

УДК 537.311.322; 537.621.2

МАГНЕТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО n -CdAs₂ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

© 2025 г. Л. А. Сайпулаева¹, *, А. В. Тебеньков², Ш. Б. Абдулвагидов¹,
С. Ф. Маренкин³, Ю. Б. Нечушкин^{3, 4}

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

²Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики,
ул. Куйбышева, 48, Екатеринбург, 620000 Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

⁴Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский пр., 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: l.saypulaeva@gmail.com

Поступила в редакцию 18.10.2024 г.

После доработки 03.02.2025 г.

Принята к публикации 03.02.2025 г.

Электросопротивление и поперечное магнетосопротивление (МС) монокристалла n -CdAs₂ измерялись при давлении до 50 ГПа и комнатной температуре. С увеличением давления увеличивается отрицательное баросопротивление, возрастающее с магнитным полем и достигающее максимума в 8% при 1 Тл. Обнаружен резкий рост отрицательного МС в области давлений, предшествующих структурным изменениям. Измеренные свойства позволили впервые идентифицировать новый структурный фазовый переход I рода, наблюдающийся в окрестности 35 ГПа при компрессии и в области 20 ГПа при декомпрессии. Барический гистерезис шириной 15 ГПа свидетельствует о наличии метастабильной высокобарической фазы и сосуществовании низко- и высокобарической фаз в широком интервале давлений.

Ключевые слова: высокие давления, электросопротивление, отрицательное магнетосопротивление, отрицательное баросопротивление

DOI: 10.31857/S0002337X25030014, EDN: LAWNHC

ВВЕДЕНИЕ

Диарсенид кадмия — одно из наименее исследованных соединений группы $A^{II}B^V$, хотя он и был синтезирован более ста лет назад. Детальный обзор методов синтеза и физических свойств этого соединения дан в монографии [1]. Между кадмием и мышьяком возможно образование четырех соединений: Cd₃As₂, CdAs₂, CdAs, CdAs₄. Первые два образуются при обычных давлениях. Фаза CdAs существует при высоких давлениях [1]. Диарсенид кадмия кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пр. гр. $D_{4h}^{10} = I4_122$, которая представляет собой эллипсоид вращения, ориентированный вдоль оси C_4 .

Исследования энергетических параметров зонной структуры CdAs₂ выполнялись различными оптическими методами. В длинноволновой

области собственного поглощения наблюдались два поляризованных края [2], определяемых прямыми переходами для $E||c$ при энергии 1 эВ и $E||a$ при 1.04 эВ, причем интенсивность поглощения при параллельной поляризации больше, чем при перпендикулярной (E — вектор напряженности электрического поля волны, падающей на образец). Край фундаментального поглощения при 300 К интерпретируется как непрямой переход с энергиями 0.995 эВ ($E||c$) и 1.00 эВ ($E||a$) [3]. В запрещенной зоне нелегированного n -CdAs₂ имеются один мелкий донорный уровень с энергией $\epsilon_{1c} \leq 0.02$ эВ и два глубоких донорных уровня с $\epsilon_{2c} = 0.26$, $\epsilon_{3c} = 0.42$ эВ (индекс c означает, что энергия отсчитывается от дна зоны проводимости).

Результаты исследований кинетических свойств диарсенида кадмия под давлением, по-

лученные в основном в квазигидростатических условиях, противоречивы. В работе [4] исследованы поликристаллы $n\text{CdAs}_2$ ($n = 1.85 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Фазовые переходы фиксировались по барическим зависимостям сопротивления при $p \approx 5$ ГПа, а переход I–II был зафиксирован при $p \approx 6$ ГПа в работе [5]. Получение совершенных монокристаллов диарсенида кадмия позволило нам провести исследования кинетических свойств на более высоком качественном уровне. В работах [6–9] исследовано влияние всестороннего давления на электросопротивление и коэффициент Холла. Кинетика фазового превращения в однородном внешнем магнитном поле при условии, что не происходит релаксации внутренних напряжений, подробно изучалась в работе [9], где определены характеристические точки, параметры фазового перехода и динамика изменения фазового состава с давлением. Анализ зависимости удельного электросопротивления и коэффициента Холла от гидростатического давления при комнатной температуре указывает на наличие в CdAs_2 фазовых переходов при $p = 1.8$, 3 и 5.5 ГПа в случае ориентации поля в направлении [001] и $p = 3$ и 5.5 ГПа при ориентации поля в направлении [100]. Осталась невыясненной структура новой фазы высокого давления. Известно лишь, что она полностью обратима при снятии давления, поэтому были продолжены исследования при более высоких давлениях.

