

УДК 537.622.4539.89541.123:546.21'831'832

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА СОСТАВА 80 МОЛ. % α' - $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ И 20 МОЛ. % MnAs

© 2022 г. Л. А. Сайпулаева¹, А. И. Риль², *, А. М. Алиев¹,
А. М. Гаджиев³, М. Х. Аль-Онаизан⁴, С. Ф. Маренкин², **

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ Российской академии наук,
ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, Республика Дагестан, 367003 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

³Дагестанский государственный университет, ул. Магомеда Гаджиева,
43-а, Махачкала, Республика Дагестан, 367000 Россия

⁴Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Ленинский пр., 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ril_alexey@mail.ru

**e-mail: marenkin@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.05.2022 г.

После доработки 08.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

Синтезирован и охарактеризован методами РФА, ДТА и изучением микроструктуры композит, состоящий из 80 мол. % α' - $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ и 20 мол. % MnAs . Установлено, что композит является мягким ферромагнетиком с температурой Кюри 328 К, в интервале температур 4–300 К для него характерен металлический тип проводимости. Композит обладал высоким положительным магнетосопротивлением, достигавшим 600% в магнитном поле 8 Тл. Природа магнетосопротивления определяется воздействием силы Лоренца, которая подавляла влияние спин-магнитных моментов ферромагнетика MnAs . Линейный характер температурных и магнитных зависимостей сопротивления представляет практический интерес для использования композита как материала сенсоров температур и магнитного поля.

Ключевые слова: арсенид кадмия, дираковский топологический полуметалл, арсенид марганца, электросопротивление, намагниченность, магнитная восприимчивость

DOI: 10.31857/S0002337X22120119

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к композитам системы Cd_3As_2 – MnAs во многом обусловлен уникальными свойствами входящих в их состав компонентов. В ранних исследованиях арсенида кадмия отмечалось, что он является узкозонным полупроводником с аномально высокой подвижностью носителей заряда [1–9]. Для Cd_3As_2 характерны полиморфные превращения $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha'' \rightarrow \beta$ - Cd_3As_2 [10–12]. Расчеты и анализ зонных структур α - Cd_3As_2 и α'' - Cd_3As_2 [13–17] показали, что эти фазы могут рассматриваться как топологические дираковские 3D-полуметаллы, аналоги 2D-графена, с возможными эффектами значительного магнетосопротивления и сверхпроводимости. Экспериментальные исследования, выполненные на объемных [18–20] и пленочных [21–23] образцах, подтвердили эти предположения.

MnAs относится к металлам с дырочным типом проводимости и является мягким ферромагнетиком с температурой Кюри выше комнатой [24–26]. Арсенид марганца рассматривается как перспективный материал в энергоэффективном и безопасном для окружающей среды методе охлаждения с помощью магнетокалорического эффекта [26–28].

При исследовании композитов, состоящих из ферромагнетика (в данном случае MnAs) и высокопроводящей матрицы ($\text{Ca}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$) представлялось важным оценить химическую совместимость этих фаз и возможность использования в качестве материалов спинтроники [29–31]. В качестве объекта исследования выбран композит состава 80 мол. % α'' - $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. % MnAs .



Рис. 1. Внешний вид слитка состава 80 мол. % $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. % MnAs .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили вакуумно-ампульным методом из высокочистых элементов тройной системы Cd_3As_2 – MnAs – CdAs_2 [32]. Анализ результатов по растворимости марганца в Cd_3As_2 [7] показал, что состав синтезированных образцов должен быть $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$, поэтому при синтезе, чтобы не отклониться от квазибинарности разреза Cd_3As_2 – MnAs , вводился соответствующий избыток марганца. Образцы представляли собой плотные слитки массой ~20 г с малым количеством пор и трещин. Внешний вид синтезированного образца представлен на рис. 1.

