

УДК 621.315

Синтез и магнетосопротивление кристаллов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0,007$)

© 2017 г. А. В. Кочура^{1,§}, Л. Н. Овешников^{2,3}, А. Ф. Князев⁴, А. П. Кузьменко¹,
А. Б. Давыдов³, С. Ю. Гаврилкин³, Е. А. Пилук⁵, В. С. Захвалинский⁵,
В. А. Кульбачинский^{2,6}, Б. А. Аронзон^{2,3}

¹ Юго-Западный государственный университет,
ул. 50 лет Октября, д. 94, Курск, 305040, Россия

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. Акад. Курчатова, д. 1, Москва, 123182, Россия

³ Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН,
Ленинский просп., д. 53, Москва, 119991, Россия

⁴ Курский монтажный техникум, ул. Советская, д. 14, Курск, 305016, Россия

⁵ Белгородский национальный исследовательский университет,
ул. Победы, д. 85, Белгород, 308015, Россия

⁶ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991, Россия

Аннотация. Описана процедура синтеза твердых растворов $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{—Zn}_3\text{As}_2$ (в дальнейшем, $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$) из паровой фазы. Синтезированы монокристаллы твердого раствора $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$. Результаты сканирующей электронной микроскопии и дифракции электронов свидетельствуют о высоком кристаллическом совершенстве изученного образца. Исследована его структура и морфология поверхности, содержащей ростовые зародыши и плоскости скола. В области низких температур выявлены гигантское анизотропное магнетосопротивление, а также осцилляции Шубникова—де Гааза. Полученные результаты указывают на сохранение особенностей фазы дираковского полуметалла для твердого раствора $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ с низким содержанием цинка. В то же время присутствуют указания на возможные отличия от свойств исходного материала Cd_3As_2 .

Ключевые слова: арсенид кадмия, арсенид цинка, твердый раствор, синтез из паровой фазы, дираковский полуметалл, анизотропное магнетосопротивление, эффект Шубникова—де Газа

Введение

Развитие современных технологий во многом связана с использованием материалов, обладающих принципиально новыми свойствами. Одними из наиболее перспективных новых классов материалов являются дираковские и вейлевские полуметаллы [1]. Ключевой особенностью подобных систем является инвертированный энергетический спектр носителей заряда. При определенной комбинации различных элементов симметрии системы в некоторых точках зоны Бриллюэна зоны разрешенных состояний

могут касаться друг друга, образуя бесщелевые состояния с линейным законом дисперсии и жесткой связью направлений спина и импульса. Эти состояния характеризуются определенной киральностью (хиральностью), $C = \pm 1$, определяющей направленность их спиновой структуры. Дираковский полуметалл (ДПМ) — это система, в которой одной точке касания зон (дираковской точке) соответствует две группы носителей заряда с разными киральностями. Подобные системы рассматриваются как некий аналог трехмерного графена, а потому представляют значительный интерес как для фундаментальной науки, так и для потенциальных приложений.

Кочура Алексей Вячеславович^{1,§} — канд. физ.-мат. наук, заместитель директора, e-mail: akochura@gmail.com; Овешников Леонид Николаевич^{2,3} — канд. физ.-мат. наук, инженер-исследователь, e-mail: Oveshln@gmail.com; Князев Анатолий Федорович⁴ — канд. физ.-мат. наук, e-mail: tol46@mail.ru; Кузьменко Александр Павлович¹ — доктор физ.-мат. наук, директор, e-mail: apk3527@mail.ru; Давыдов Александр Борисович³ — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: sanyadav@yandex.ru; Гаврилкин Сергей Юрьевич³ — научный сотрудник, e-mail: gavrs@lebedev.ru; Пилук Евгений Александрович⁵ — канд. физ.-мат. наук, доцент, e-mail: piluk@yandex.ru; Захвалинский Василий Сергеевич⁵ — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: v_zahval@mail.ru; Кульбачинский Владимир Анатольевич^{2,6} — доктор физ.-мат. наук, начальник отдела, e-mail: kulb@mig.phys.msu.ru; Аронзон Борис Аронович^{2,3} — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, e-mail: aronzon@mail.ru

§ Автор для переписки.

Среди различных материалов, в которых, теоретически, может реализовываться фаза ДПМ, экспериментальные подтверждения наличия нетривиальных свойств были получены лишь для немногих систем. Одной из таких систем являются монокристаллы Cd_3As_2 , в которых недавно были экспериментально обнаружены: наличие нетривиальной фазы осцилляций Шубникова—де Гааза [2], гигантское линейное магнетосопротивление [3, 4], генерация фотоЭДС на контакте «металл — нанокристалл Cd_3As_2 » [5], нетривиальный фотоэлектромагнитный эффект [6]. Крайне высокие значения подвижностей носителей заряда в Cd_3As_2 , а также сверхмалое время отклика (6,9 пс) на падающее электромагнитное излучение [7], делают этот материал перспективным для использования в различных электронных устройствах, в том числе, работающих в терагерцевом диапазоне [7, 8].

