

PACS: 61.82.Fk, 62.23.Pq, 62.50.P

Н.В. Мельникова², С.Ф. Маренкин⁴, Л.А. Сайпулаева¹,
А.В. Тебеньков², Г.В. Суханова², А.Г. Алибеков¹,
В.С. Захвалинский³, М.М. Гаджиалиев¹, А.Ю. Моллаев¹

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ
В КОМПОЗИТЕ $Cd_3As_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

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

²Уральский федеральный университет, Институт естественных наук
и математики, Екатеринбург, Россия

³Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, Россия

⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 24 апреля 2018 года

Изучено барическое поведение электрического сопротивления и термоэдс в композите $Cd_3As_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ в широком (до 50 GPa) интервале давлений при комнатной температуре и исследованы релаксационные эффекты, возникающие при формировании новых фаз.

Ключевые слова: композит, давление, термоэдс, электрическое сопротивление, фазовый переход

Введение

По результатам теоретических [1,2] и экспериментальных [3–5] исследований установлено, что Cd_3As_2 относится к особому классу топологических изоляторов – дираковским полуметаллам, в которых носители заряда – дираковские фермионы имеют нулевую эффективную массу и подчиняются релятивистским законам движения [6]. Такие материалы, позволяющие осуществлять управление сигналами на аттосекундном уровне [7], могут найти применения в наноэлектронике и спинтронике. В работе [2] представлены результаты измерений электросопротивления на композите $Cd_3As_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ при комнатной температуре при подъеме до 9 GPa и сбросе давления, где показано, что при $P \approx 4.4 \text{ GPa}$ в композите происходит структурный фазовый переход.

В настоящей работе проведены исследования релаксационных эффектов на композите $Cd_3As_2-44.7 \text{ mass\% MnAs}$ с целью установления влияния на его

фазовое состояние более высоких (до 50 GPa) давлений. Для этого изучено поведение наиболее чувствительных к фазовым превращениям параметров – электрического сопротивления и термоэдс в широком интервале давлений при комнатной температуре.

1. Методы измерения при квазигидростатических давлениях до 50 GPa

Измерения выполнены на композите $Cd_3As_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$, который состоит из гранул ферромагнитного MnAs, помещенных в полупроводниковую матрицу Cd_3As_2 .

Для создания квазигидростатических давлений использовали камеру высокого давления с алмазными наковальнями типа «закругленный конус–плоскость» (рис. 1) [8]. При изготовлении алмазных наковален синтетические алмазы 4 запрессовывают в обоймы из бериллиевой бронзы 3 и затем эту сборку подвергают механической обработке. Рабочие поверхности наковален отшлифованы. Электрические выводы от наковален (на рисунке не показаны) припаяны к обоймам. Обоймы с алмазными наковальнями помещены в стаканы из изолирующего материала (текстолит или фторопласт) 2, обеспечивающие электрическую изоляцию наковален от металлических частей камеры высокого давления. Центровку наковален относительно оси AA обеспечивают вкладыш 1 и цилиндр 5. Внутренняя поверхность цилиндра и внешние поверхности вкладышей пришлифованы друг к другу.

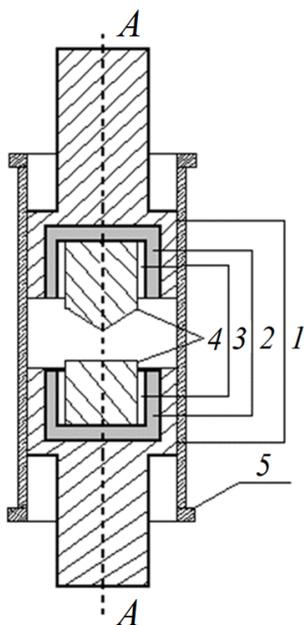


Рис. 1. Конструкция камеры высокого давления типа «закругленный конус–плоскость»: 1 – вкладыш, 2 – изолирующий материал (текстолит или фторопласт), 3 – обоймы из бронзы, 4 – синтетические алмазы, 5 – изолирующий цилиндр

Измерения барических зависимостей электросопротивления проводили на постоянном токе. Давления в области гигапаскалей создавали в камере высокого давления с наковальнями из искусственных алмазов типа «карбонадо», которые являются хорошими проводниками, что позволяет использовать их как токоподводящие контакты к образцу. Исследуемые образцы $Cd_3As_2 +$

+ 44.7 mass% MnAs имели толщину от 10 до 30 μm и диаметр около 0.2 mm. Градуировка камеры и технические детали подробно описаны в работах [8–10]. Используемая методика и аппаратура позволяли при определенных фиксированных значениях давления провести измерения зависимостей электросопротивления от времени приложения нагрузки с целью оценки роли релаксационных эффектов, обусловленных пластической деформацией материалов.