Образцы исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), дифференциального термического анализа (ДТА), микроструктурного анализа (оптический микроскоп EPIQUANT). РФА проводили на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE (CuK_α -излучение, $\lambda = 0.1540$ нм). Для расшифровки рентгенограмм использовали базу данных ICDD PDF-2 и программную среду Diffrac.Suite EVA. ДТА проводили на установке, от-

калиброванной по температурам плавления реперов (Sn, Zn, Ge, NaCl), с компьютерным управлением. Точность определения тепловых эффектов составляла $\pm 2^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование намагниченности и магнитной восприимчивости проводили с помощью СКВИД-магнетометра (Magnetic Property Measurement System-XL-7 EC) с чувствительностью при измерениях магнитного момента 1×10^{-8} Гс см^3 в области температур 4–350 К в режимах охлаждения в магнитном поле 100 Э (FC) и без магнитного поля (ZFC).

Полевые и температурные зависимости электросопротивления измеряли стандартным четырехзондовым методом в интервале температур 4–300 К в магнитных полях до 8 Тл на образцах электронного типа проводимости с концентрацией носителей заряда 1.7×10^{19} см^{-3} , подвижностью 4.9×10^3 $\text{см}^2/(\text{В с})$ и удельным сопротивлением 7.7×10^{-5} Ом см.

На рис. 2 представлены дифрактограммы $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ и MnAs , взятых в качестве эталонов, а также дифрактограмма синтезированного образца, которая содержит рефлексы двух фаз: α "- Cd_3As_2 (пр. гр. $P4_2/nmc$ (03-065-2857 ICDD PDF-2)) и MnAs (пр. гр. $P6_3/mmc$ (00-028-0644 ICDD PDF-2)). Следует отметить, что наличие фазы α "- Cd_3As_2 в композите подтверждает наши данные о ее стабилизации при введении марганца [7].

На рис. 3 приведены ДТА-кривые нагревания и охлаждения композита. На кривой нагревания видны 3 эффекта, относящиеся к полиморфному превращению $\alpha \rightarrow \beta$ - Cd_3As_2 при 560°C , к плавлению эвтектики при 593°C и ликвидусу при 710°C . На кривой охлаждения при кристаллизации наблюдается значительное переохлаждение, что типично для соединений, содержащих мышьяк.

Микроструктура образца состоит из двух фаз (рис. 4): светлая идентифицируется как MnAs , более темная – как α "- $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$.

На рис. 5 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости χ . Видно, что при $T \sim 310$ К наблюдается резкое падение магнитной восприимчивости, что объясняется началом перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Температура Кюри T_C , оцененная по точке перегиба кривой $\chi(T)$ ($\partial^2\chi/\partial T^2 = 0$), составляет 328 К и согласуется с данными для арсенида марганца в композитах [9, 26–28].

На рис. 6 приведена зависимость магнитного момента от напряженности внешнего магнитного поля. Композит состава 80 мол. % α "- $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. % MnAs относится к мягким ферромагнетикам с величиной $H_s \sim 5000$ Э и $H_c \sim 10$ Э. На кри-