Несмотря на возрастающее количество работ, посвященных исследованию свойств ДПМ, на данный момент подобные исследования находятся только на ранней стадии, и существует ряд актуальных проблем в этой области. Одной из них является довольно высокое дефектообразование при росте кристаллов Cd_3As_2 , которое не только ухудшает их структурные качества, но и увеличивает концентрацию носителей заряда. Для более эффективного проявления свойств ДПМ необходимо, чтобы уровень Ферми был расположен максимально близко к дираковской точке. Добавление различных компонент в получаемые кристаллы может не только компенсировать собственные дефекты, но и привести к появлению у системы новых свойств. Поэтому использование в качестве объекта исследования монокристаллов твердых растворов на основе Cd_3As_2 позволит расширить представления о топологических фазах в подобных материалах и определить условия для их использования в практических приложениях.

Ниже описана процедура синтеза кристаллов твердых растворов $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{—Zn}_3\text{As}_2$ (в дальнейшем, $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$) и приведены результаты исследования структурных свойств и низкотемпературного магнетосопротивления монокристалла $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$.

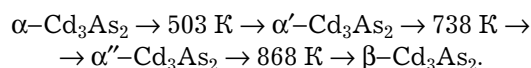


Рис. 1. Схема получения монокристаллов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ из паровой фазы

Fig. 1. Scheme of obtaining single crystals $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ from the vapor phase

Образцы и методы исследования

Полиморфизм является характерной особенностью Cd_3As_2 , который может кристаллизоваться в четырех модификациях: α (п.г. $I4_1cd$), α' (п.г. $P4_2/nbc$), α'' (п.г. $P4_2/nmc$) и β (п.г. $P4_232$), где α — наиболее низкотемпературная фаза; β — высокотемпературная. Фазовые изменения кристаллической структуры Cd_3As_2 при повышении температуры от комнатной происходят по схеме [9]:



Для твердых растворов арсенида кадмия и цинка, $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ в области составов $0,45 < x < 0,74$ при температурах вблизи комнатной обнаружена дополнительная фаза — α''' (п.г. $I4_1/amd$) [9, 10].

Расплавные методы — метод Бриджмена, метод Чохральского, метод направленной кристаллизации в температурном градиенте — не позволяют получить качественные монокристаллы Cd_3As_2 из-за того, что при $T = 868 \text{ K}$ арсенид кадмия испытывает фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha''$, который, в основном, обуславливает появление дефектов и увеличение концентрации носителей заряда (выше 10^{17} — 10^{18} см^{-3}). Снизить это значение до 10^{15} — 10^{16} см^{-3} при использовании расплавных методов удастся при выращивании твердых растворов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$, легированных компенсирующей примесью [11, 12].

В то же время кристаллы Cd_3As_2 , выращенные из паровой фазы при температуре осаждения ниже перехода $\beta \rightarrow \alpha''$, являются более совершенными и имеют подвижность носителей заряда на несколько порядков превышающую полученную в кристаллах, выращенных из расплава, и достигающую $9 \cdot 10^6 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $T = 5 \text{ K}$ [13]. Также и для твердого раствора $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ наиболее качественные монокристаллы ранее получали из паровой фазы [14]. Арсениды кадмия и цинка сублимируют при относительно невысоких температурах, и при этом они разлагаются на элементарные составляющие: Cd , Zn , As . Это использовали при получении монокристаллов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$.

Предварительно очищенный сублимацией в вакууме арсенид кадмия массой 40—60 г и цинк в количестве до 6 г загружали в противоположные части пирексовой ампулы диаметром 30 мм и длиной 300 мм. Затем ампулу откачивали до давления $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$, герметизировали и помещали в горизонтальную двухзонную печь с температурой зоны испарения в интервале 520—600 °C, а зоны осаждения 450—500 °C. Расположение ампулы было таким, что навеска арсенида кадмия располагалась в зоне испарения, а цинк — в зоне осаждения (рис. 1). Синтез продолжали в течение 10—15 ч. За это время в зоне осаждения вырастали монокристаллы твер-

дых растворов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$. За один цикл синтеза удавалось получить несколько десятков монокристаллов длиной до 30 мм и сечением до $1,5 \times 1,5 \text{ мм}^2$. Этот метод синтеза является простым и дешевым. Однако по сравнению с более сложными способами получения монокристаллов из паровой фазы с применением транспортных газов он более чувствителен к изменению температуры в зоне осаждения. Это приводит к тому, что вырастающие в течение одного цикла монокристаллы твердых растворов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ могут отличаться по составу, как от исходной шихты, так и друг от друга.

