

УДК 537.622.4:539.89

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs ($n = 10, 20, 30, 44.7$) ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2022 г. Л. А. Сайпулаева^{a, *}, А. Г. Алибеков^a, Н. В. Мельникова^b,
Г. В. Суханова^b, А. В. Тебеньков^b, А. Н. Бабушкин^b, М. М. Гаджиалиев^a,
В. С. Захвалинский^c, А. И. Риль^d, С. Ф. Маренкин^d

^aИнститут физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,
Махачкала, 367015 Россия

^bУральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики,
Екатеринбург, 620000 Россия

^cБелгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, 308015 Россия

^dИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, 119071 Россия

*e-mail: luizasa11@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2021 г.

После доработки 22.03.2021 г.

Принята к публикации 28.03.2021 г.

Представлены результаты исследований термоэдс композитов $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs ($n = 10, 20, 30, 44.7$) при высоких давлениях до 50 ГПа. В интервале давлений $P = 28\text{--}35$ ГПа ($n = 10, 20$), при $20\text{--}35$ ГПа ($n = 30$) и в области $30\text{--}35$ ГПа ($n = 44.7$) все исследованные материалы проявляют особенности в поведении термоэдс $S(P)$ (экстремумы, точки перегиба на кривых или гистерезис). При давлении, превышающем 40 ГПа, термоэдс меняется слабо или практически не меняется как при увеличении, так и при последующем уменьшении давления.

Ключевые слова: термоэдс, электросопротивление, кластеры, высокие давления, композиты, коэффициент Зеебека, время релаксации.

DOI: 10.31857/S1028096022030190

ВВЕДЕНИЕ

Дираковский полуметалл Cd_3As_2 привлекает внимания исследователей своими интересными свойствами (нетривиальная зонная структура, высокоподвижные электроны) и потенциальной возможностью применения в разных областях техники. Для манипулирования спиновым ансамблем высокоподвижных носителей заряда Cd_3As_2 необходимо создать топологические изоляторы с управляемым внедрением в кристаллическую решетку атомов, имеющих собственный нескомпенсированный магнитный момент (Fe, Mn, V, Cr, Co). Если выбрать Cd_3As_2 в качестве дираковского полуметалла, то для уменьшения образования при синтезе дополнительных фаз требуется выбирать ферромагнитный материал из соединений типа магнитный атом–As. Наиболее известной в настоящее время считается система Mn–As. Для этой системы при малом количестве Mn (менее 50 моль. %) стабильных химических соединений не обнаружено. Поэтому при синтезе

композитов $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ использована система Mn–As, в которой содержание атомов Mn выше 50 моль. % [1].

Соединение Cd_3As_2 , содержащее магнитные гранулы MnAs, интересно с точки зрения спинтроники, так как этот композит состоит из структур с чередующимися магнитными и немагнитными нанообластями и характеризуется высокоподвижными электронами. В настоящее время физические свойства композитов $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ до конца не изучены.

Настоящая работа является продолжением комплексных исследований электрических, термоэлектрических, магнитных, гальваномагнитных и других параметров (таких как удельное электросопротивление, коэффициент Зеебека, намагниченность, коэффициент Холла, магнетосопротивление) композитов $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ в широкой области температур и давлений [2–6].

Целью работы было установление барических фазовых переходов в композитах $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$

Таблица 1. Состав синтезированных образцов системы Cd_3As_2 – $MnAs$ [1]

Номер образца	Содержание $MnAs$ в композитах, моль. %	Элементный состав образцов, ат. %		
		Cd	As	Mn
1	10	58.7	39.9	1.4
2	20	51.3	41.4	7.3
3	30	50.3	41.5	8.2
4	44.7	48.6	40.0	11.4

при давлениях до 50 ГПа при использовании в качестве наиболее чувствительного к фазовым превращениям и к изменениям в электронной структуре (в том числе и в условиях высоких давлений) параметра – термоэлектродвижущую силу.

Принципиальная схема измерений термоэдс в камере высокого давления с наковальнями типа “закругленный конус–плоскость” подробно описана в [10, 11]. Все измерения проводили при комнатной температуре. Градиент температур не превышал 1 К.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОЭДС

Объемные образцы Cd_3As_2 – $MnAs$ получены в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН [1]. Состав некоторых из них приведен в табл. 1 в соответствии с данными рентгеноспектрального микроанализа [1].