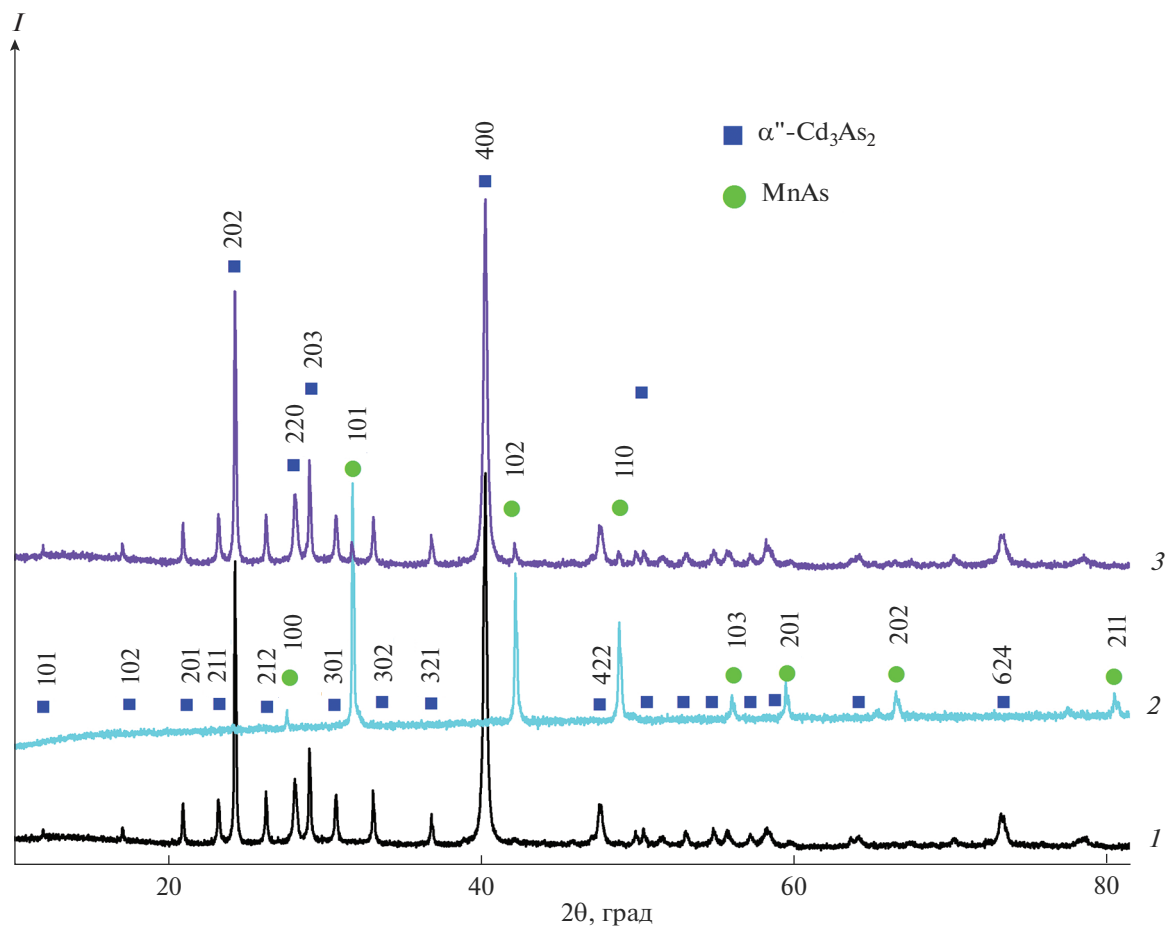


Рис. 2. Дифрактограммы $Cd_{2.76}Mn_{0.24}As_2$ (1), MnAs (2), композита 80 мол. % $Cd_{2.76}Mn_{0.24}As_2$ –20 мол. % MnAs (3).