Наряду с электросопротивлением и величиной постоянной Холла, характеризующими тип и концентрацию носителей заряда, весьма информативным параметром представляется магнетосопротивление (МС), величина и знак которого определяются подвижностью участвующих в электропроводности носителей заряда. К настоящему времени эффект МС при высоком давлении в большинстве материалов не исследован.

Целью настоящей работы было исследование электросопротивления и МС при давлениях более 10 ГПа. Впервые обнаружено отрицательное МС (ОМС) в этой области, причем оно резко уменьшается с давлением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы $n\text{-CdAs}_2$ выращивались методом направленной кристаллизации по Бриджмену [10]. Поперечное МС полупроводниковых соединений CdAs_2 в магнитном поле до 1 Тл измеряли в камере высокого давления Верещагина–Яковлева из синтетических алмазов АСПК [11, 12], которая помещалась между полюсами панцирного магнита (рис. 1). Сопротивление оценивали по падению напряжения, контактами к образцу служили наковальни. Ве-

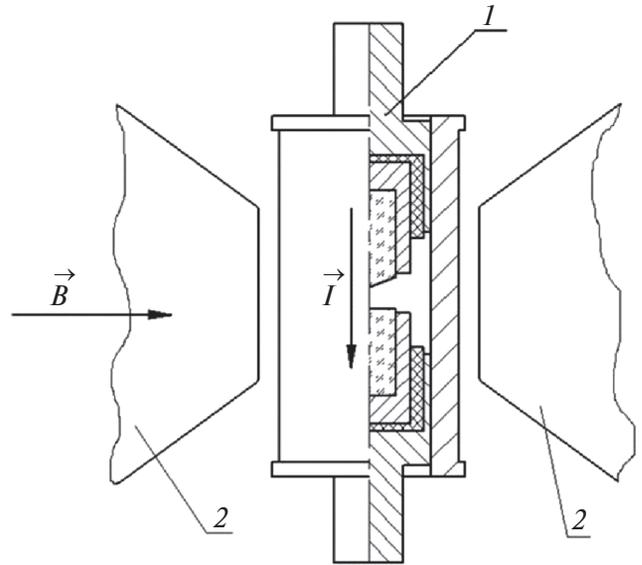


Рис. 1. Схема измерения МС: 1 — камера высокого давления, 2 — полюса магнита (стрелками указаны направления магнитного поля и тока через образец).

личина магниторезистивного эффекта определялась по следующей формуле:

$$MR = \frac{R - R_0}{R_0} \times 100\%,$$

где R_0 — электросопротивление без магнитного поля, R — сопротивление в магнитном поле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Барические зависимости сопротивления CdAs_2 без магнитного поля при двух этапах бароциклирования приведены на рис. 2. 1-й этап бароциклирования был проведен с целью дополнительного улучшения кристаллического совершенства образца. Как видно из рис. 2а, после 1-го цикла компрессии–декомпрессии сопротивление образца снизилось на порядок за счет аннигиляции кристаллических дефектов, в качестве которых, согласно работе [1], могут выступать дислокации (при 300 К плотность дислокаций в CdAs_2 составляет 500 см^{-2}). При давлении 30 ГПа CdAs_2 переходит в низкоомное состояние за счет минимизации кристаллических дефектов, по нашему мнению, прежде всего дислокаций. После снижения давления сопротивление образца не возвращается в исходное состояние, что связано с “бароотжигом” — необратимой аннигиляцией кристаллических дефектов под давлением.

На втором этапе бароциклирования (рис. 2б) концентрация дислокаций не изменяется, проявляются структурные фазовые переходы, обнаруженные нами при рентгеновских исследованиях