Давления до 50 ГПа создавали в камерах высокого давления с наковальнями из искусственных алмазов типа “карбонадо”, которые являются хорошими проводниками, что позволяет исследовать электрические свойства образцов, помещенных в камеру. Принцип создания давлений до 50 ГПа, технические характеристики и градуировка камер описаны в деталях в [7–9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы композитов $Cd_3As_2 + n$ моль. % $MnAs$ ($n = 10, 20, 30, 44.7$). Основными фазами являются Cd_3As_2 и $MnAs$, а также можно говорить о следовых количествах фазы $CdAs_2$.

Для контроля морфологии поверхностей объектов исследования и анализа их элементного состава использован низковакуумный растровый электронный микроскоп (РЭМ) Jeol JSM-6610LV, оснащенный энергодисперсионным анализатором X-MaxN (Oxford Instruments). Электронно-микроскопические исследования материалов

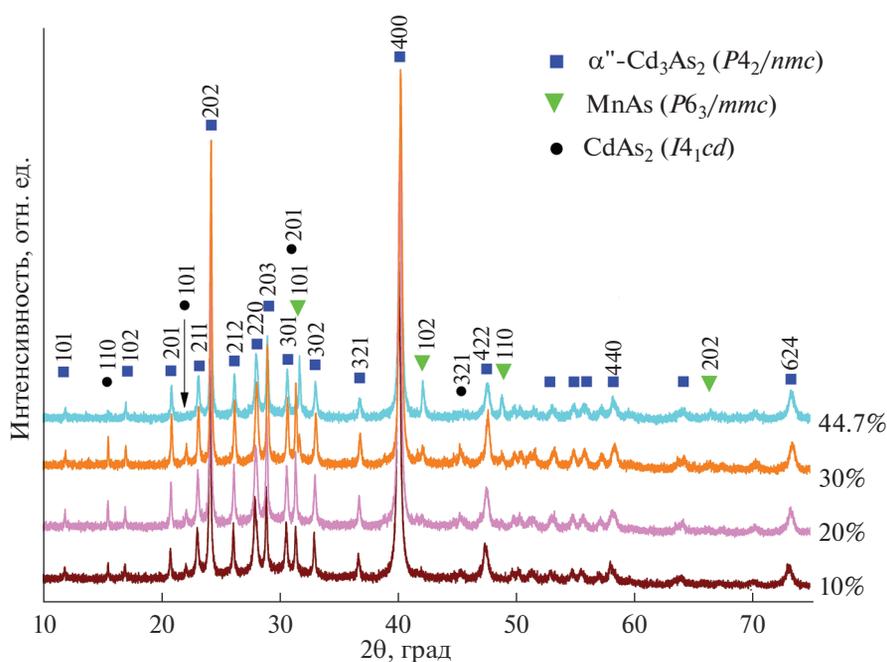


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $Cd_3As_2 + n$ моль. % $MnAs$.

