

05 Намагниченность композита $Cd_3As_2 + (30\%)MnAs$ при высоком давлении

© Л.А. Сайпулаева,¹ Ш.Б. Абдулвагидов,¹ Т.Р. Арсланов,¹ А.Г. Алибеков,¹ К.Ш. Хизриев,¹
Н.В. Мельникова,² М.М. Гаджиалиев,¹ А.В. Тебеньков,² А.Н. Бабушкин,²
В.С. Захвалинский,³ А.И. Риль,⁴ С.Ф. Маренкин^{4,5}

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,
367003 Махачкала, Россия

² Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики,
620002 Екатеринбург, Россия

³ Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
308015 Белгород, Россия

⁴ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991 Москва, Россия

⁵ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
119991 Москва, Россия
e-mail: l.saypulaeva@gmail.com

Поступило в Редакцию 23 марта 2021 г.

В окончательной редакции 8 июня 2021 г.

Принято к публикации 12 июня 2021 г.

Представлены результаты исследования изотермической намагниченности композита, состоящего из дираковского полуметалла Cd_3As_2 и 30 mol.% ферромагнетика $MnAs$ при давлениях до 5 GPa. Магнитное превращение в $MnAs$ -включениях, размеры которых предположительно варьируются от наномасштабного до микронного диапазонов, демонстрирует схожесть с объемным соединением $MnAs$, за исключением гистерезиса в области магнитоструктурного превращения. В условиях гидростатического давления обнаружен максимум намагниченности при давлениях $P \geq 0.77$ GPa, свидетельствующий об усилении ферромагнитного порядка. Предлагается, что наблюдаемые особенности обусловлены наноразмерными $MnAs$ -включениями в матрице Cd_3As_2 .

Ключевые слова: высокие давления, температура, композит, магнитные переходы.

DOI: 10.21883/JTF.2021.11.51527.75-21

Введение

Наличие одновременно полуметаллических свойств в кристаллах Cd_3As_2 и магнитных включений, например, наногранул $MnAs$, представляет потенциальный интерес для активно развивающейся в наши дни отрасли нанoeлектроники — спинтроники. Такие нанокompозиты в литературе известны как магнитогранулированные структуры, в которых, как и в сверхрешетках, наблюдается эффект гигантского магнитосопротивления (МС) [1]. В настоящее время магнитные свойства композитов $Cd_3As_2 + MnAs$ не изучены. Марганец растворяется в Cd_3As_2 , образуя в некотором интервале концентраций широкий ряд тройных твердых растворов $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$. В работе [2] было установлено, что предел растворимости марганца в решетке составляет около 20 mol.% ($x = 0.2$). Превышение предельной концентрации при значении $x > 0.2$ приводит к образованию эвтектического сплава, содержащего наряду с твердым раствором $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ и наноразмерные ферромагнитные включения $MnAs$ с элементарной ячейкой симметрии $P63/mmc$ и параметрами $a = 3.72 \text{ \AA}$ и $c = 5.71 \text{ \AA}$ [3]. При комнатной температуре в $MnAs$ при

достижении давления 0.45 GPa происходит структурный переход: гексагональная структура типа $NiAs$ с симметрией $P63/mmc$ трансформируется в орторомбическую структуру типа MnP с симметрией $Pnma$ [4]. Значение температуры Кюри в $MnAs$, выше комнатной (318 K), делает его перспективным материалом для использования в различных элементах спиновой электроники, функционирующих в терагерцовом диапазоне [5–7].

Ранее в композите $Cd_3As_2 + (44.7 \text{ mol.}\%)MnAs$ по исследованиям термоэдс как одного из чувствительных параметров была установлена особенность в области $P \sim 33$ GPa, которая интерпретировалась как фазовый переход, обусловленный электронными превращениями в Cd_3As_2 [8]. Можно предположить, что в композитах $Cd_3As_2 + MnAs$ под воздействием высокого давления наблюдается суперпозиция фазовых переходов — структурного фазового перехода в матрице Cd_3As_2 и спин-переориентационного магнитного фазового перехода в нанокластерах $MnAs$, оказывающего влияние на транспорт носителей и магнитное поведение композита. По этой причине интерес представляет исследование намагниченности $Cd_3As_2 + MnAs$ в области давлений, близких к области фазового превращения [8]. Однако

стоит отметить, что магнитные превращения в MnAs-кластерах, скорее всего, будут происходить при сравнительно небольших давлениях (в области несколько гигапаскалей).