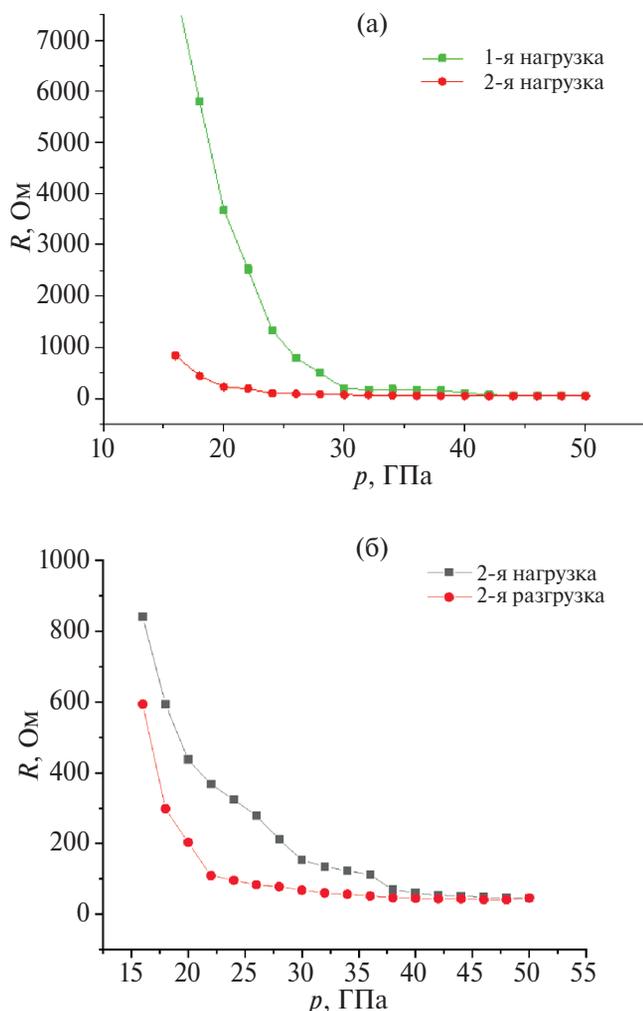


Рис. 2. Барические зависимости сопротивления.

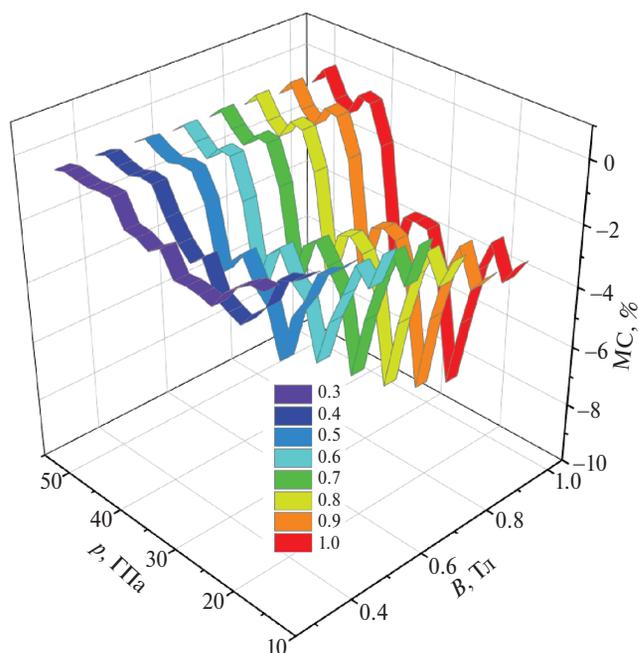
диарсенида кадмия [13]. Приложение давления также изменяет сопротивление на порядок по величине. В сравнении же с 1-м циклом изменения достигают двух порядков, что позволяет говорить об отрицательном баросопротивлении (ОБС). Во втором цикле компрессии–декомпрессии отчетливо проявляется гистерезис электросопротивления от 20 до 40 ГПа, то есть шириной 20 ГПа: при компрессии низкое сопротивление наступает при 37.5 ГПа, а выход из него происходит в процессе декомпрессии при 22.5 ГПа.

Обычно гистерезис характеризует структурный фазовый переход I рода. Однако ОБС может свидетельствовать о наличии фазового перехода II рода, вызванного изменением магнитного состояния кристалла из-за появления фазового перехода по Мотту. Такие процессы реализуются в цепочках –Cd–As– [3].

Первые результаты, касающиеся ОМС n -CdAs₂, были представлены в работе [14] и об-

суждались на основе модели Кавабаты [15], в которой рассматривалось взаимодействие электронного газа со случайно распределенными рассеивающими центрами. Следует отметить, что теория Кавабаты применима для случая сильно легированных полупроводников. В работе [16] экспериментальные данные, касающиеся эффекта ОМС n -CdAs₂, были проанализированы в соответствии с моделью Тойозавы [17], которая предполагает дополнительный процесс рассеяния носителей локализованными магнитными моментами примесей. Приложение внешнего магнитного поля вызывает упорядочение этих магнитных моментов и уменьшает эффект рассеяния, что, в свою очередь, снижает удельное сопротивление. Альтшулер [18] показал, что ОМС полупроводника в области прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка вблизи перехода металл–изолятор может быть связано с отрицательным значением сдвига порога подвижности в магнитном поле.