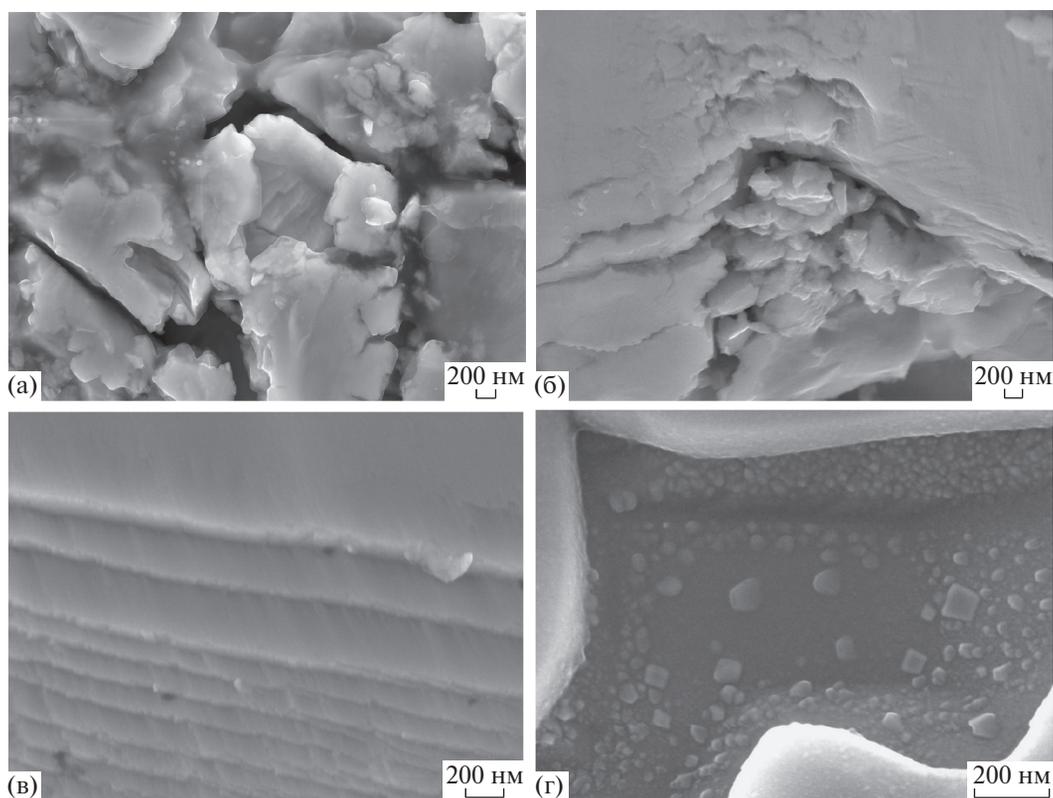


Рис. 2. РЭМ-изображения сколов образцов $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs при n : а – 10; б – 20; в – 30; г – 44.7.

$\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs ($n = 10, 20, 30, 44.7$) позволили установить частицы MnAs с размерами от 5 до 110 нм в композите $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$ моль. % MnAs (рис. 2в). При $n < 44.7$ гранулы визуализировать не удалось (рис. 2а, 2б), возможно, из-за малых размеров. Проанализировав характерные размеры нанокластеров MnAs в композите $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$ моль. % MnAs , наблюдали “двугорбое” (бимодальное) распределение частиц по размерам: характерные диаметры нанокластеров MnAs составляют 20–30 и 50–90 нм (рис. 3).

Наиболее вероятно, что частицы с размерами более 50 нм могут находиться не в объеме материала, а в приповерхностных областях, так как обратное привело бы к существенному повышению энергии деформации как самой матрицы, так и nanoобразований. Исходя из этого можно ожидать, что объемные физические свойства композита $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$ моль. % MnAs могут определяться свойствами нанокластеров MnAs с размерами 20–30 нм. Ранее размеры нанокластеров порядка 30–50 нм в материале $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 80$ моль. % MnAs оценивали с помощью формулы Дебая–Шеррера, используя полученные дифрактограммы и учитывая малую величину коэрцитивной силы (менее 20 Э) на основе магнито-полевых зависимостей [12]. Применяя метод магнитосило-вой микроскопии, авторам [1] удалось устано-

вить магнитные включения в образцах $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs с содержанием MnAs выше 10 моль. %, причем концентрация и размеры включений магнитной примеси увеличивались с возрастанием содержания Mn . Например, в материале $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 70$ моль. % MnAs средний размер гранул MnAs составил 50 нм.

Таким образом, материалы $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs представляют собой композиты, состоящие из наноразмерных ферромагнитных гранул MnAs (размеры которых уменьшаются при уменьшении n , что согласуется с выводами [1]), хаотически расположенных в объеме полупроводниковой матрицы Cd_3As_2 .

Исследования барических зависимостей коэффициента Зеебека композитов $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs проведены по следующей схеме: постепенно увеличили давление от ~4 ГПа до максимального ~50 ГПа через определенные интервалы, выдерживая некоторое время образец перед измерением при каждой нагрузке и затем при последующем постепенном снижении давления до исходного. Исследования транспортных свойств композитов при давлениях до 50 ГПа показали, что в образцах $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs ($n = 10, 20, 30$) основными носителями при высоких давлениях до 50 ГПа являются дырки, в материале с $n =$