В настоящей работе изучено влияние давления до 5 GPa на поведение изотермической намагниченности композита $Cd_3As_2 + (30\%)MnAs$. В результате было установлено, что наблюдаемое изменение намагниченности как от температуры, так и от давления связано с суперпарамагнитной природой нанометровых включений MnAs в матрице Cd_3As_2 .

1. Образцы и методика эксперимента

Синтез кристаллов $Cd_3As_2 + 30 \text{ mol.}\% \text{ MnAs}$ проводился вакуумно-ампульным методом из соединений Cd_3As_2 и MnAs при температуре плавления арсенида марганца [9]. Образцы представляли собой композиционное соединение, состоящее из ферромагнитных металлических включений MnAs, хаотически расположенных в объеме полупроводниковой матрицы Cd_3As_2 . Исследуемые образцы характеризовались методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Элементный анализ композитов $Cd_3As_2 + 30 \text{ mol.}\% \text{ MnAs}$ показал, что большая часть объема составляет фаза Cd_3As_2 . Доля включений фазы MnAs занимает менее 5%. При расшифровке рентгенограммы установлено содержание двух основных фаз: $\alpha\text{-}Cd_3As_2$ — тетрагональная и MnAs — гексагональная (рис. 1). Кроме того, присутствует незначительное количество фазы $CdAs_2$ (менее 10%). На микроснимках, полученных СЭМ, наблюдали фазу Cd_3As_2 и эвтектику $Cd_3As_2 + MnAs$ (рис. 2). Особенностью $Cd_3As_2 + MnAs$ является наличие значительной области несмешивания фаз Cd_3As_2 и MnAs. При электронномикроскопических исследованиях образцов с концентрацией 30 mol.% MnAs-гранулы, которые предположительно присутствуют в композите, не удается визуализировать, возможно, из-за малых размеров.

Магнитные измерения при давлении до 6 GPa были выполнены в установке Тороид [10] при комнатной температуре и при атмосферном давлении в интервале температур 180–350 К. Измерение изотермической намагниченности под давлением осуществлялось индукционным методом. Образец цилиндрической формы (длина $\sim 3.5 \text{ mm}$, диаметр $\sim 1.2 \text{ mm}$) помещался в две индуктивно связанные катушки с максимальным числом витков $n = 10$. Абсолютная погрешность измерений не превышала 5%. Внешнее магнитное поле создавалось с помощью многovitкового соленоида с напряженностью $H \leq 5 \text{ kOe}$. В качестве рабочей ячейки использовалась тефлоновая капсула с рабочим объемом $\sim 80 \text{ mm}^3$ и восьмью электродами. Непроводящая жидкость смеси этанол–метанол 4:1 использовалась в качестве среды, передающей давление. Давление внутри капсулы контро-

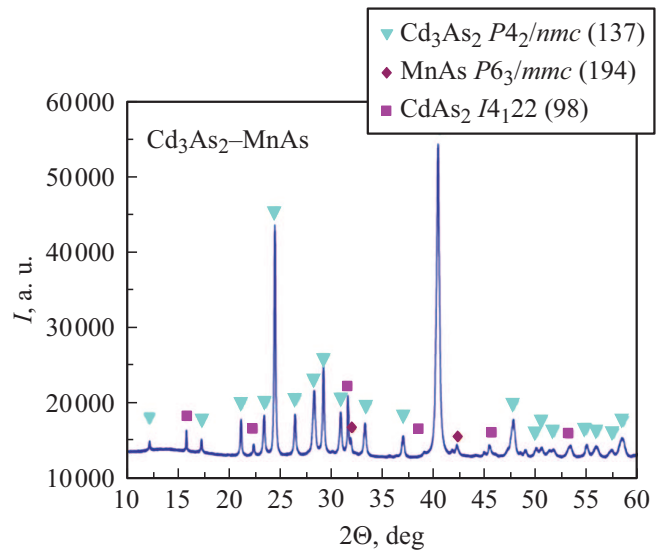


Рис. 1. Рентгенограмма образца $Cd_3As_2 + 30 \text{ mol.}\% \text{ MnAs}$.