При измерении термоэдс для создания температурного градиента одну из наковален нагревали, температуру наковален в местах контактов измеряли двумя термопарами медь–константан. Абсолютную величину термоэдс S определяли, измеряя наведенную в образце разность потенциалов (измеренную термоэдс) через медные ветви термопар, по формуле

$$S = S_{\text{Cu}} + \frac{U_{12}}{T_1 - T_2},$$

где S_{Cu} – абсолютная термоэдс меди ($1.8 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$); U_{12} – измеренная термоэдс; T_1 и T_2 – температуры соответственно нагретого и холодного концов образца. Для оценки роли релаксационных эффектов, обусловленных пластической деформацией материалов, при фиксированных значениях давления измеряли зависимости термоэдс от времени.

Измерения термоэдс при каждом фиксированном давлении в исследуемой барической области (до 50 GPa) осуществляли по двум схемам: 1) при постепенном увеличении давления и 2) при циклировании по давлению. Опишем подробно эти схемы.

Схема 1. Измерения термоэдс и оценку коэффициента Зеебека проводили при постепенном повышении давления от ~ 4 GPa до максимального значения ~ 50 GPa через определенные барические интервалы. Перед тем, как осуществить измерение, образец выдерживали некоторое время при каждом значении увеличивающейся нагрузки. Аналогичным путем измерения проводили при последующем постепенном снижении давления до исходной величины.

Схема 2. Измерения термоэдс осуществляли при циклировании по давлению: по достижении определенного давления P_i и выдержке при нем в течение некоторого времени устанавливали термоэдс и оценивали коэффициент Зеебека $S_{\text{up}}(P_i)$. Сбрасывали давление до минимального значения и после небольшой выдержки проводили измерение термоэдс и оценку коэффициента Зеебека $S_{\text{down}}(P_i)$. Затем повышали давление до значения P_{i+1} , большего, чем на предыдущем шаге P_i , выдерживали некоторое время, измеряли термоэдс и оценивали $S_{\text{up}}(P_{i+1})$; сбрасывали давление до минимального значения, измеряли при нем термоэдс и оценивали коэффициент Зеебека $S_{\text{down}}(P_{i+1})$ и т.д. Измерения осуществляли при циклировании до давления ~ 50 GPa, получая в результате две зависимости: $S_{\text{up}}(P)$ и $S_{\text{down}}(P)$. Применение такой схемы измерений термоэдс позволяет точнее определять границы давлений возможного фазового перехода или существенных изменений в поведении оцениваемых параметров и оценивать обратимость этих изменений.

2. Результаты и их обсуждения

2.1. Электросопротивление $Cd_3As_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ при давлениях до 50 GPa

На рис. 2 приведена зависимость электросопротивления исследуемого композита, полученная в области давлений от 15 до 50 GPa. Как видно из рисунка, при увеличении давления от 15 до 24 GPa сопротивление резко падает. При давлении выше 24 GPa понижение сопротивления замедляется, и, начиная с $P \approx 33$ GPa, оно изменяется очень медленно.

Если предположить, что при атмосферном давлении электрические и магнитные свойства определяются в основном поведением нанокластеров MnAs (как в случае композита $Cd_3As_2 + 52.7 \text{ mass\% MnAs}$ [11]), то в условиях высоких давлений значительную роль могут играть также изменение расстояний между гранулами и возможные проявления особенностей структурных характеристик и свойств матрицы композита.

Проведенный анализ зависимости относительной величины времени релаксации электросопротивления t_r от давления позволил установить, что в интервале 30–33 GPa наблюдается существенное увеличение t_r . Это указывает на возможность реализации в данном интервале давлений структурного или электронного фазового перехода.

При оценке времен релаксации электросопротивления под давлением наблюдали следующую закономерность: при фиксированных значениях поступательно увеличивающегося давления зависимость электросопротивления от времени аппроксимируется двойной экспонентой $R(t) = A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2}$. Можно предположить, что меньшее время $t_{\min} = \min\{t_1, t_2\}$ соответствует релаксационным процессам, связанным с изменением концентрации носителей