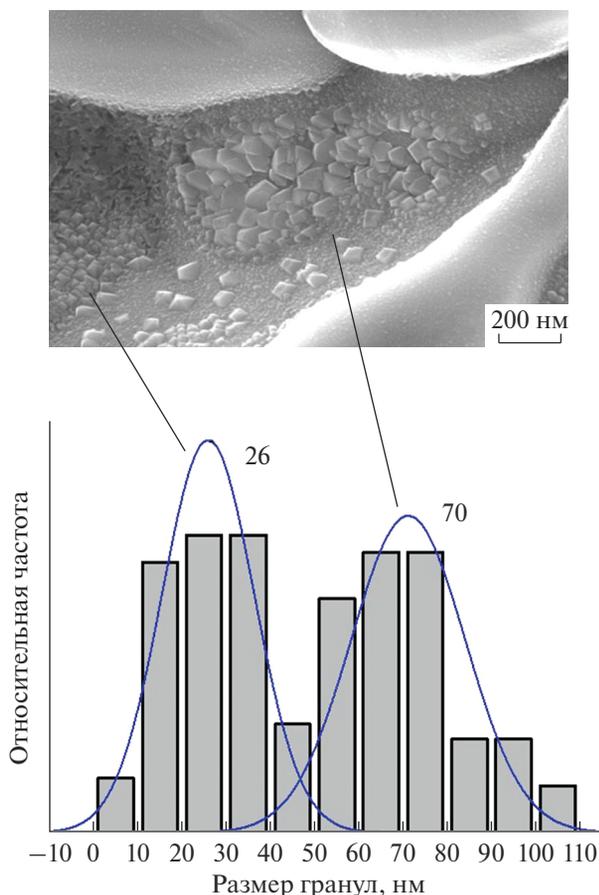


Рис. 3. Распределение нанокластеров MnAs по размерам в композите $Cd_3As_2 + 44.7$ моль. % MnAs и пример одного из РЭМ-изображений скола образца.

44.7 — электроны. Величина коэффициента Зеебека и его знак характерны для исследуемого материала композита с $n = 44.7$, представляющего собой полупроводниковую матрицу (Cd_3As_2 — узкозонный полупроводник n -типа) с ферромагнитными гранулами MnAs. Результаты измерения приведены на рис. 4. В случае материалов с меньшим содержанием гранул MnAs преобладающими носителями в условиях давлений, превышающих 3 ГПа, являются дырки. О сосуществовании дырок и электронов как носителей заряда, об асимметрии их подвижности (связанной с зонной структурой) сообщали при изучении свойств тонких (200–700 нм) монокристаллических пластинок Cd_3As_2 [13], тонких пленок [14], при проведении теоретических исследований зонной структуры кристаллов Cd_3As_2 [15]. Преобладание дырок на поверхности, а электронов в объеме материала установлено при изучении транспортных свойств тонких пленок Cd_3As_2 в условиях определенных конфигураций магнитных и электрических полей [15]. Вопрос о наблюдаемом эффекте преобладания дырок над электронами в ря-

де исследуемых композитов, вероятно, возникающем вследствие процессов в матрице Cd_3As_2 при толщине образца 10–30 мкм, изучаемого в условиях давлений до 50 ГПа, требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

Все материалы проявляют особенности в поведении термоэдс (экстремумы, точки перегиба на кривых $S(P)$ или гистерезис) в интервале 28–35 ГПа в случае $n = 10, 20$, при 20–35 ГПа для $n = 30$ и в области 30–35 ГПа для $n = 44.7$. При давлении, превышающем 40 ГПа, термоэдс меняется слабо или практически не меняется как при увеличении, так и при последующем уменьшении давления.

На рис. 4в в области давлений 20–35 ГПа наблюдаются особенности в виде точек перегиба. Для образцов с другим количеством MnAs (рис. 4а, 4б) также зафиксированы подобного рода изменения в этом диапазоне давлений. Объяснить такое поведение можно структурным или электронным фазовым переходом, имеющим место в указанном интервале давлений.

При приложении высокого гидростатического давления и одновременном помещении системы в электрическое поле будет наблюдаться релаксация неравновесной системы и постепенный переход в равновесное состояние. Релаксационные процессы термоэдс хорошо описываются (коэффициент корреляции ~ 0.97) экспоненциальной зависимостью (рис. 5):

$$S = S_0 + A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1)$$

где τ — константа, равная времени релаксации, t — время.

Результаты исследования показали, что в интервале 30–33 ГПа в композитах $Cd_3As_2 + n$ моль. % MnAs наблюдается увеличение времени релаксации термоэдс, связанное с возможным структурным или электронным фазовым переходом. В качестве примера на рис. 5 представлены зависимости $S(t)$ для композита $Cd_3As_2 + 30$ моль. % MnAs. При соответствующей схеме подключения приборов в используемой установке, описанной в [10], отрицательный знак термоэдс (рис. 5) соответствует дыркам. Время установления постоянного значения термоэдс в диапазоне давлений от 4 до 30 ГПа очень мало (несколько секунд). При дальнейшем увеличении давления оно возрастает и остается на уровне 14–32 с до давления около 42 ГПа, потом опять уменьшается до малого. В случае материала $Cd_3As_2 + 44.7$ моль. % MnAs максимальные значения времени релаксации электросопротивления наблюдались в районе 30–33 ГПа (рис. 6).