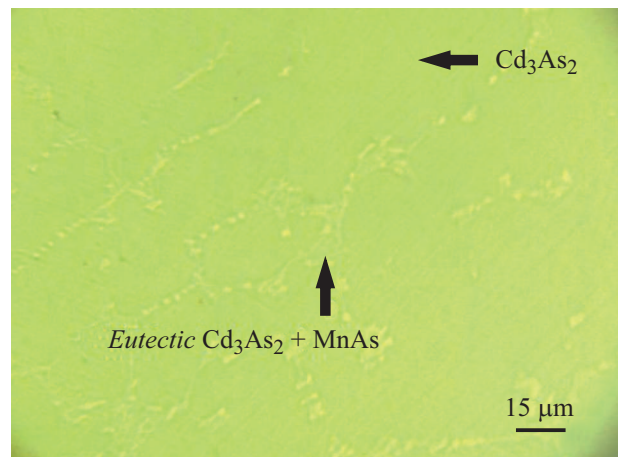


Рис. 2. СЭМ изображение скола образца $Cd_3As_2 + 30 \text{ mol.}\% \text{ MnAs}$.

лировалось марганциновым датчиком, откалиброванным по фазовым переходам в висмуте.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

При исследовании магнитных свойств MnAs-включений в матрице Cd_3As_2 под давлением принималось во внимание поведение объемного соединения MnAs. Магнитная фазовая диаграмма для соединения MnAs до давлений 1.1 GPa хорошо изучена [11]. По данным нейтронных исследований показано, что орторомбическая структура (структура типа MnP) исходного соединения остается устойчивой до 1.26 GPa, а далее формируется спиральная магнитная структура с вектором распространения $\tau_a = 0.125 \times 2\pi \times a^*$ [12]. В первую очередь для установления аналогии между объемным соединением

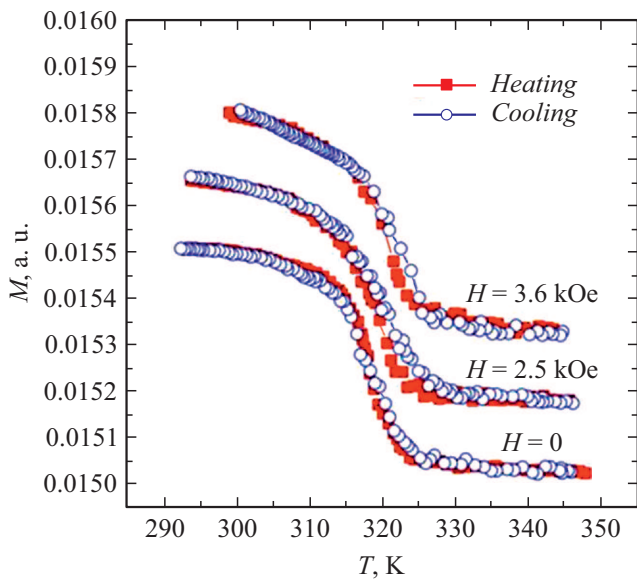


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности в области магнитного перехода парамагнетик–ферромагнетик, измеренные в магнитных полях H до 3.6 кОе. Кривые последовательных циклов нагрева и охлаждения смещены друг относительно друга.

MnAs и MnAs в виде включений была исследована температурная зависимость намагниченности $M(T)$. На рис. 3 показана зависимость $M(T)$, измеренная в магнитных полях H до 3.6 кОе при атмосферном давлении. Представленные кривые имеют качественно одинаковый ход: с охлаждением происходит резкий рост M вблизи $T_C \approx 318$ К, что связано с магнитным превращением из парамагнитного состояния в ферромагнитное [11]. С повышением поля до 3.6 кОе температура Кюри демонстрирует незначительное смещение до $T_C = 321$ К. Ее значения определялись по максимумам на зависимостях dM/dT , рассчитанных для кривых $M(T)$ в режиме нагрева. Подобное поведение подтверждает, что кластерные включения MnAs в матрице Cd₃As₂ демонстрируют магнитные свойства, характерные для гексагональной фазы MnAs [13].

Наблюдающаяся расширяющаяся с полем петля гистерезиса подтверждает наличие ферромагнетизма при малых всесторонних давлениях, как и в работе [11].

Примечательной особенностью ферромагнитного перехода является исчезновение при высоких давлениях характерного гистерезиса M , что является признаком магнитоструктурного фазового перехода первого рода с давлением также в объемном MnAs [11]. Данный магнитоструктурный переход представляет собой переход от α -гексагональной ферромагнитной фазы в орторомбическую метамагнитную β -фазу, которая в измерениях M проявляет парамагнитные свойства, метамагнетизм же возможно выявить нейтроннодифрактометрическими методами.