Экспериментальные результаты исследования МС CdAs₂ при высоких давления отсутствуют. Впервые нами исследована зависимость магниторезистивного эффекта монокристаллов CdAs₂ от давления при различных магнитных полях (рис. 3). Во всем диапазоне давлений МС отрицательно. Можно выделить две области наибольшего изменения электросопротивления в магнитном поле. В первой величина МС достигает 8% в магнитном поле 1 Тл, максимальное значение


 Рис. 3. Зависимости МС CdAs₂ от давления при различных магнитных полях при повторном приложении нарастающего давления.

достигается при $p = 26$ ГПа, а абсолютная величина растет с увеличением магнитного поля, экстремум незначительно смещается в область низких давлений. Во второй величина МС достигает 4% в магнитном поле 1 Тл в диапазоне давлений 34–40 ГПа. При 2-м цикле увеличения давления оба экстремума сохраняются, но видоизменяются. Первый экстремум, соответствующий давлению 26 ГПа, становится более широким, но сохраняет свое положение и не смещается в область более низких давлений; ОМС составило 9%. Второй экстремум локализовался, стал более широким и сместился в область более низких давлений — до 36 ГПа; ОМС выросло до 6%. Во всех экспериментах по измерению магнеторезистивного эффекта CdAs_2 положение первого экстремума не менялось при изменении давления, тенденцию к смещению в область низких давлений имел только второй минимум. Эти два минимума МС согласуются с исследованиями структурных фазовых переходов рентгеновскими методами [13], поэтому можно приписать эти изменения в МС структурным фазовым переходам, происходящим в тех же интервалах давления.

Механизм ОМС в арсенидах, к сожалению, до сих пор до конца не выяснен. Сопоставление ОМС с рентгеноструктурными данными позволяет сделать первые, хотя и качественные, выводы о механизме. Очевидно, что максимальное ОМС, наблюдающееся при 20 ГПа, связано с протяженным по давлению переходом из фазы 1 в фазу 2, причем эти фазы переходят одна в другую непрерывно, так что они в некотором интервале давлений образуют смешанное гетерогенное состояние, на неоднородностях которого (так называемой корреляционной длине в физике фазовых переходов) могут рассеиваться носители заряда. При давлении 32 ГПа, помимо пиков фазы 2, на рентгенограмме появляется новый пик высокой интенсивности, относящийся к фазе 3. При давлении 44.8 ГПа формирование фазы 3 завершается, поэтому можно утверждать, что в диапазоне 32–44.8 ГПа происходит превращение фазы 2 в фазу 3.

В экспериментах действительно наблюдается резкое уменьшение ОМС в областях давлений, предшествующих структурным изменениям в исследуемом образце. Однозначно определить природу описанного явления пока сложно. Знак МС, характер температурной, полевой, барической зависимостей определяются многими факторами: зонной структурой, механизмами спиновой и междолинной релаксации. С одной стороны, мы имеем в качестве объекта исследования сильно дефектную структуру с большим градиентом механических напряжений, вызванных сжатием на наковальнях. Магнитное поле приводит к увеличению подвижности дефек-

тов, особенно дислокаций. Соответственно, чем слабее связи в кристалле, тем больше дефектов может образовываться при сжатии, как итог, мы получаем увеличенный отклик в виде роста ОМС. С другой стороны, появление дислокаций в кристалле полупроводника — это инжекция носителей заряда, как основных, так и неосновных, и возникновение дополнительного донорного уровня в запрещенной зоне. Подобные инжектированные носители заряда могут обладать большей подвижностью по сравнению с основными, что приводит к увеличению ОМС [19].