Микроструктуру образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–6610LV (Jeol, Япония) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) X–MaxN (Oxford Instruments, Англия). Точность анализа элементного состава поверхности составляла 0,1 %, количественный состав рассчитывали из регистрируемого энергетического спектра эмитированного рентгеновского излучения. При съемке применяли детекторы вторичных и обратно рассеянных электронов.

Электроннографическое изображение поверхности получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM–2100 (Jeol, Япония).

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измеряли при комнатной температуре с помощью конфокального микроспектрометра КРС OmegaScope™ (AIST–NT Inc., США) с длиной волны лазерного излучения 532 нм, мощностью 50 мВт и размером пятна сфокусированного света на поверхности образца ~500 нм. Спектральное разрешение прибора составляло $0,8 \text{ см}^{-1}$.

Исследование транспортных свойств проводили по стандартной четырехточечной схеме на автоматизированном комплексе PPMS–9 (Quantum Design, США). Измерения проводили на переменном токе прямоугольной формы с частотой 13 Гц в магнитных полях до 9 Тл. Использовали две ориентации магнитного поля:

- перпендикулярно плоскости держателя образца;
- параллельно ей и одновременно параллельно направлению тока через образец.

Результаты и их обсуждение

Твердые растворы $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ образуют непрерывный ряд ($0 \leq x \leq 1$). При этом ширина запрещенной зоны вблизи температур жидкого гелия также изменяется непрерывно от $-0,1 \text{ эВ}$ ($x = 0$) до $1,07 \text{ эВ}$ ($x = 1$) по линейному закону [15]. Оценка значения x_c , при котором происходит переход ДПМ–полупроводник, неоднозначна. Для серии образцов, выращенных из газовой фазы, результаты исследования фотоэлектромагнитного эффекта

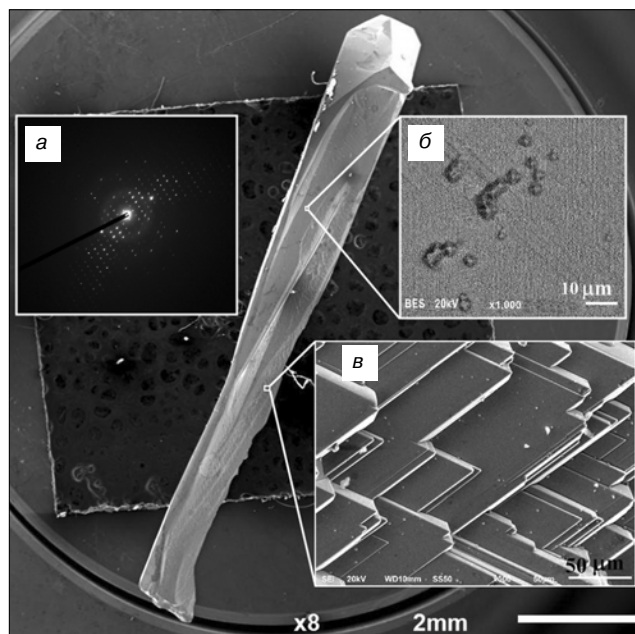


Рис. 2. Изображение образца $(\text{Cd}_{0.993}\text{Zn}_{0.007})_3\text{As}_2$, полученного с помощью сканирующего электронного микроскопа с картиной дифракции электронов (а), увеличенными участками его поверхности, содержащими ростовые зародыши (б) и плоскости скола (в)

Fig. 2. Image of the sample $(\text{Cd}_{0.993}\text{Zn}_{0.007})_3\text{As}_2$ obtained using a scanning electron microscope with a picture of electron diffraction (a) enlarged areas of its surface containing growth nuclei (b) and cleavage plane (c)

свидетельствуют о том, что переход происходит в диапазоне составов $0,045 < x < 0,25$ [6]. Однако исследования магнетотранспорта в кристаллах, выращенных из расплава, показали, что $x_c \approx 0,38$ [16]. Подобные расхождения стимулируют необходимость более подробного исследования перехода ДПМ–полупроводник в твердых растворах $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$. При этом кристаллы с малым содержанием Zn должны обладать более высоким кристаллическим совершенством, чем кристаллы нелегированного Cd_3As_2 , но также должны проявлять характерные свойства ДПМ. Поэтому для исследования был отобран образец с наименьшим содержанием цинка (рис. 2). Методом ЭДРС был определен его элементный состав: 0,42 % (ат.) Zn, 59,38 % (ат.) Cd, 40,2 % (ат.) As, что соответствует $x \approx 0,007$.