Отсутствие гистерезиса M может быть аналогично также ситуации, имеющей место в эпитаксиальных слоях MnAs(001)/GaAs(111), в которых преобладает смесь $\alpha + \beta$ -фаз [14]. Таким образом, отсутствие или слабая выраженность характерного барического гистерезиса (рис. 4) в области магнитоструктурного превращения, скорее всего, может указывать на то, что при высоких давлениях наноразмерные включения MnAs находятся в метамагнитном состоянии, так же впрочем как и объемный образец при давлениях более 11 kbar [11].

На рис. 4 приводятся зависимости изотермической M от P , измеренные при $T = 293$ К. При атмосферном давлении значения M составляют 0.05 и 7.69 А · м²/кг в магнитных полях 500 Ое и 5 кОе соответственно. Начальное значение M в слабых магнитных полях находится в согласии с результатами предыдущих исследований [15]. На зависимости $M(P)$ наблюдаются максимумы M , которые, по-видимому, свидетельствуют о реализации магнитного фазового превращения от ферромагнетизма к метамагнетизму, происходящего с увеличением давления. При этом возрастание M в области максимумов достигает 80% при $H = 500$ Ое и 23% при $H = 5$ кОе от начальных значений M . Кроме того, область фазового превращения смещается в сторону высокого давления от $P = 0.77$ до 0.9 ГПа с увеличением H .

Таким образом, имеющая место динамика изменения M предлагает следующий сценарий: повышение намагниченности на начальном этапе давлений ($P < 1$ ГПа) связывается с усилением ферромагнитного состояния MnAs-включений, которые, вероятнее всего, находятся в суперпарамагнитном (с флуктуирующим магнитным моментом) состоянии при атмосферном давлении. То есть наложение давления и магнитного поля приводит к стабилизации ферромагнитного упорядочения за счет усиления магнитной анизотропии маг-

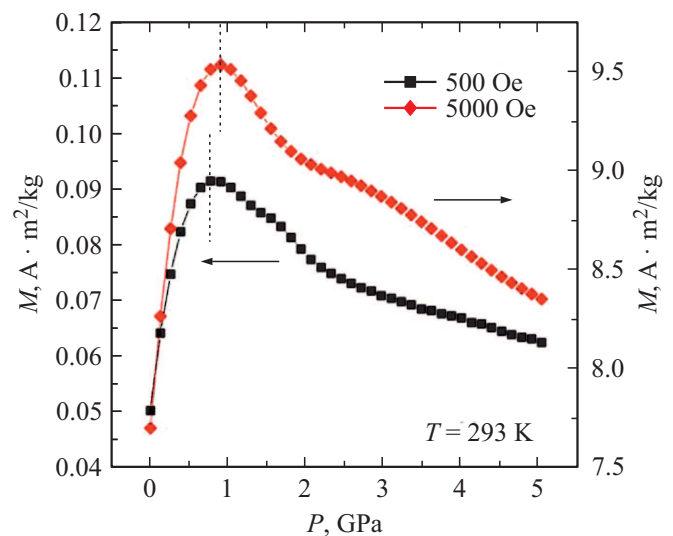


Рис. 4. Барические зависимости намагниченности при $T = 293$ К, измеренные в магнитных полях 500 Ое и 5 кОе.

нитных моментов MnAs, что и демонстрирует резкий рост M . Отметим, что это, в свою очередь, может свидетельствовать в пользу предположения о существовании MnAs-включений, размеры которых сопоставимы с наномасштабным диапазоном. Далее при давлениях $P > 1$ GPa происходит монотонное убывание M , которое ассоциируется нами с формированием антиферромагнитного состояния, обусловленного индуцированного давлением структурного перехода от гексагональной ферромагнитной к орторомбической метамагнитной (т.е. антиферромагнитной в мезомасштабе) решетке; это подтверждается также и тем, что в метамагнитном состоянии увеличение магнитного поля до 5 кОе существенно повышает уровень M .

Похожая ситуация наблюдалась для MnP кластеров, расположенных в матрице CdGeP₂, если исходить из соображений, что магнитное состояние кластеров при атмосферном давлении является суперпарамагнитным [16]. Формирование антиферромагнитного упорядочения в объемном MnAs действительно может быть реализовано посредством приложения давления и магнитного поля (см., например, работы [11,17]). Магнитное поле в данном случае позволяет выявить наличие пиков M , которое может быть связано с искажениями в антиферромагнитной структуре. На последующем этапе такого рода исследований планируется измерение кривых $M(H)$ при давлениях $P > 1$ GPa, что позволит идентифицировать антиферромагнетизм MnAs-включений.