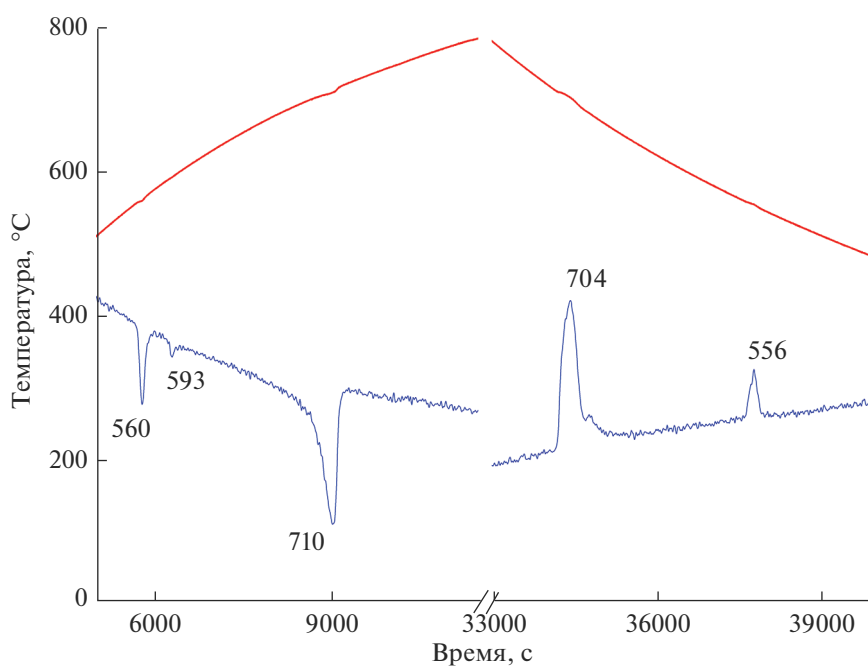


Рис. 3. ДТА-кривая образца состава 80 мол. % $Cd_{2.76}Mn_{0.24}As_2$ –20 мол. % MnAs.

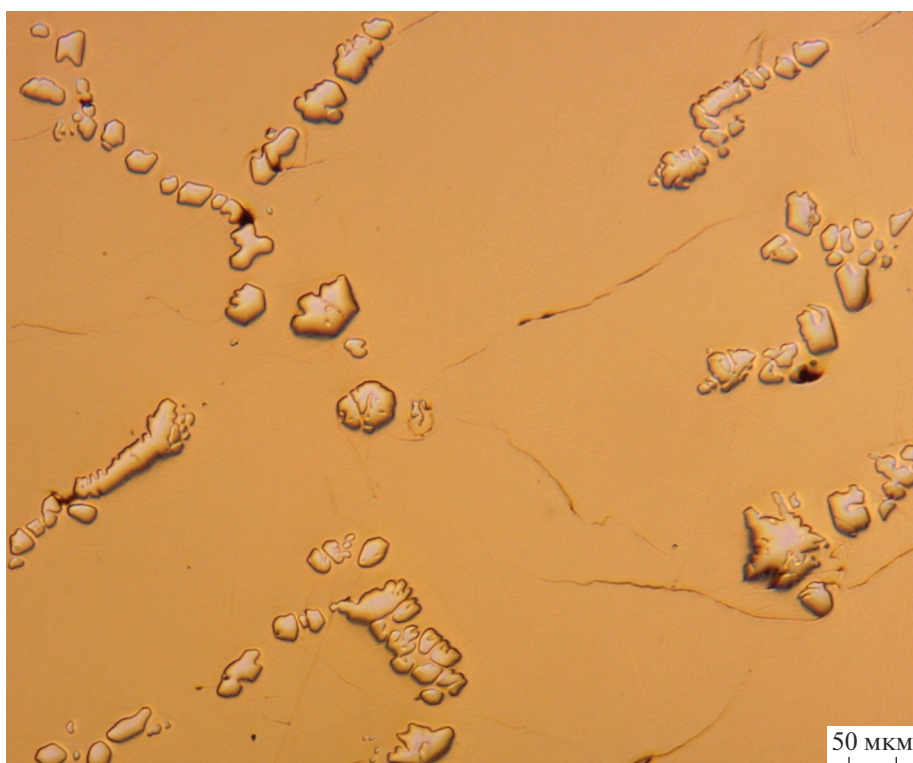


Рис. 4. Микроструктура образца состава 80 мол. % $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. % MnAs .

вой ZFC (рис. 5) в диапазоне 280–50 К наблюдалась особенность: снижение величины магнитной восприимчивости и намагниченности на ~3.3%, преимущественно с 240 К. Такой вид ZFC характерен для эффекта фрустрации при переходе ферромагнетика в состояние спинового стекла.