В настоящее время известно несколько причин, приводящих к ОМС: рассеяние электронов на магнитных примесях, магнитные моменты которых упорядочиваются в магнитном поле [17]; разогрев носителей сильным электрическим полем, при котором их подвижность снижается, а эффект ОМС достигается благодаря охлаждению носителей в магнитном поле [19]; при низких температурах ОМС возникает также из-за интерференционных квантовых поправок к проводимости [18]. Эксперимент был проведен при комнатной температуре, поэтому эффекты, связанные со снижением рассеяния из-за упорядочения, охлаждением носителей заряда магнитным полем, а также квантовыми явлениями, можно исключить из рассмотрения. Поэтому актуален механизм спиновой поляризации носителей в $n\text{-CdAs}_2$ парамагнитными состояниями, возникающими в области различных дефектов кристаллической структуры: вакансий, междолинных и примесных атомов, плоскостей двойникования, дислокаций и т.д. Электрический ток через немагнитную среду, содержащую парамагнитные атомы или ферромагнитные частицы, может оказаться спин-поляризованным, если эти ферромагнитные включения упорядочивают направления своих магнитных моментов или намагнитченностей в магнитном поле. Спиновая поляризация тока наблюдалась в гетерогенном сплаве Cu-Co [20, 21], в гетеропереходе ферромагнетик–сверхпроводник $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{Nb}$ [21], в точечном контакте ферромагнетика и сверхпроводника [22]. Вполне ожидаемо, что парамагнитные центры, генерируемые в Cd_3As_2 под воздействием давления, могут создавать существенную спиновую поляризацию при большой длине свободного пробега носителей тока. Так как полученный $n\text{-CdAs}_2$ — достаточно чистое соединение, присутствие в нем существенной концентрации магнитно-активных примесных атомов, способных вызвать значительный ОМС-эффект, маловероятно. Остаются вакансии, плоскости двойникования и дислокации, присутствие которых в $n\text{-CdAs}_2$ достоверно установлено. Эти дефекты, искажая или разрывая связи между атомами, приводят к образованию возбужденных парамагнитных состояний,

то есть магнитоактивных ионов. Магнитное поле, ориентируя спины таких ионов, приводит к снижению спин-зависимого рассеяния на них, однако, как отмечено выше, этот механизм при комнатной температуре малоэффективен. Спиновая поляризация носителей тока магнитными моментами парамагнитных ионов, уже ориентированных магнитным полем, должна оказывать существенное влияние на ОМС в n -CdAs₂. Нами обнаружено, что этот эффект в глобулярной эвтектике Cd₃As₂(MnAs)_{0,447} дает значительный вклад в ОМС, которое однозначно связано со спиновой поляризацией. В n -CdAs₂ МС на порядок больше, чем в Cd₃As₂(MnAs)_{0,447}, то есть спин-поляризационные эффекты в n -CdAs₂ более выражены, чем в наноразмерном композите Cd₃As₂(MnAs)_{0,447} [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В n -CdAs₂ исследованы барические зависимости МС в поперечном магнитном поле. Во всем исследованном диапазоне давлений МС отрицательно. Барические исследования ОМС в n -CdAs₂ позволяют с большой долей вероятности полагать, что оно обусловлено увеличивающейся с ростом магнитного поля взаимно согласованной ориентацией магнитных моментов парамагнитных дефектов, что приводит к поляризации носителей тока и уменьшению их рассеяния при продвижении от одного парамагнитного центра к другому. В отличие от электрического поля, непосредственно изменяющего число носителей заряда, внешнее магнитное поле вызывает перестройку энергетического спектра, приводит к повышению подвижности дефектов, особенно дислокаций. Соответственно, чем слабее связи в кристалле, тем больше дефектов может образовываться при сжатии; при этом резкое увеличение ОМС с давлением в n -CdAs₂ связано с индуцированной магнитным полем спиновой поляризацией тока парамагнитными центрами на дефектах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маренкин С.Ф., Трухан В.М. Фосфиды, арсениды цинка и кадмия. Минск: Вараскин А.Н., 2010. 224 с.
2. Turner W.J., Fischler A.S., Reese W.E. Physical Properties of Several II–V Semiconductors // Phys. Rev. 1961. V. 121. № 3. P. 759–767.
3. Маренкин С.Ф., В.А. Морозова В.А., Кошелев О.Г. Структурные дефекты и параметры зонной структуры монокристаллов CdAs₂, ZnAs₂, Cd_{1-x}Zn_xAs₂, Zn_{1-x}Cd_xAs₂ // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 9. С. 1114–1120.
4. Okamoto H. The As-Zn (arsenic-zinc) system // J. Phase Equilib. 1992. V. 13. № 2. P. 155–161.
5. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, Физматлит, 1979. 464 с.
6. Моллаев А.Ю., Сайпулаева Л.А., Арсланов Р.К., Маренкин С.Ф. Влияние гидростатического сжатия на электрофизические свойства монокристаллического диарсенида кадмия // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 4. С. 405–408.
7. Mollaev A. Yu., Saypulaeva L.A., Arslanov R.K., Gabibov S.F., Marenkin S.F. Electrophysical Properties of ZnAs₂ and CdAs₂ at Hydrostatic Pressure up to 9 GPa // High Pressure Res J. 2002. V. 22. № 1. P. 181–184.
8. Моллаев А.Ю., Сайпулаева Л.А., Арсланов Р.К., Габиров С.Ф., Маренкин С.Ф., Вольфович А.Ю. Удельное электросопротивление и эффект Холла диарсенида цинка при гидростатическом давлении до 9 ГПа // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 3. С. 263–264.
9. Моллаев А.Ю., Сайпулаева Л.А., Алибеков А.Г., Маренкин С.Ф., Бабушкин А.Н. Фазовые превращения в полупроводниках A^{IV}B^V при высоком давлении // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. Вып. 6. С. 730–734.
10. Маренкин С.Ф., Раухман А.М., Маймасов А.Б., Попов В.А. Особенности выращивания монокристаллов CdAs₂ по методу Бриджмена // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1439–1447.
11. Vereschagin L.F., Yakovlev E.N., Vinogradov B.V., Stepanov G.N., Bibaev K. Kh., Alaeva T.J., Sakun V.P. Megabar Pressure Between Anvils // High Temp., High Pressures. 1974. V. 6. P. 99–505.
12. Babushkin A.N., Pilipenko G.I., Gavrilov F.F. The Electrical Conductivity and Thermal Electromotive Force of Lithium Hydride and Lithium Deuteride at 20–50 GPa // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 8659–8664.
13. Сайпулаева Л.А., Абдулвагидов Ш.Б., Тебеньков А.В., Маренкин С.Ф. Структурные фазовые превращения в n -CdAs₂, индуцированные давлением: рентгеновские и электрофизические свойства // Физика и техника высоких давлений. 2024. Т. 34. № 4. С. 62–73.
14. Żdanowicz E., Portal J.C., Wojciechowski W., Sokolowski V.A. Proc. 16th School on Physics of Semiconducting Compounds // Acta Phys. Pol. A. 1988. V. 73. P. 3