Четкая периодическая структура электронограммы (см. рис. 2, а) указывает на высокое кристаллическое совершенство образца и отсутствие дефектов, связанных с легированием атомами цинка. Кристаллическая решетка — тетрагональная с параметрами $a = 1,27 \text{ нм}$ и $c = 2,54 \text{ нм}$, что хорошо согласуется с табличными значениями $a = 1,26461 \text{ нм}$ и $c = 2,54378 \text{ нм}$, для $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ [9]. На грани образца удалось обнаружить ростовые зародыши октаэдрической формы размером ~1 мкм (см. рис. 2, б). В работе [5] показано, что подобные октаэдры могут формироваться при синтезе наноструктур и частиц Cd_3As_2 субмикрометровых размеров из паровой фазы. Причем направление $[001]$ кристаллической

решетки расположено вдоль основной диагонали октаэдра, а боковые грани формируются плоскостями из совокупности {112}. Направление [112] является наиболее вероятным направлением роста монокристалла, поскольку свободная поверхностная энергия грани (112) минимальна по сравнению с остальными гранями, а среднее расстояние между слоями атомов вдоль направления [112] велико (0,73 нм) [17]. Поэтому плоскость (112) является естественной плоскостью скола для монокристаллов α - Cd_3As_2 [5, 18], что и наблюдали для монокристалла $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$ (см. рис. 2, в).

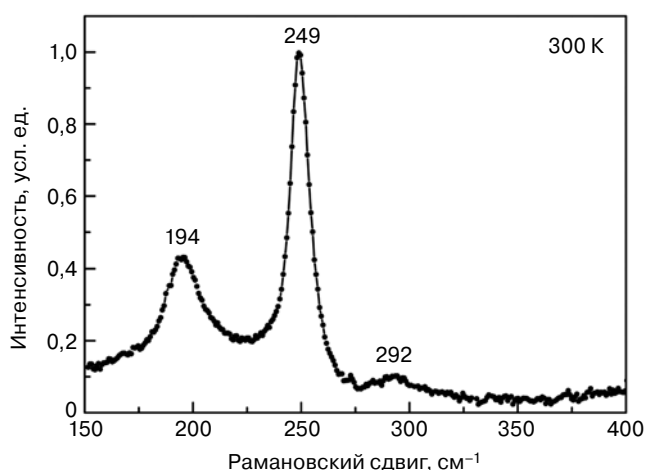


Рис. 3. Спектр КРС для исследуемого образца $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$, полученный при комнатной температуре

Fig. 3. Raman spectrum for the test sample $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$ obtained at room temperature

Спектр КРС исследуемого образца представлен на рис. 3. Он имеет два четко различимых пика ~ 194 и 249 см^{-1} и один слабый пик $\sim 292 \text{ см}^{-1}$. Подобная картина была обнаружена ранее при исследовании монокристаллических микро- и нанокристаллов, а также тонких пленок Cd_3As_2 вблизи комнатной температуры [19—22]. Колебательный спектр КРС для α - Cd_3As_2 описывается характерными для пространственной группы $I4_1cd$ неприводимыми представлениями: $\Gamma_R = 26A_1 + 27B_1 + 27B_2 + 65E$. Всего КРС-спектр должен содержать 145 активных мод. Экспериментально к настоящему времени их обнаружено только 44 с максимальным волновым числом $221,8 \text{ см}^{-1}$ [23]. Детальное изучение спектров КРС для Cd_3As_2 при различных температурах показало, что шесть наиболее сильных осцилляторов (моды B_{1g}) имеют значения волнового числа в интервале $187,5$ — $206,3 \text{ см}^{-1}$ и при высоких температурах могут сливаться в один широкий максимум вблизи 190 см^{-1} [23]. Пики вблизи 249 и 292 см^{-1} , наблюдаемые нами, не относятся к основным колебаниям решетки, но являются характерными для Cd_3As_2 . Их природа до конца не выяснена, ее связывают с наличием дефектов (вакансий Cd) и рассеянием на дираковской электронной системе, как отдельных фононов, так и коллективных плазмонных возбуждений [23].