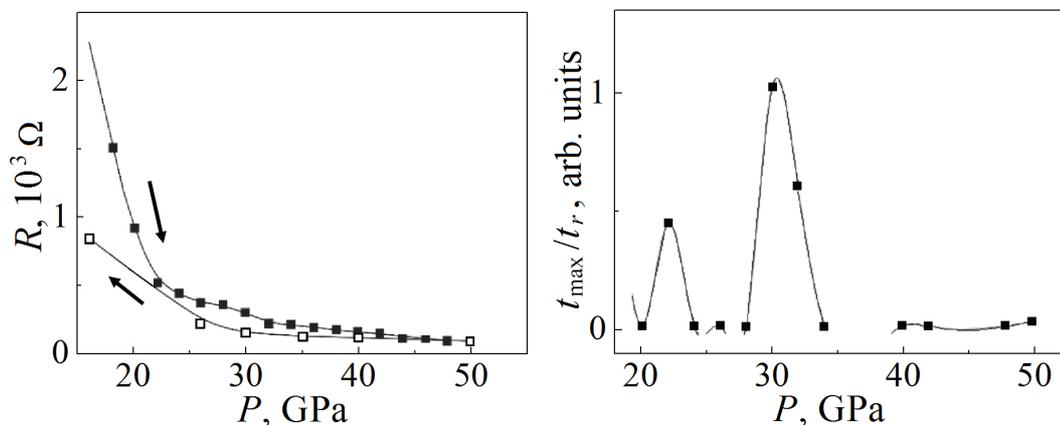


Рис. 2. Барические зависимости электросопротивления исследуемого образца композита: ■, □ – соответственно повышение и понижение давления

Рис. 3. Барические зависимости относительной величины времени релаксации электросопротивления t_{\max} . Здесь t_r – время релаксации при давлении 31 GPa

и ширины запрещенной зоны; большее время $t_{\max} = \max\{t_1, t_2\}$ характеризует процессы, обусловленные релаксацией кристаллической решетки. Это предположение обсудим в разделе 2.2 с учетом результатов изучения барических зависимостей термоэдс композита. Отметим, что наибольшие значения времени релаксации электросопротивления t_{\max} зафиксированы в области давлений 30–33 GPa (рис. 3), т.е. при давлениях, начиная с которых сопротивление практически перестает изменяться (см. рис. 2).

Таким образом, кроме обнаруженного авторами [2] структурного фазового перехода в композите при 4.4 GPa, в нем может происходить фазовый переход при давлениях 30–33 GPa, связанный с особенностями матрицы композита Cd_3As_2 – изменениями характеристик ее электронной подсистемы [12] вследствие изменения значений параметров кристаллической решетки и уменьшения объема элементарной ячейки при увеличении давления.

2.2. Термоэдс $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ при давлениях до 50 GPa

На рис. 4 представлены результаты двух измерений термоэдс S , следующих одно за другим, на одном и том же образце композита. При первом измерении (рис. 4,а) термоэдс во всей исследованной барической области при увеличении давления возрастает по модулю, и при достижении давления ~ 50 GPa величина ее становится больше примерно в 4–4.5 раза по сравнению с исходной. При последующем понижении давления соответствующая часть графика $S(P)$ лежит выше части графика, соответствующей росту давления, и по достижении минимальной величины давления величина S остается в два раза больше исходной.

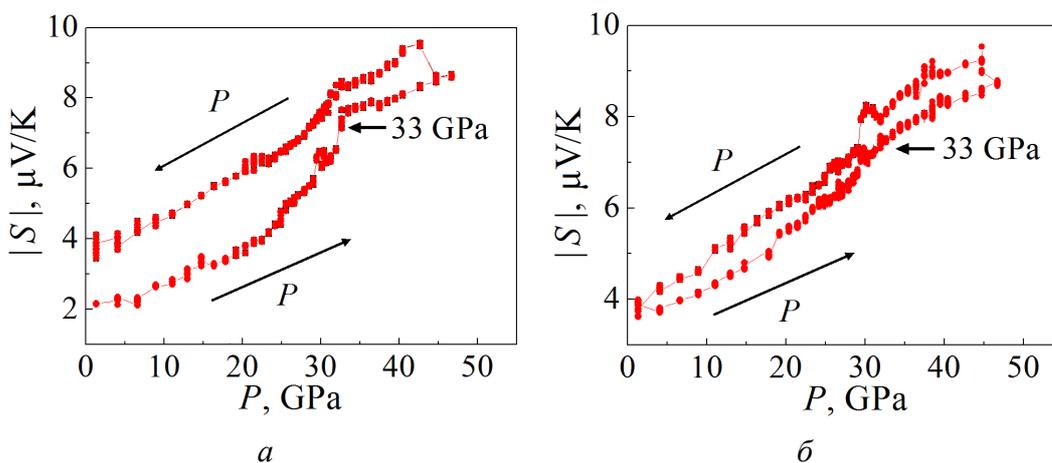


Рис. 4. Зависимости коэффициента Зеебека для композита $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$: а, б – соответственно 1-й и 2-й циклы измерений

При втором измерении (рис. 4,б) после увеличения и последующего снижения давления величина S возвращается к значению, соответствующему начальному давлению во втором измерении. Так же, как и в первом измерении, между графиками $S(P)$ наблюдается гистерезис, но уже менее выраженный.