Ранее [16] было показано, что при нахождении образца под давлением зависимость электросо-

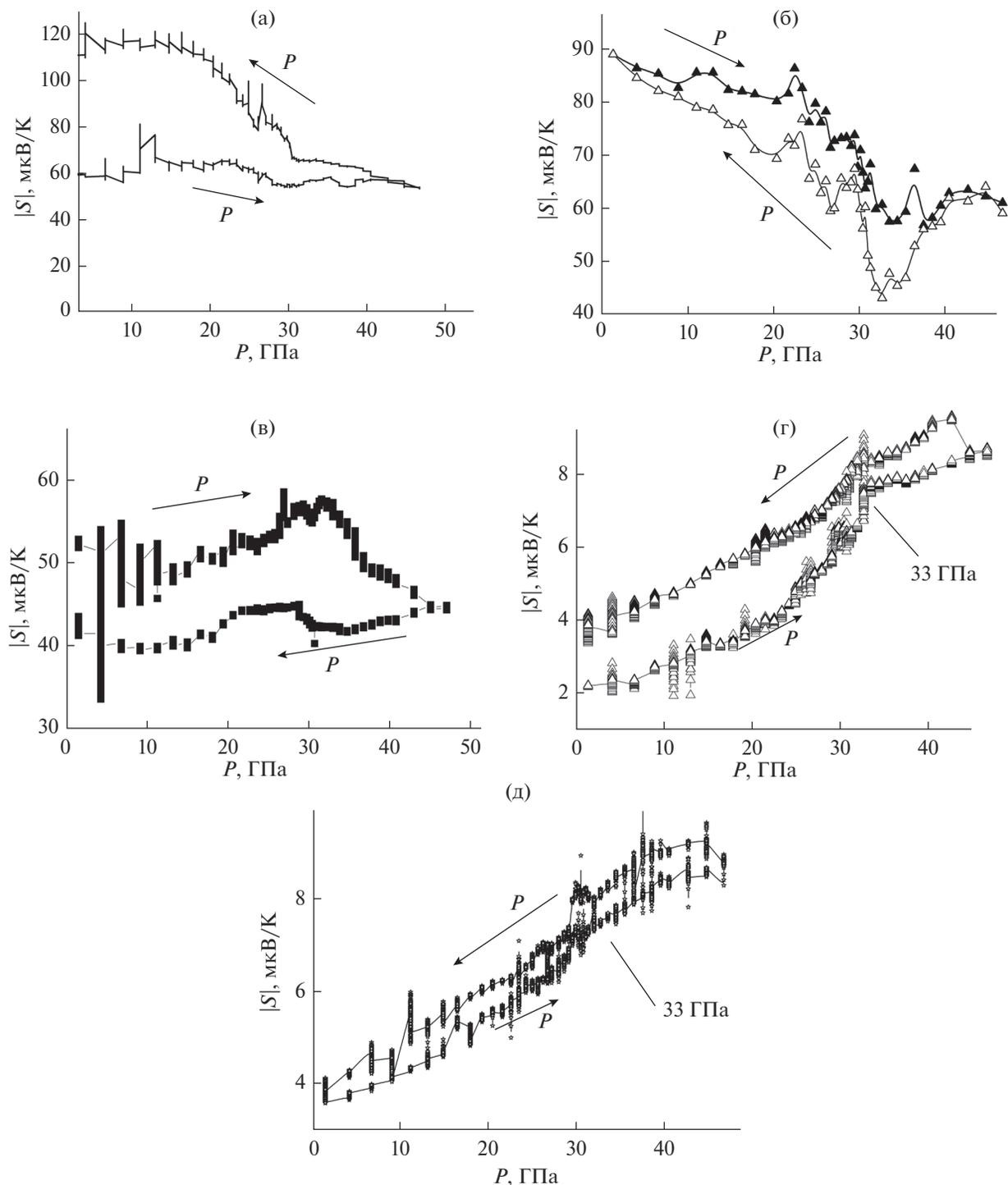


Рис. 4. Зависимость от давления коэффициента Зеебека композита: а – Cd_3As_2 + 10 моль. % MnAs ; б – Cd_3As_2 + 20 моль. % MnAs , в – Cd_3As_2 + 30 моль. % MnAs ; г, д – Cd_3As_2 + 44.7 моль. % MnAs в первом и втором циклах соответственно.