Магнетосопротивление

На рис. 4 показаны магнетосопротивление (МС) образца, измеренное при температуре $4,2 \text{ К}$ в различных ориентациях магнитного поля, и результаты

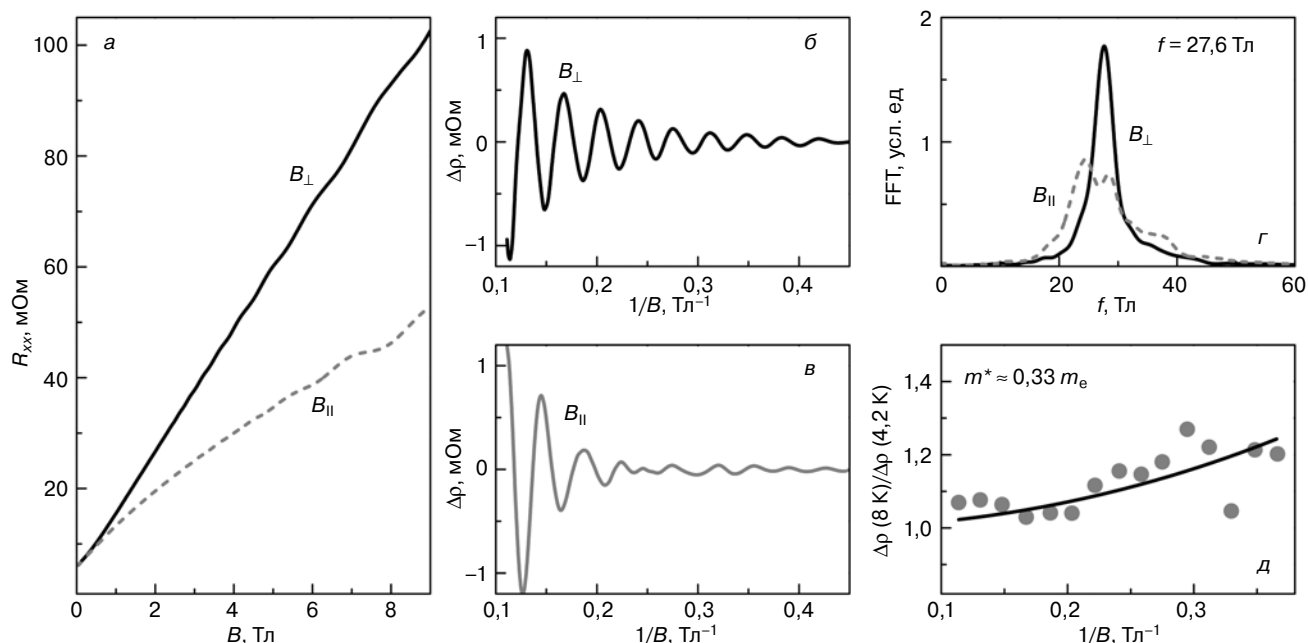


Рис. 4. Магнетосопротивление образца $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$ при температуре $4,2 \text{ К}$ и различных ориентациях магнитного поля (а), осцилляции Шубникова—де Гааза (б, в) и их Фурье-спектр (г), отношение амплитуд осцилляций поперечного магнетосопротивления при $4,2$ и 8 К (д) (точки — экспериментальные данные; линия — аппроксимация по формуле (1))

Fig. 4. Sample magnetoresistance $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$ at a temperature of 4.2 K and various orientations of the magnetic field (a), Shubnikov—de Haas oscillations (б, в) and their Fourier spectrum (г), the ratio of the amplitudes of the transverse oscillations magnetoresistance at 4.2 and 8 K (д) (points are experimental data; line is approximation by formula (1))

его анализа. На представленных кривых отчетливо видны осцилляции Шубникова—де Гааза (**ШдГ**). Из рис. 4 также видно, что неосциллирующая часть поперечного МС $R(B_{\perp})$ линейна в полях $B > 1$ Тл и имеет гигантское значение (более 150 %/Тл). Планарное МС нелинейно по B и заметно меньше по величине (примерно в 2 раза), чем поперечное (см. рис. 4, а).

Линейное МС в тривиальном случае может быть связано с одной из трех причин:

- наличие открытой поверхности Ферми (модель Капицы);
- достижение ультраквантового предела (модель Абрикосова [24]);
- наличие сильных неоднородностей (модель Париша—Литлвуда [25]).

Теоретические расчеты и данные экспериментов показали, что поверхность Ферми в нелегированном Cd_3As_2 с невысокой ($< 10^{18} \text{ см}^{-3}$) концентрацией носителей заряда представляет собой два практически сферических эллипсоида [26], т. е. является замкнутой. Ультраквантовый предел в нашем случае не достигается, поскольку линейное МС начинается в полях, меньше поля начала осцилляций ШдГ. Наличие сильных неоднородностей кристалла противоречит результатам, описанным выше. Ранее предполагалось, что в кристаллах Cd_3As_2 линейное МС может возникать из-за малых неоднородностей, например вакансий мышьяка, приводящих к флуктуациям подвижностей носителей заряда [27]. Подобная модель качественно похожа на модель Париша—Литлвуда, поэтому связанное с ним МС должно быть слабоанизотропным по отношению к ориентации поля. А наблюдаемая существенная анизотропия МС может быть связана с проявлением киральной аномалии [28], которая должна приводить к появлению отрицательного МС.