На всех графиках в окрестности $P \approx 33$ GPa можно наблюдать особенно в виде точек перегиба. При исследовании электросопротивления в области указанных давлений были обнаружены заметные релаксационные эффекты. При оценке же времен релаксации термоэдс под давлением зависимости термоэдс от времени при фиксированном давлении лучше аппроксимируются экспонентой первого порядка $S(t) = Ae^{-t/t_0}$ с временем релаксации t_0 . Два времени, полученные при попытке аппроксимировать $S(t)$ двойной экспонентой, совпадают.

Высказанное в разделе 2.1 предположение о том, что оцененное из зависимости (1) время t_{\min} соответствует релаксационным процессам, связанным с изменением концентрации носителей и ширины запрещенной зоны, а время t_{\max} характеризует процессы, обусловленные релаксацией кристаллической решетки, подтверждается следующим фактом. Изменение термоэдс со временем (рис. 5) до давления 23 GPa характеризуется единственным временем релаксации t_0 . При давлениях выше 23 GPa t_0 и t_{\min} близки по величине, а при давлениях 33 GPa и выше их значения практически совпадают.

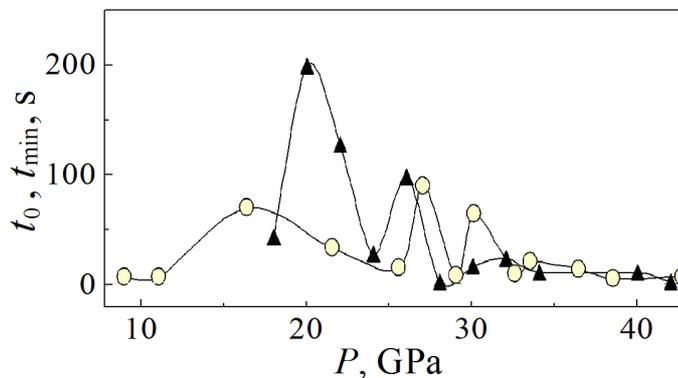


Рис. 5. Барические зависимости времени релаксации электросопротивления $t_{\min} = \min\{t_1, t_2\}$, оцененного из зависимости электросопротивления от времени $R(t) = A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2}$ (▲), и времени релаксации термоэдс t_0 , оцененного из зависимости термоэдс от времени $S(t) = Ae^{-t/t_0}$ (○)

Учитывая, что термоэдс – наиболее чувствительный параметр, характеризующий транспортные свойства материалов, оцененное из зависимостей $R(t)$ время t_{\min} действительно характеризует процессы, связанные с носителями заряда (по данным исследований термоэдс – это электроны). Большие же времена t_{\max} в районе 30–33 GPa (см. рис. 3) указывают на возможные существенно более длительные релаксационные процессы кристаллической решетки матрицы композита при этих давлениях. Электронный тип носителей, характерный для исследуемого материала, представляющего собой полупроводниковую матрицу (Cd_3As_2 – узкозонный полупроводник n -типа) с ферромагнитными гранулами, и релаксация удельного электросопротивления при высоком давлении обусловлены такими механизмами переноса за-

ряда, как туннелирование электронов между ферромагнитными гранулами через полупроводниковый барьер матрицы и, возможно, прыжковой проводимостью по локализованным состояниям. Отметим, что при давлениях ~ 33 GPa и выше (до ~ 45 GPa) времена релаксации t_0 и t_{\min} при одних и тех же значениях давления близки друг к другу и составляют примерно 5–8 с.

Оценка концентрации носителей заряда, которую можно осуществить для вырожденных полупроводников, полуметаллов и металлов из величины термоэдс [11], указывает на высокие ее значения (порядка 10^{21} – 10^{22} cm^{-3}), что характерно для узкозонных полупроводников – n -типа или полуметаллов. С увеличением давления концентрация носителей уменьшается, при этом в области от 22 до 32 GPa на графике зависимости относительной концентрации носителей заряда от давления, приведенном в работе [13], проявляются особенности в виде точек перегиба. При давлении ~ 47 GPa концентрация составляет $\sim 3.3 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} . Эти особенности, с учетом поведения релаксации электросопротивления и термоэдс в области давлений 30–33 GPa, интерпретированы нами как проявление второго барического фазового перехода в $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$.

