×10^4 Э в температурном диапа-

зоне 300–360 К. Результаты измерений представлены в табл. 1.

В сплавах композитов наблюдалось значительное изменение магнитных характеристик как от состава, так и от размерности ферромагнитных включений арсенида марганца. На рис. 5 представлены зависимости удельной намагниченности от магнитного поля при 300 К.

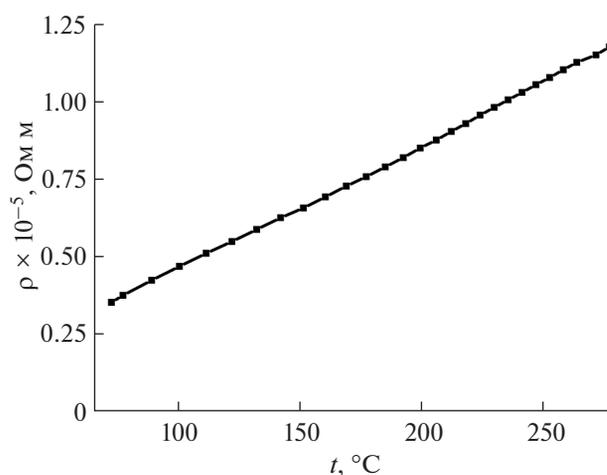


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления сплава $\text{Cd}_3\text{As}_2 : \text{MnAs} = 75 : 25$ мол. %.

Таблица 1. Экспериментальные данные по магнитным свойствам сплавов $Cd_3As_2 : MnAs$

Состав, мол. % MnAs	σ_s , эрг/(Гс г)	$H_{s(0.6)}$, Э	σ_r , эрг/(Гс г)	H_c , Э	T_c , К
25 без закалки	9.773	624.827	0.102	10.0	314 ± 10
50 без закалки	21.737	725.707	0.197	13.9	314 ± 10
25 с закалкой	6.03	2620.7	0.292	80.1	345 ± 10
50 с закалкой	14.358	1009.548	0.304	15.2	324 ± 10

Примечание. σ_s – удельная намагниченность насыщения, $H_{s(0.6)}$ – поле магнитного насыщения, в котором достигается значение 0.6 от величины максимального значения σ_s , σ_r – удельная остаточная намагниченность, H_c – коэрцитивная сила, T_c – температура Кюри.

Величина удельной намагниченности во всех сплавах возрастала с ростом содержания марганца. При этом температура Кюри в незакаленных образцах соответствовала T_c MnAs. В наноструктурированных сплавах наблюдалось увеличение коэрцитивной силы и рост температуры Кюри. Особенно это было заметно для сплава состава эвтектики. Коэрцитивная сила увеличивалась в ~8 раз (табл. 1). Рост коэрцитивной силы, по-видимому, связан с увеличением межфазовой границы раздела ферромагнитных доменов MnAs и полупроводниковой фазы Cd_3As_2 . Наиболее интересным результатом исследования явилось обнаружение значительного роста температуры Кюри для наноструктурированного композита состава эвтектики. Увеличение составило ~30° (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены магнитные свойства сплавов композитов системы Cd_3As_2 –MnAs в зависимости от со-

става и размерности ферромагнитной фазы MnAs. Изменение размерности ферромагнитной фазы MnAs было достигнуто за счет использования различных скоростей кристаллизации. Скорость в обычных условиях составляла ~0.05 град/с, средний размер включений MnAs – несколько мкм. В закалочных условиях при использовании растворов солевых систем с высокой теплопроводностью скорость кристаллизации достигала 90 град/с, что приводило к образованию наноразмерных (≤ 50 нм) кристаллитов MnAs в полупроводниковой матрице Cd_3As_2 . Измерения магнитных характеристик сплавов композитов показали значительные различия между закаленными образцами и образцами, приготовленными в обычных условиях. Наибольшие различия были отмечены для эвтектического состава $Cd_3As_2 : MnAs = 75 : 25$ мол. %. Коэрцитивная сила в таких образцах возрастала в 8 раз, а температура Кюри увеличивалась на 30°. При этом изменения свойств носили сингулярный характер, что отвечало нонвариантным точкам диаграмм состояния, к которым относятся эвтектики.

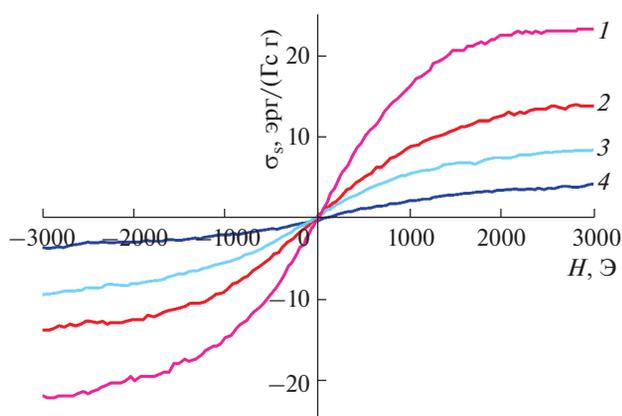


Рис. 5. Зависимости удельной намагниченности сплавов композитов $Cd_3As_2 : MnAs$ от магнитного поля при 300 К: 1 и 2 – сплавы состава 50 и 25 мол. % MnAs соответственно с размерами ферромагнитных включений ~50 нм; 3 и 4 – сплавы состава 50 и 25 мол. % MnAs соответственно с размерами ферромагнитных включений ~5 мкм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-73-20220).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Young S.M., Zaheer S., Theo J.C.Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. № 14. P. 140405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.140405>
2. Wang Z., Weng H., Wu Q. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. Art. 125427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.125427>
3. Borisenko S., Gibson Q., Evtushinsky D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. Art. 027603. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.027603>