Наблюдаемые осцилляции ШдГ также оказались анизотропными. Из рис. 4, б и в видно, что осцилляции в поперечном поле имеют единственную частоту. Осцилляции в планарном поле имеют более сложную форму, поскольку в них присутствуют биения. Фурье-спектры этих осцилляций (см. рис. 4, г) свидетельствуют о том, что в планарном поле в осцилляциях присутствуют две близкие частоты, которые и обуславливают подобную форму биений. Такую анизотропию осцилляций ШдГ уже наблюдали для монокристаллов нелегированного Cd_3As_2 [26]. Ее объясняли тем, что в определенных кристаллографических направлениях между эллипсоидами, соответствующими двум дираковским точкам, возможен нестинг.

Пользуясь тем, что поперечные осцилляции ШдГ содержат лишь одну частоту, была определена эффективная масса носителей заряда m^* в исследуемом кристалле $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$. Для этого использовали стандартную формулу отношения амплитуд осцилляций при двух температурах $T_1 > T_2$:

$$\frac{\Delta\rho(T_2)}{\Delta\rho(T_1)} = \frac{T_2}{T_1} \frac{\sinh\left(\frac{2\pi^2 k_B T_1}{\hbar\omega_c}\right)}{\sinh\left(\frac{2\pi^2 k_B T_2}{\hbar\omega_c}\right)}, \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана; $\hbar$ — редуцированная постоянная Планка; $\omega_c = eB/m^*$ — циклотронная частота; e — заряд электрона. Эффективная масса, определенная из уравнения (1) при $T_1 = 8$ К и $T_2 = 4,2$ К (см. рис. 4, д), составляет $m^* \approx 0,033m_e$ (где m_e — масса свободного электрона). Подобное значение хорошо согласуется с величиной $m^* \approx 0,023 - 0,043m_e$ для нелегированных кристаллов Cd_3As_2 [27].

Стоит отметить, что при расчете концентрации носителей заряда из осцилляций ШдГ в действительности определяется объем поверхности Ферми V_F , так что

$$n_{\text{SDH}} = \gamma \frac{V_F}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (2)$$

где γ — кратность вырождения спектра. В обычных системах учитывают только спиновое вырождение, для которого $\gamma = 2$. Однако в случае Cd_3As_2 полагают, что присутствуют две эллипсоидальные поверхности Ферми, каждая из которых вырождена по киральности, т. е. $\gamma = 4$. Из рис. 4, г видно, что частота осцилляций ШдГ, не считая расщепления, практически не зависит от ориентации магнитного поля. Это позволяет предположить, что форма поверхности Ферми почти сферическая. Таким образом, получается, что $n_{\text{SDH}} \approx \gamma \cdot 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Ранее в работе [6] для образцов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ близкого к изучаемому нами составу ($x = 0,07$) были экспериментально определены концентрации и подвижности носителей заряда с помощью эффекта Холла. Учитывая, что холловская концентрация обычно равна или превосходит n_{SDH} , а исследуемый образец должен быть близок по параметрам к образцам, исследованным в работе [6], вероятнее, что в рассматриваемом случае $\gamma = 2$. При этом подвижность носителей заряда составляет $\sim 1,1 \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Полученные результаты свидетельствуют об устойчивости фазы ДПМ в Cd_3As_2 при добавлении цинка. Однако за счет меньшей массы атомов Zn в системе может измениться спин-орбитальное взаимодействие, влияющее на свойства ДПМ, что обуславливает значительный интерес к дальнейшему изучению твердых растворов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ различных составов.

Заключение

Из паровой фазы выращены игольчатые монокристаллы твердых растворов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$. Исследованы структурные свойства и низкотемпературное МС монокристалла $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$. Данные сканирующей электронной микроскопии, дифракции электронов и спектроскопии КРС свидетельствуют о его высоком кристаллическом совер-

шенстве. В области низких температур наблюдается гигантское анизотропное МС, а также осцилляции ШдГ. Полученные результаты указывают на сохранение особенностей фазы ДПМ при низком содержании цинка в кристалле. Установлено, что низких температурах в монокристалле $(\text{Cd}_{0.993}\text{Zn}_{0.007})_3\text{As}_2$ наблюдается высокая подвижность носителей заряда ($\sim 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) при их концентрации менее 10^{18} см^{-3} . Однако присутствуют указания на возможные отличия от свойств нелегированного Cd_3As_2 .