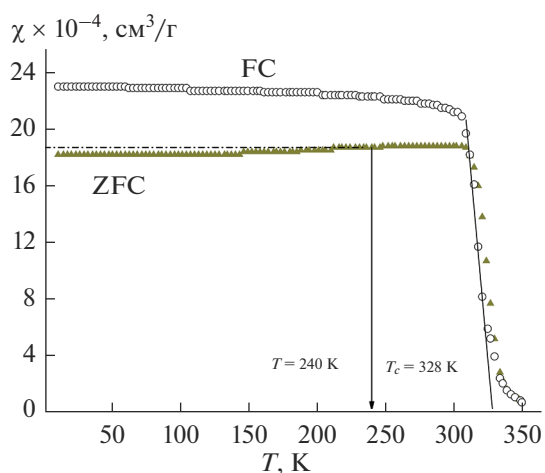


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости композита 80 мол. % $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. % MnAs , охлажденного в магнитном поле 100 Э (FC) и без магнитного поля (ZFC).

На рис. 7 представлены температурные зависимости электросопротивления композита 80 мол. % α'' - $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. % MnAs в интервалах температур 4–300 К и магнитных полей 0–8 Тл. Измерения проводили при взаимно перпендикулярных направлениях векторов элек-

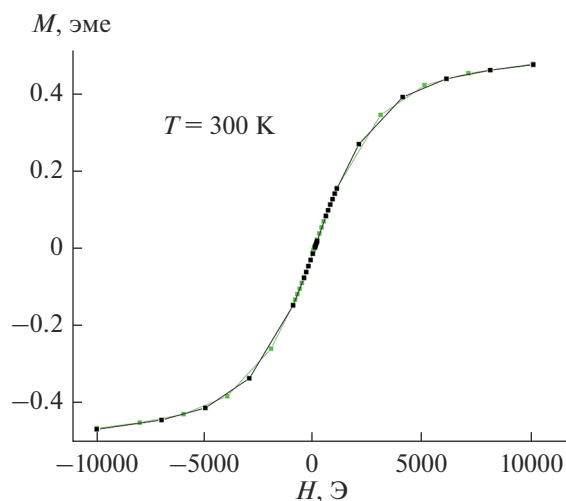


Рис. 6. Зависимость магнитного момента от внешнего поля для композита 80 мол. % $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. % MnAs .

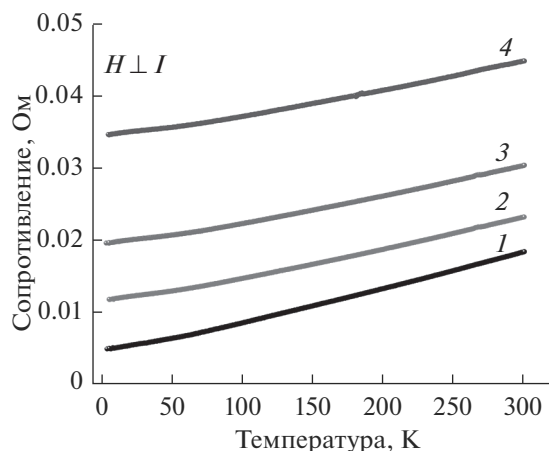


Рис. 7. Температурные зависимости сопротивления композита 80 мол. % α' - $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. % MnAs в магнитных полях 0 (1), 2 (2), 4 (3), 8 Тл (4).

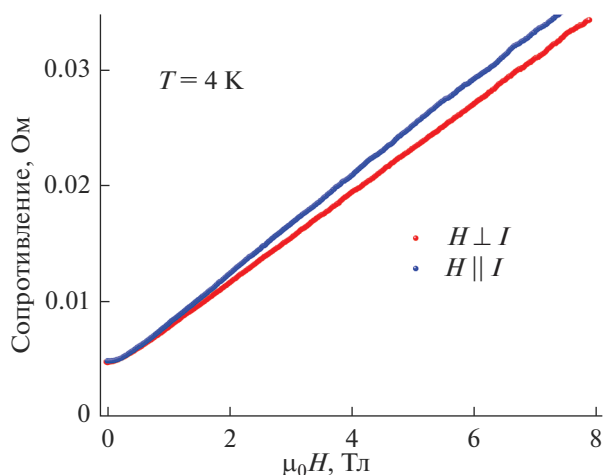


Рис. 8. Магнетопольные зависимости сопротивления композита 80 мол. % α' - $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. % MnAs при $T = 4$ К и различном положении относительно внешнего поля.