4. Liu Z.K., Jiang J., Zhou B. et al. // Nat. Mater. 2014. V. 13. P. 677.
<https://doi.org/10.1038/NMAT3990>
5. Shchelkachev N.M., Yarzhemsky V.G. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 11. P. 1093. [Шелкачев Н.М., Яржемский В.Г. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1157.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168518110110>
6. Ali M.N., Gibson Q., Jeon S. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 4062.
<https://doi.org/10.1021/ic403163d>
7. Wu Y.F., Zhang L., Li C.Z. et al. // Adv. Mater. 2018. V. 30. Art. 1707547.
<https://doi.org/10.1002/adma.201707547>
8. Schumann T., Galletti L., Kealhofer D.A. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. № 1. Art. 016801.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.016801>
9. Feng J., Pang Y., Wu D. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. Art. 081306(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.081306>
10. Zhang K., Pan H., Zhang M. et al. // RSC Advances. 2017. V. 7. P. 17689.
<https://doi.org/10.1039/C7RA02847D>
11. He L.P., Hong X.C., Don J.K. et al. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. Art. 246402.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.246402>
12. Liu Z.K., Zhou B., Zhang Y. et al. // Science. 2014. V. 343. P. 864.
<https://doi.org/10.1126/science.1245085>
13. Liang T., Gibson Q., Ali M.N. et al. // Nat. Mater. 2015. V. 14. P. 280.
<https://doi.org/10.1038/nmat4143>
14. Wang Z., Sun Y., Chen X.-Q. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. Art. 195320.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.195320>
15. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Greenberg J.H., Sobolev V.V. Полупроводниковые соединения группы АІВV (ІІ–V Составные полупроводники). М.: Наука, 1978.
16. Crassee I., Sankar R., Lee W.-L. // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. № 12. Art. 120302.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.120302>
17. Zdanowicz L., Poczowski G., Weclawicz C. et al. // Thin Solid Films. 1976. V. 34. P. 161.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(76\)90158-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(76)90158-9)
18. Kloc K., Zdanowicz W. // J. Cryst. Growth. 1984. V. 66. P. 451.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90229-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90229-X)
19. Kochura A.V., Zakhvalinskii V.S., Aung Zaw Htetet et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 879.
<https://doi.org/10.1134/S002016851909005X>
20. Oveshnikov L.N., Davydov A.B., Suslov A.V. et al. // Sci Rep. 2020. V. 1. № 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-61376-6>
21. Zdanowicz W., Zdanowicz L. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1975. V. 5. P. 301.
<https://doi.org/10.1146/annurev.ms.05.080175.001505>
22. Arushanov E.K. // Prog. Cryst. Growth Charact. 1980. V. 3. P. 211.
[https://doi.org/10.1016/0146-3535\(80\)90020-9](https://doi.org/10.1016/0146-3535(80)90020-9)
23. He L., Jia Y., Zhang S. et al. // npj Quantum Mater. 2016. V. 1. Art. 16014.
<https://doi.org/10.1038/npjquantmats.2016.14>
24. Suslov V., Davydov A.B., Oveshnikov L.N. et al. // Phys. Rev. B. 99. 2019. Art. 094512.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.094512>
25. Marenkin S.F., Aronov A.N., Fedorchenko I.V. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 863.
<https://doi.org/10.1134/S002016851809008X>
26. Mitsiuk V.I., Pankratov N.Yu., Govor G.A. et al. // Phys. Solid State. 2012. V. 54. P. 1988.
<https://doi.org/10.1134/S1063783412100241>
27. Friedland K.-J., Kastner M., Daweritz L. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 113301.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.113301>
28. Takagaki Y., Friedland K.-J. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 1139161.
<https://doi.org/10.1063/1.2739213>
29. Marenkin S.F., Kochura A.V., Izotov A.D. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1753.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618140036>
30. Wada H., Tanabe Y. // Appl. Phys. 2001. V. 79. P. 3302.
<https://doi.org/10.1063/1.1419048>
31. Govor G.A. // Phys. Solid State. 2015. V. 57. P. 871.
<https://doi.org/10.1134/S1063783415050121>
32. Nascimento F.C., Santos A.O., Campos A. et al. // Mater. Res. 2006. V. 9. P. 111.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000100021>
33. Hara S., Sakita S., Yatago M. // Jpn. J. Appl. Phys. 2012. V. 51. Art. 11PE01.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.51.11PE01>
34. Kodaira R., Horiguchi R., Hara S. // J. Cryst. Growth. 2019. V. 507. P. 241.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.11.023>
35. Marenkin S.F., Fedorchenko I.V., Izotov A.D. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 865. [Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Изотов А.Д. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 920.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168519090061>
36. Fedorchenko I.V., Kilanski L., Zakharchuk I. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 650 P. 277.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.006>
37. Koroleva L.I., Zashchirinskii D.M., Khapaeva T.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 2923.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.05.054>
38. Saypulaeva L.A., Gadzhialiev M.M., Alibekov A.G. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 873. [Сайпулаева Л.А., Гаджиалиев М.М., Алибеков А.Г. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 927.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168519090152>
39. Ril A.I., Fedorchenko I.V., Marenkin S.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 7. P. 976. [Риль А.И., Федорченко И.В., Маренкин С.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 977.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023617070191>
40. Marenkin S.F., Chernavskii P.A., Ril A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1494. [Маренкин П.А., Чернавский П.А., Риль А.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1258.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619120088>