противления от времени выдерживания хорошо аппроксимируется двойной экспонентой $R(t) = A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$. При оценке времен релаксации термоэдс ее зависимость от времени при фиксированном давлении лучше аппрокси-

мируется экспонентой первого порядка $S(t) = A \exp(-t/t_0)$. При попытке аппроксимировать $S(t)$ двойной экспонентой два времени совпадают. Можно предположить, что меньшее время $t_{\min} = \min\{t_1, t_2\}$, оцененное из зависимостей электро-

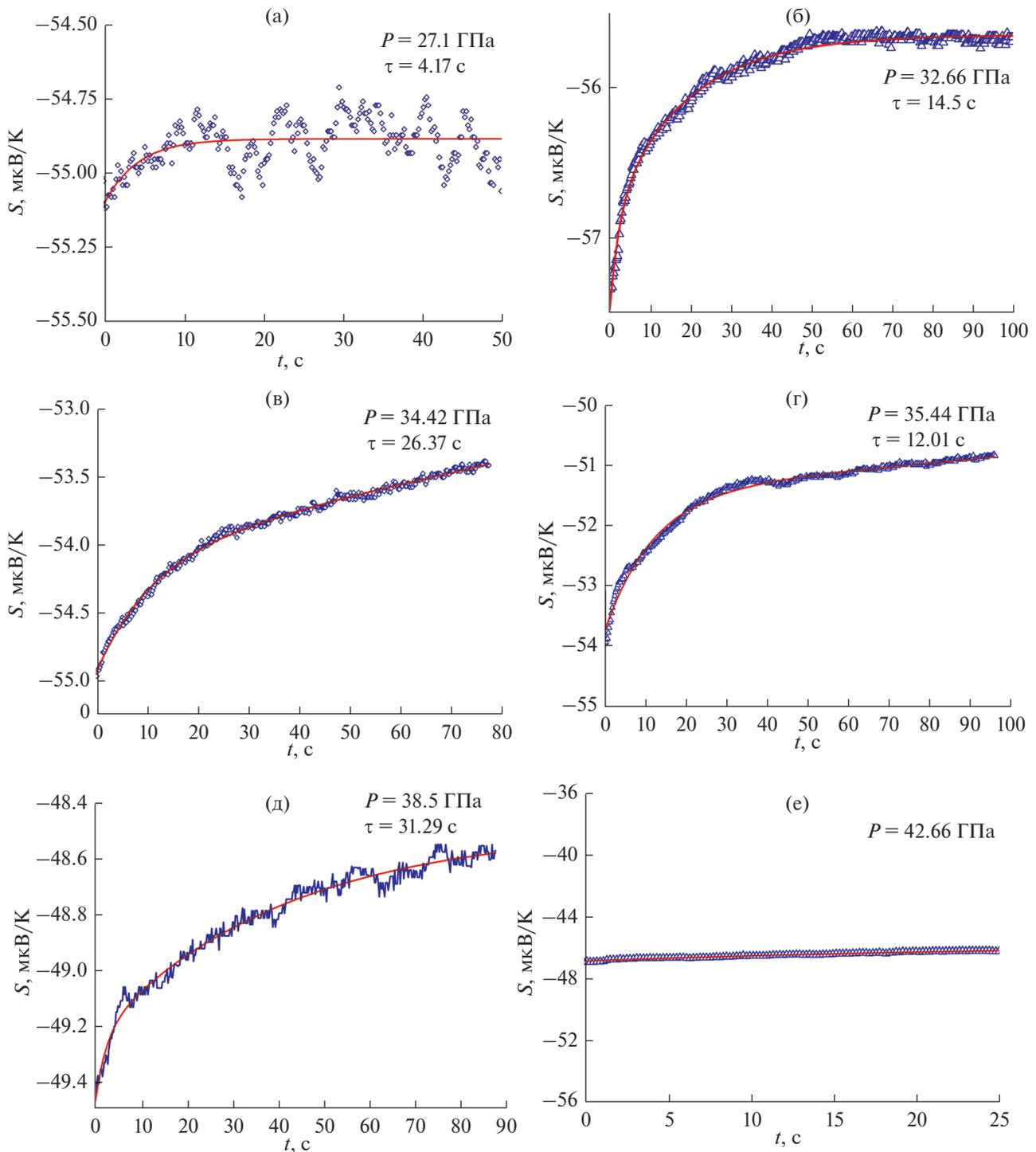


Рис. 5. Зависимости коэффициента Зеебека от времени выдерживания под различным давлением композита $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 30$ моль. % MnAs .