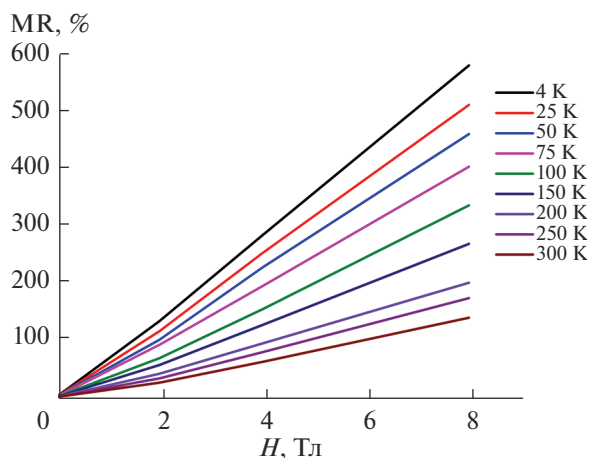


Рис. 9. Зависимости поперечного магнетосопротивления от поля для композита 80 мол. % α' - $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. % MnAs при 4–300 К.

трического и магнитного полей. С ростом температуры и величины магнитного поля наблюдается линейное увеличение сопротивления. Это свидетельствует о металлическом характере проводимости и о значительном положительном магнетосопротивлении композита.

На рис. 8 представлены магнетопольные зависимости сопротивления при 4 К. Зависимость от направления полей указывает на наличие анизотропного магниторезистивного эффекта, характерного для ферромагнетиков. Эффект подавляется воздействием силы Лоренца, приводящей к появлению положительного магнетосопротивления. Это подтверждают магнетопольные зависимости, измеренные в диапазонах магнитных полей 0–8 Тл и температур 4–300 К, при перпендикулярной направленности векторов магнитного и электрического полей (рис. 9). Линейный характер изменения сопротивления от температуры и от магнитного поля выгодно отличает композит от фазы Cd_3As_2 , для которой также характерен значительный магниторезистивный эффект, однако при этом отсутствует линейный характер зависимости от температуры и магнитного поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ температурных зависимостей электро- и магнетосопротивления позволил установить, что в композите наблюдаются металлический характер проводимости и положительное магнетосопротивление, что свидетельствует о преимущественном влиянии дираковского топологического полуметалла на проводимость композита. Вместе с тем наличие анизотропного магниторезистивного эффекта свидетельствует о влиянии спин-магнитных моментов ферромагнетика MnAs на характер проводимости композита. При температуре 240 К в слабых магнитных полях в композите наблюдается состояние, аналогичное спиновому стеклу.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner W.J., Fischler A.S., Reese W.E. Physical Properties of Several II-V Semiconductors // Phys. Rev. 1961. V. 121. P. 759–767. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.121.759>
2. Steigmann G.A., Goodyear J. The Crystal Structure of Cd_3As_2 // Acta Crystallogr., Sect B. 1968. V. 24. P. 1062–1067. <https://doi.org/10.1107/S0567740868003705>
3. Pietraszko A., Lukaszewicz K. Thermal Expansion and Phase Transitions of Cd_3As_2 and Zn_3As_2 // Phys. Status Solidi. 1973. V. 18. P. 723–730. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210180234>