Выводы

Проведенный анализ полученных результатов позволил установить, что в интервале 30–33 GPa в композите $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mass\% MnAs}$ наблюдается значительное увеличение времени релаксации электросопротивления и термоэдс, связанное с возможным структурным или электронным фазовым переходом. Учитывая, что особенности барического поведения времен релаксации, электросопротивления и термоэдс в первую очередь, как указывалось выше, обусловлены изменениями характеристик электронной подсистемы Cd_3As_2 , и принимая во внимание, что ее моноклинная кристаллическая структура при давлении до 50 GPa не изменяется [12], а также тот факт, что расстояние между ферромагнитными гранулами, между которыми могут туннелировать электроны в композите, при увеличении давления уменьшается, можно говорить о превращениях в интервале давлений 30–33 GPa как о наиболее вероятных, именно в электронной подсистеме.

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

1. Z. Wang, H. Weng, Q. Wu, X. Dai, Z. Fang, Phys. Rev. **B88**, 125427 (2013).
2. M.N. Ali, Q. Gibson, S. Jeon, B.B. Zhou, A. Yazdani, R.J. Cava, Inorganic Chemistry **53**, 4062 (2014).
3. S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, B. Buchner, R.J. Cava, Phys. Rev. Lett. **113**, 027603 (2014).
4. L.P. He, X.C. Hong, J.K. Dong, J. Pan, Z. Zhang, J. Zhang, S.Y. Li, Phys. Rev. Lett. **113**, 246402 (2014).

5. C.-Z. Li, L.-X. Wang, H. Liu, J. Wang, Z.-M. Liao, D.-P. Yu, Nature Communications **6**, 10137 (2015).
6. T.O. Wehling, A.M. Black-Schaffer, A.V. Balatsky, Advances in Physics **63**, 1 (2014).
7. J. Walowski, M. Munzenberg, J. Appl. Phys. **120**, 140901 (2016).
8. L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakun, High Temperatures–High Pressures **6**, 499 (1974).
9. A.N. Babushkin, High Press. Res. **6**, 349 (1992).
10. A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, F.F. Gavrilov, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 8659 (1993).
11. С.Ф. Маренкин, В.М. Трухан, И.В. Федорченко, С.В. Труханов, Т.В. Шелковая, ЖНХ **59**, 511 (2014).
12. Lanpo He, Yating Jia, Sijia Zhang, Xiaochen Hong, Changqing Jin, Shiyang Li, npj Quantum Materials **1**, 16014 (2016).
13. Н.В. Мельникова, А.В. Тебеньков, Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин, Л.А. Сайпулаева, В.С. Захвалинский, С.Ф. Габибов, А.Г. Алибеков, А.Ю. Моллаев, ФТТ **60**, 03,11 (2018).

*N.V. Melnikova, S.F. Marenkin, L.A. Saipulaeva,
A.V. Teben'kov, G.V. Sukhanova, A.G. Alibekov,
V.S. Zakhvalinsky, M.M. Gadjaliev, A.Yu. Mollaev*

RELAXATION EFFECTS IN THE Cd₃As₂ + 44.7 mass% MnAs COMPOSITE UNDER HIGH PRESSURES

In the work, a baric behavior of the resistivity and thermal emf in the Cd₃As₂ + 44.7 mass% MnAs composite is studied in a wide pressure range (up to 5 GPa) at room temperatures. Relaxation effects associated with the formation of new phases are studied.

Keywords: high pressure, thermoelectric power, electrical resistance, phase transition

Fig. 1. Scheme of the high-pressure cell of «rounded cone-plane» type: 1 – bush, 2 – isolating stuff (textolite or teflon), 3 – bronze holders, 4 – synthetic diamonds, 5 – isolating barrel

Fig. 2. Pressure dependences of resistivity of the rested composite sample: ■, □ – pressure increase and decrease, respectively

Fig. 3. Baric dependences of the relative relaxation time of the electrical resistance t_{\max} . Here t_r is the relaxation time at 31 GPa

Fig. 4. Seebeck coefficient dependences for the Cd₃As₂ + 44.7 mass% MnAs composite: a , b – the 1st and 2nd cycles of measurement, respectively

Fig. 5. Pressure dependences of the resistivity relaxation time $t_{\min} = \min\{t_1, t_2\}$ estimated from the time dependence of resistivity $R(t) = A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2}$ (▲), and the thermal emf relaxation time t_0 estimated from the time dependences of thermal emf $S(t) = Ae^{-t/t_0}$ (○)