Библиографический список

1. Armitage N. P., Mele E. J., Vishwanath A. Weyl and Dirac semimetals in three dimensional solids // *Rev. Mod. Phys.* 2018. V. 90, Iss. 1. P. 015001. DOI: 10.1103/RevModPhys.90.015001
2. He L. P., Hong X. C., Dong J. K., Pan J., Zhang Z., Zhang J., Li S. Y. Quantum transport evidence for three-dimensional Dirac semimetal phase in Cd_3As_2 // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 113, N 24. P. 246402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.246402
3. 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, Iss. 8. P. 081306(R). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.081306
4. Zhang K., Pan H., Zhang M., Wei Z., Gao M., Song F., Wang X., Zhang R. Controllable synthesis and magnetotransport properties of Cd_3As_2 Dirac semimetal nanostructures // *RSC Advances*. 2017. V. 7, N 29. P. 17689—17696. DOI: 10.1039/c7ra02847d
5. Li C.-Z., Zhu R., Ke X., Zhang J.-M., Wang L. X., Zhang L., Liao Z.-M., Yu D.-P. Synthesis and photovoltaic properties of Cd_3As_2 faceted nanoplates and nano-octahedrons // *Cryst. Growth Design*. 2015. V. 15, N 7. P. 3264—3270. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00399
6. Galeeva A. V., Krylov I. V., Drozdov K. A., Knjazev A. F., Kochura A. V., Kuzmenko A. P., Zakhvalinskii V. S., Danilov S. N., Ryabova L. I., Khokhlov D. R. Electron energy relaxation under terahertz excitation in $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ Dirac semimetals // *Belstein J. Nanotechnology*. 2017. V. 8, N 1. P. 167—171. DOI: 10.3762/bjnano.8.17
7. Wang Q., Li C.-Z., Ge S., Li J.-G., Lu W., Lai J., Liu X., Ma J., Yu D.-P., Liao Z.-M., Sun D. Ultrafast broadband photodetectors based on three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 // *Nano Lett.* 2017. V. 17, N 2. P. 834—841. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04084
8. Walowski J., Munzenberg M. Perspective: Ultrafast magnetism and THz spintronics // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 120, N 14. P. 140901. DOI: 10.1063/1.4958846
9. Arushanov E. K. Crystal growth and characterization of P_3V_2 compounds // *Prog. Crystal. Growth. Charact.* 1981. V. 3, N 2—3. P. 211—255. DOI: 10.1016/0146-3535(80)900200-9
10. Володина Г. Ф., Захвалинский В. С., Кравцов В. Х. Кристаллическая структура $\alpha''-(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0.26$) // Кристаллография. 2013. Т. 58, № 4. С. 561—565. DOI: 10.7868/S0023476113040231
11. Arushanov E. K. P_3V_2 Compounds and Alloys // *Prog. Crystal. Growth. Charact.* 1992. V. 25, N 3. P. 131—201. DOI: 10.1016/0960-8974(92)90030-T
12. Белогорохов А. И., Захаров И. С., Князев А. Ф., Кочура А. В. Фотоэлектрические явления в кристаллах $\text{Cd}_{1.23}\text{Zn}_{1.77}\text{As}_2$, легированных селеном // *Неорганические материалы*. 2000. Т. 36, № 7. С. 788—791.
13. 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 // *Nature Materials*. 2015. V. 14, N 3. P. 280—284. DOI: 10.1038/nmat4143
14. Lovett D. R. Semimetals and narrow band semiconductors. London: Pion Limited, 1977. 256 p.
15. Арушанов Э. К., Князев А. Ф., Натепров А. Н., Радауцан С. И. Зависимость ширины запрещенной зоны $\text{Cd}_{3-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$ от состава // *ФТП*. 1983. Т. 17, № 7. С. 1202—1204.
16. Lu H., Zhang X., Bian Y., Jia S. Topological phase transition in single crystals of $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ // *Scientific Reports*. 2017. V. 7, N 1. P. 3148. DOI: 10.1038/s41598-017-03559-2
17. Sankar R., Neupane N., Xu S.-Y., Butler C. J., Zeljkovic I., Muthuselvar I. P., Huang F.-T., Guo S.-T., Karna S. K., Chu M.-W., Lee W.L., Lin M.-T., Jayavel R., Madhavan V., Hasan M. Z., Chou F. C. Large single crystal growth, transport property, and spectroscopic characterization of three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 // *Scientific Reports*. 2015. V. 5. P. 12966. DOI: 10.1038/srep12966
18. Ali M. N., Gibson Q., Jeon S., Zhou B. B., Yazdani A., Cava R. J. The crystal and electronic structures of Cd_3As_2 , the three-dimensional analogue of graphene // *Inorganic Chemistry*. 2014. V. 53. P. 4062—4067. DOI: 10.1021/ic403163d
19. Schonher P., Hesjedal T. Structural properties and growth mechanism of Cd_3As_2 nanowires // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106, N 1. P. 013115. DOI: 10.1063/1.4905564
20. Zhang K., Pan H., Zhang M., Wei Z., Gao M., Song F., Wang X., Zhang R. Controllable synthesis and magnetotransport properties of Cd_3As_2 Dirac semimetal nanostructures // *RSC Advances*. 2017. V. 7, N 29. P. 17689—17696. DOI: 10.1039/c7ra02847d
21. Cheng P., Zhang C., Liu Y., Yuan X., Song F., Sun Q., Zhou P., Zhang D. W., Xiu F. Thickness-dependent quantum oscillations in Cd_3As_2 thin films // *New J. Phys.* 2016. V. 18, N 8. P. 083003. DOI: 10.1088/1367-2630/18/8/083003
22. Kochura A. V., Marenkin S. F., Ril A. I., Zheludkevich A. L., Abakumov P. V., Knjazev A. F., Dobromyslov M. B. Growth and characterization of $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ composite // *J. Nano- and Electron. Phys.* 2015. V. 7, N 4. P. 04079. URL: <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/44550>
23. Sharafiev A., Gnezdilov V., Sankar R., Chou F. C., Lemmens P. Optical phonon dynamics and electronic fluctuations in the Dirac semimetal Cd_3As_2 // *Phys. Rev. B* 2017. V. 95, N 23. P. 235148. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.235148
24. Abrikosov A. A. Quantum linear magnetoresistance; solution of an old mystery // *J. Phys. A: Math. Gen.* 2003. V. 36, N 35. P. 9119—9131. DOI: 10.1088/0305-4470/36/35/301
25. Parish M. M., Littlewood P. B. Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors // *Nature*. 2003. V. 426, N 6963. P. 162—166. DOI: 10.1038/nature02073
26. Zhao Y., Liu H., Zhang C., Wang H., Wang J., Lin Z., Xing Y., Lu H., Liu J., Wang Y., Brombosz S. M., Xiao Z., Jia S., Xie X. C., Wang J. Anisotropic Fermi surface and quantum limit transport in high mobility three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 // *Phys. Rev. X* 2015. V. 5, N 3. P. 031037. DOI: 10.1103/PhysRevX.5.031037
27. Narayanan A., Watson M. D., Blake S. F., Bruyant N., Drigo L., Chen Y. L., Prabhakaran D., Yan B., Felser C., Kong T., Canfield P. C., Coldea A. I. Linear magnetoresistance caused by mobility fluctuations in n -doped Cd_3As_2 // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 114, N 11. P. 117201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.117201
28. Li H., He H., Lu H.-Z., Zhang H., Liu H., Ma R., Fan Z., Shen S.-Q., Wang J. Negative magnetoresistance in Dirac semimetal Cd_3As_2 // *Nature Comm.* 2016. V. 7. P. 10301. DOI: 10.1038/ncomms10301