4. *Arushanov E.K.* Crystal Growth and Characterization of Pb_3V_2 Compounds // *Prog. Cryst. Growth Charact.* 1981. V. 3. P. 211–255.
[https://doi.org/10.1016/0146-3535\(80\)90020-9](https://doi.org/10.1016/0146-3535(80)90020-9)
5. *Arushanov E.K.* Pb_3V_2 Compounds and Alloys // *Prog. Cryst. Growth Charact.* 1992. V. 5. P. 131–201.
[https://doi.org/10.1016/0960-8974\(92\)90030-T](https://doi.org/10.1016/0960-8974(92)90030-T)
6. *Изотов А.Д., Саньгин В.П.* Возможный механизм полиморфного превращения в Cd_3As_2 // *Изв. АН. СССР. Неорганич. материалы.* 1982. Т. 18. № 4. С. 680–681.
7. *Ril' A.I., Marenkin S.F., Volkov V.V., Oveshnikov L.N., Kozlov V.V.* Formation of the α -phase and Study of the Solubility of Mn in Cd_3As_2 // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 892. P. 162082.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021>
8. *Liang T., Gibson Q., Ali M. N., Liu M., Cava R.J., Ong N.P.* Ultrahigh Mobility and Giant Magnetoresistance in the Dirac Semimetal Cd_3As_2 // *Nat. Mater.* 2015. V. 14. № 3. P. 280–284.
<https://doi.org/10.1038/nmat4143>
9. *Ril A.I., Marenkin S.F.* Cadmium Arsenides: Structure, Synthesis of Bulk and Film Crystals, Magnetic and Electrical Properties (Review) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 14. P. 2005–2016.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621140059>
10. *Zdanowicz W., Kloc K., Burian A., Rzepa B., Zdanowicz E.* Preparation and Structure of $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{As}_2$ // *Cryst. Res. Technol.* 1983. V. 18. P. 25–27.
<https://doi.org/10.1002/crat.2170180128>
11. *Denissen C.J.M., Nishihara H., Gool J.C., W.J.M. de Jonge.* Magnetic Behavior of the Semimagnetic Semiconductor $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{As}_2$ // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. № 11. P. 7637.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.7637>
12. *Celinski Z., Burian A., Rzepa B., Zdanowicz W.* Preparation, Structure and Magnetic Properties of $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{As}_2$ Crystals // *Mater. Res. Bull.* 1987. V. 22. P. 419–426.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(87\)90061-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90061-4)
13. *Ali M.N., Gibson Q., Jeon S., Zhou B.B., Yazdani Ali, Cava R.J.* The Crystal and Electronic Structures of Cd_3As_2 , the Three Dimensional Electronic Analogue of Graphene // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. № 8. P. 4062–4067.
<https://doi.org/10.1021/ic403163d>
14. *Borisenko S., Gibson S.Q., Evtushinsky D., Zabolotnyy V., Büchner B., Cava R.J.* Experimental Realization of a Three-Dimensional Dirac Semimetal // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 113. P. 027603.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.027603>
15. *Liu Z.K., Jiang J., Zhou B., Wang Z.J., Zhang Y., Weng H.M., Prabhakaran D., Mo S.-K., Peng H., Dudin P., Kim T., Hoesch M., Fang Z., Dai X., Shen Z.X., Feng D.L., Hussain Z., Chen Y.L.* A Stable Three-Dimensional Topological Dirac Semimetal Cd_3As_2 // *Nat. Mater.* 2014. V. 13. P. 677–681.
<https://doi.org/10.1038/NMAT3990>
16. *Wang Z., Weng H., Wu Q., Dai X., Fang Z.* Three-Dimensional Dirac Semimetal and Quantum Transport in Cd_3As_2 // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. P. 125427.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.125427>
17. *Шелкачев Н.М., Яржемский В.Г.* Влияние кристаллической структуры и примесей 3d-элементов на электронное строение топологического материала Cd_3As_2 // *Неорганич. материалы.* 2018. Т. 54. № 11. С. 1157–1162.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X18110118>
18. *Li H., He H.T., Lu H.Z., Zhang H., Liu H., Ma R., Fan Z., Shen S.Q., Wang J.* Negative Magnetoresistance in Dirac Semimetal Cd_3As_2 // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 10301.
<https://doi.org/10.1038/ncomms10301>