15. *Kawabata A.* Theory of Negative Magnetoresistance I. Application to Heavily Doped Semiconductors // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1980. V. 49. P. 628–637.
16. *Oubraham A., Biskupski G., Zdanowicz E.* Negative Magnetoresistance of n-type Compensated Cadmium Arsenide (CdAs₂) in the Temperature Range 1.1 K – 4.2 K // *Solid State Commun.* 1991. V. 77. № 5. P. 351–354.
17. *Toyozawa Y.* Theory of Localized Spins and Negative Magnetoresistance in the Metallic Impurity Conduction // *J. Phys. Jpn.* 1962. V. 17. № 6. P. 986–1004.
18. *Al'tshuler B.L., Aronov A.G., Khmel'nitskii D.E.* Negative Magnetoresistance in Semiconductors in the Hopping Conduction Region // *JETP Lett.* 1982. V. 36. № 5. P. 195–198.
19. *Зеегер К.* Физика полупроводников. М.: Мир, 1977. 615 с.
20. *Berkowitz A.E., Mitchell J.R., Carey M.J., Young A.P., Zhang S., Spada F.E., Parker F.T., Hutten A., Thomas G.* Giant Magnetoresistance in Heterogeneous Cu-Co alloys // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. P. 3745–3748.
21. *Fratila L., Maurin I., Dubourdieu C., Villégier J.C.* Spin-polarized Quasiparticles Injection in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ / SrTiO₃ / Nb heterostructure devices // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. № 12. 122505.
22. *Soulen R.J., Byers J.M., Osofsky M.S., Nadgorny B., Ambrose T., Cheng S.F., Broussard P.R., Tanaka C.T., Nowak J., Moodera J.S., Barry A., Coey J.M.* Measuring the Spin Polarization of a Metal with a Superconducting Point Contact // *Science.* 1998. V. 282. P. 85–88.
23. *Сайпулаева Л.А., Риль А.И., Маренкин С.Ф., Абдулвагидов Ш.Б., Залибеков У.З.* Влияние высокого давления на кинетические характеристики гетерогенного сплава Cd₃As₂(MnAs)_{0.03} // *ФТТ.* 2024. Т. 66. № 5. С. 699–702.