сопротивления от времени $R(t) = A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$, соответствует релаксационным процессам, связанным с изменением ширины запрещенной зоны и концентрации носителей, которые вызваны изменением расстояния между

атомами при увеличении давления. Большое время связано с процессами релаксации кристаллической решетки. Это предположение подтверждается следующим. Изменение термоэдс (наиболее чувствительного к преобразованиям электрон-

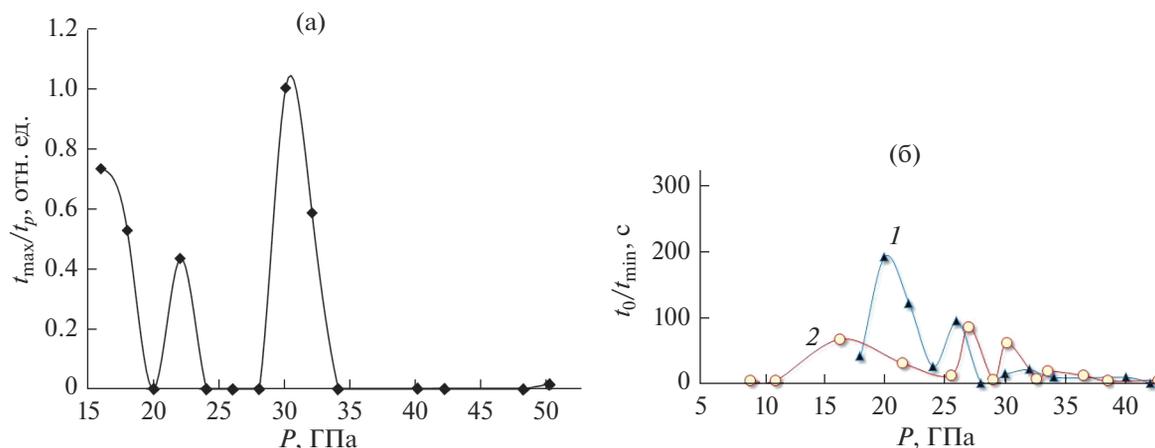


Рис. 6. Барическая зависимость для композита Cd₃As₂ + 44.7 моль. % MnAs: а – относительного времени релаксации электросопротивления t_{\max}/t_p , где $t_{\max} = \max\{t_1, t_2\}$ оценено из аппроксимации временной зависимости электросопротивления $R(t) = A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$ при каждом фиксированном давлении и t_p – наибольшее из экспериментально оцененных t_{\max} при 31 ГПа; б – времени релаксации электросопротивления $t_{\min} = \min\{t_1, t_2\}$, оцененного по временной зависимости электросопротивления $R(t) = A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$ (1), и времени релаксации термоэдс t_0 , оцененного по временной зависимости термоэдс $S(t) = A \exp(-t/t_0)$ (2).

ной структуры параметра) со временем при выдерживании образца под определенным давлением характеризуется единственным временем релаксации при давлениях выше 23 ГПа, которое близко, а при давлениях 33 ГПа и выше практически совпадает (5–8 с) с наименьшим t_{\min} из двух времен, оцениваемых из аппроксимации кривой релаксации для электросопротивления (рис. 6б). Для Cd₃As₂ + 44.7 моль. % MnAs, как уже упоминалось, характерен электронный тип носителей заряда, и релаксация удельного электросопротивления при высоком давлении связана с такими механизмами переноса заряда, как туннелирование электронов между ферромагнитными гранулами через полупроводниковый барьер и, возможно, прыжковая проводимость через локализованные состояния.

Изученные барические зависимости электросопротивления позволили установить особенности на кривых $R(P)$ (такие как резкое уменьшение электросопротивления на порядок при росте давления с выходом R практически на плато) либо в тех же интервалах давлений, либо вблизи интервалов, где наблюдали особенности поведения $S(P)$ [6, 16].

Таким образом, обобщая результаты исследования для всех изученных композитов Cd₃As₂ + n моль. % MnAs, можно сделать вывод, что в интервале 28–35 ГПа наблюдаются особенности на зависимостях термоэдс от давления, а в области давлений 30–33 ГПа в композитах – значительное увеличение времен релаксации электросопротивления и в ряде композитов времени релаксации

термоэдс, связанное с возможным структурным или электронным фазовым переходом.

ВЫВОДЫ

Для всех изученных композитов Cd₃As₂ + n моль. % MnAs в интервале 28–35 ГПа наблюдали особенности поведения коэффициента Зеебека в зависимости от давления. Результаты исследования релаксационных процессов при давлениях до 50 ГПа показали, что в интервале 32–42 ГПа в композитах Cd₃As₂ + n моль. % MnAs наблюдается увеличение времен релаксации термоэдс и электросопротивления, связанное с возможным структурным или электронным фазовым переходом.