Заключение

В композите $Cd_3As_2 + 30 \text{ mol.}\% \text{ MnAs}$ исследовано поведение намагниченности $M(T)$ в температурном интервале $T = 290\text{--}350$ К при атмосферном давлении и зависимости $M(P)$ до давлений 5 GPa при $T = 293$ К. На основе анализа зависимостей $M(T)$ и $M(P)$ сделан вывод о том, что наблюдаемые изменения магнитных свойств являются следствием присутствия в композите кластерных включений MnAs, размеры которых соответствуют наноскопическому диапазону и которые с повышением давления при $P > 1$ GPa переходят из ферромагнитного состояния в метамагнитное.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научно-го фонда в рамках проекта № 21-73-202220.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett., **61**, 2472 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2472
- [2] W. Żdanowicz, K. Kloc, A. Burian, B. Rzepa, E. Żdanowicz. Cryst. Res. Technol., **18**, K25 (1983). DOI: 10.1002/crat.2170180128
- [3] A.I. Ril, I.V. Fedorchenko, S.F. Marenkin, A.V. Kochura, A.E. Kuz'ko. Russ. J. Inorg. Chem., **62**, 976 (2017). DOI: 10.1134/S0036023617070191
- [4] И.Ф. Грибанов, Э.А. Завадский, А.П. Сиваченко. ФТН, **5**, 1219 (1979).
- [5] C. Spezzani, E. Ferrari, E. Allaria, F. Vidal, A. Ciavardini, R. Delaunay, F. Capotondi, E. Pedersoli, M. Coreno, C. Svetina, L. Raimondi, M. Zangrando, R. Ivanov, I. Nikolov, A. Demidovich, M.B. Danailov, H. Popescu, M. Eddrief, G. De Ninno, M. Kiskinova, M. Sacchi. Phys. Rev. Lett., **113**, 247202 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.247202
- [6] J. Hubmann, B. Bauer, H.S. Körner, S. Furthmeier, M. Buchner, G. Bayreuther, F. Dimberger, D. Schuh, Ch.H. Back, J. Zweck, E. Reiger, D. Bougeard. Nano Lett., **16** (2), 900 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03658
- [7] V.M. Novotortsev, S.F. Marenkin, I.V. Fedorchenko, A.V. Kochura. Russ. J. Inorg. Chem., **55**, 1762 (2010). DOI: 10.1134/S0036023610110136
- [8] 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** (3) 490 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45550.274
- [9] А.И. Риль, А.В. Кочура, С.Ф. Маренкин, А.Е. Кузько, Б.А. Аронзон. Известия Юго-Западного гос. ун-та. Серия: Техника и технологии, **7** (2), 120 (2017).
- [10] L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev, V.V. Brazhkin. High Pressure Res., **24**, 371 (2004). DOI: 10.1080/08957950412331298761
- [11] N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, J.B. Goodenough. Phys. Rev., **177**, 942 (1969). DOI: 10.1103/PhysRev.177.942
- [12] A.F. Andresen, H. Fjellvåg, B. Lebech. J. Magn. Magn. Mater., **43** (2), 158 (1984). DOI: 10.1016/0304-8853(84)90093-3
- [13] S.F. Marenkin, A.V. Kochura, A.D. Izotov, M.G. Vasil'ev. Russ. J. Inorg. Chem., **63**, 1753 (2018). DOI: 10.1134/S003602361814003
- [14] N. Mattoso, M. Eddrief, J. Varalda, A. Ouerghi, D. Demaille, V.H. Etgens, Y. Garreau. Phys. Rev. B, **70**, 115324 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.115324
- [15] A.V. Kochura, S.F. Marenkin, A.I. Ril', A.L. Zheludkevich, P.V. Abakumov, A.F. Knjazev, M.B. Dobromyslov. J. Nano and Electron. Phys., **7** (4), 04079 (2015).
- [16] T.R. Arslanov, R.K. Arslanov, L. Kilanski, T. Chatterji, I.V. Fedorchenko, R.M. Emirov, A.I. Ril. Phys. Rev. B, **94**, 184427 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.184427
- [17] D.L. Rocco, A. de Campos, A. Magnus G. Carvalho, A.O. dos Santos, L.M. da Silva, S. Gama, M.S. da Luz, P. von Ranke, N.A. de Oliveira, A.A. Coelho, L.P. Cardoso, J.A. Souza. Phys. Rev. B, **93**, 054431 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.054431