19. *Feng J., Pang Y., Wu D., Wang Z., Weng H., Li J., Dai X., Fang Z., Shi Y., Lu L.* Large Linear Magnetoresistance in Dirac Semimetal Cd_3As_2 with Fermi Surfaces Close to the Dirac Points // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. P. 081306.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.081306>
20. *Aggarwal L., Gaurav A., Thakur G.S., Haque Z., Ganguli A.K., Sheet G.* Unconventional Superconductivity at Mesoscopic Point Contacts on the 3D Dirac Semimetal Cd_3As_2 // *Nat. Mater.* 2016. V. 15. № 1. P. 32–37.
<https://doi.org/10.1038/NMAT4455>
21. *Mekhiya A.B., Kazakov A.A., Oveshnikov L.N., Davydov A.B., Ril A.I., Marenkin S.F., Aronzon B.A.* Quantum Corrections and Magnetotransport in 3D Dirac Semimetal $\text{Cd}_{3-x}\text{Mn}_x\text{As}_2$ Films // *Semiconductors.* 2019. V. 53. № 11. P. 1439–1444.
<https://doi.org/10.1134/S1063782619110137>
22. *Li C.Z., Wang L.X., Liu H., Wang J., Liao Z.M., Yu D.P.* Giant Negative Magnetoresistance Induced by the Chiral Anomaly in Individual Cd_3As_2 Nanowires // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 10137.
<https://doi.org/10.1038/ncomms10137>
23. *Liu Y.W., Tiwari R., Narayan A., Jin Z., Yuan X., Zhang C., Chen F., Li L., Xia Z., Sanvito S., Zhou P., Xiu F.* Cr Doping Induced Negative Transverse Magnetoresistance in Cd_3As_2 Thin Films // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. P. 085303.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.085303>
24. *Nascimento F.C., Santos A.O., Campos A., Gamma S., Cardoso L.P.* Structural and Magnetic Study of the MnAs Magnetocaloric Compound // *Mater. Res.* 2006. V. 9. P. 111–114.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000100021>
25. *Marenkin S.F., Kochura A.V., Izotov A.D., Vasil'ev M.G.* Manganese Pnictides MnP, MnAs, and MnSb are Ferromagnetic Semimetals: Preparation, Structure, and Properties (a Survey) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 14. P. 1753–1763.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618140036>
26. *Govor G.A.* First-Order Phase Transition in Manganese Arsenide // *Phys. Solid State.* 2015. V. 57. P. 871–872.
<https://doi.org/10.1134/S1063783415050121>
27. *Маренкин С.Ф., Аронов А.Н., Федорченко И.В., Желудкевич А.Л., Хорошилов А.В., Козлов В.В., Васильев М.Г.* Калориметрические и магнитные измерения перехода в MnAs из ферромагнитного парамагнитное состояние // *Неорганич. материалы.* 2018. Т. 54. № 9. С. 913–917.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X18090087>
28. *Govor G.A., Mitsiuk V.I., Nikitin S.A., Pankratov N.Yu., Smarzhovskaya A.I.* Magnetostructural Phase Transitions and Magnetocaloric Effect in Mn(As,P) Compounds and Their Composites // *J. Alloys Compd.*

2019. V. 801. P. 428–437.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.345>
29. *Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Изотов А.Д., Васильев М.Г.* Физико-химический анализ систем полупроводник-ферромагнетик как основа синтеза магнитногранулированных структур спинтроники // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 920–926.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19090069>
30. *Пашкова О.Н., Изотов А.Д., Саныгин В.П., Ефимов Н.Н., Васильев М.Г.* Ферромагнетизм сплавов на основе антимонида индия, легированного Mn и Ni // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 941–945.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19090148>
31. *Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В., Ефимов Н.Н.* Магнитная диаграмма твердых растворов $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 9. С. 931–942.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20090018>
32. *Риль А.И., Федорченко И.В., Маренкин С.Ф., Кочура А.В., Кузько А.Е.* Фазовые равновесия в тройной системе $\text{CdAs}_2\text{–Cd}_3\text{As}_2\text{–MnAs}$ // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 977–987.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17070200>