Принимая во внимание, что до 50 ГПа моноклинная кристаллическая фаза Cd₃As₂ устойчива [17] и учитывая также тот факт, что расстояние между ферромагнитными наногранулами MnAs, между которыми туннелируют электроны в композите, уменьшается при увеличении давления, можно предположить, что особенности барических зависимостей электросопротивления, времен релаксации и термоэдс в интервале давлений 30–35 ГПа прежде всего обусловлены превращениями именно в электронной подсистеме исследуемых материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание ИОНХ им. Курнакова РАН фундаментальные исследования, тема №0088-2014-0003).

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Риль А.И., Кочура А.В., Маренкин С.Ф. и др. // Изв. Юго-зап. гос. ун-та. Сер. Техника и технологии. 2017. Т. 7. № 2(23). С. 120.
2. Сайпулаева Л.А., Гаджиалиев М.М., Алибеков А.Г., Мельникова Н.В., Захвалинский В.С., Риль А.И., Моллаев А.Ю. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 927.
3. Сайпулаева Л.А., Абдулвагидов Ш.Б., Гаджиалиев М.М. и др. // Физика и техника высоких давлений. 2019. Т. 29. № 4. С. 1.
4. Сайпулаева Л.А., Гаджиалиев М.М., Алибеков А.Г. и др. // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 6. С. 834.
5. Сайпулаева Л.А., Гаджиалиев М.М., Пирмагомедов З.Ш. и др. // Журн. техн. физики. 2020. Т. 90. № 7. С.1128.
6. Сайпулаева Л.А., Мельникова Н.В., Бабушкин А.Н. и др. // Физика и техника высоких давлений. 2020. Т. 30. № 3. С. 63.
7. Vereshchagin L.F., Yakovlev E.N., Vinogradov B.V. et al. // High Temp.–High Press. 1974. V. 6. P. 499.
8. Babushkin A.N., Pilipenko G.I., Gavrilov F.F. // J. Phys.: Condens. Matter 1993. V. 5. P. 8659.
9. Babushkin A.N. // High Press. Res. 1992. V. 6. P. 349.
10. Бабушкин А.Н. Электропроводность и термоэдс галогенидов щелочных металлов и других материалов при давлениях 20–50 ГПа: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.10. Екатеринбург: Урал. политех. ин-т им. С.М. Кирова, 1992. 316 с.
11. Мельникова Н.В., Тебеньков А.В., Суханова Г.В. и др. // ФТТ. 2018. Т. 60. Вып. 3. С. 490.
12. Маренкин С.Ф., Трухан В.М., Федорченко И.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 4. С. 511.
13. Cai-Zhen L., Jin-Guang L., Li-Xian W. et al. // ACS Nano. 2016. V. 10. P. 6020.
14. Galletti L., Schumann T., Shoron O.F. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 115132.
15. Mosca A.C., Pulci O., Bechstedt F. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 45500.
16. Отаев А.А., Мельникова Н.В., Тебеньков А.В. и др. // Физическое образование в вузах. 2019. Т. 25. С. 146.
17. He L., Jia Y., Zhang S. et al. // Quantum Mater. 2016. V. 1. P. 16014.
<https://doi.org/10.1038/npjquantmats.2016>

Thermoelectric Properties of $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol } \% \text{ MnAs}$ ($n = 10, 20, 30, 44.7$) at High Pressures

L. A. Saypulaeva^{1,*}, A. G. Alibekov¹, N. V. Melnikova², G. V. Sukhanova², A. V. Tebenkov², A. N. Babushkin², M. M. Gadzhialiev¹, V. S. Zakhvalinskii³, A. I. Ril⁴, S. F. Marenkin⁴

¹Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center RAS, Makhachkala, 367015 Russia

²Ural Federal University, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Yekaterinburg, 620000 Russia

³Belgorod National Research University, Belgorod, 308015 Russia

⁴Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: luizasa11@mail.ru

The results of studies of the thermoelectric power of composites $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol } \% \text{ MnAs}$ ($n = 10, 20, 30, 44.7$) at high pressures up to 50 GPa are presented. In the pressure range $P = 28\text{--}35$ GPa ($n = 10, 20$), at $20\text{--}35$ GPa ($n = 30$), and in the range $30\text{--}35$ GPa ($n = 44.7$), all the materials studied exhibit specific features in the behavior of the thermoelectric power $S(P)$ (extrema, inflection points on curves or hysteresis). At a pressure exceeding 40 GPa, the thermoelectric power changes weakly or practically does not change both with an increase and with a subsequent decrease in pressure.

Keywords: thermoelectric power, electrical resistance, clusters, high pressures, composites, Seebeck coefficient, relaxation time.