Работа была поддержана Российским научным фондом (грант № 17-12-01345). А. П. Кузьменко благодарит Министерство образования и науки РФ за поддержку исследований комбинационного рассеяния света (грант № 16.2814.2017/ПЧ).

Статья поступила в редакцию 14 апреля 2017 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2017, vol. 20, no. 2, pp. 134–141.
DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-134-141

Synthesis and magnetoresistance of $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0.007$) crystals

A. V. Kochura^{1,§}, L. N. Oveshnikov^{2,3}, A. F. Knjazev⁴, A. P. Kuzmenko¹, A. B. Davydov³, S. Yu. Gavrilkin³,
E. A. Pilyuk⁵, V. S. Zakhvalinskii⁵, V. A. Kulbachinskii^{2,6}, B. A. Aronzon^{2,3}

¹ South–West State University, 94 50 Let Oktyabrya Str. 305040 Kursk, Russia

² National Research Centre «Kurchatov Institute», 1 Kurchatov Sq., 123182 Moscow, Russia

³ P. N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 53 Leninskii Prosp., 119991 Moscow, Russia

⁴ Kursk Construction College, 14 Sovetskaya Str., 305016 Kursk, Russia

⁵ State University of Belgorod, 85 Pobedy Str., 308015 Belgorod, Russia

⁶ M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russia

Abstract. The vapor phase growth of Cd_3As_2 — Zn_3As_2 (in the following $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$) solid solutions process is described. The $(\text{Cd}_{0.993}\text{Zn}_{0.007})_3\text{As}_2$ solid solution single crystals were synthesized. Scanning electron microscopy and electron diffraction data suggest high crystalline quality of studied sample. Its structure and surface morphology, indicating the presence of growth nuclei and cleavage planes, were investigated. Giant anisotropic magnetoresistance and Shubnikov — de Haas oscillations were observed at low temperatures. Obtained results suggests that peculiarities of Dirac semimetal phase persist in $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ solid solution at low zinc content. At the same time, there are indications of some differences with initial Cd_3As_2 properties.

Keywords: cadmium arsenide, zinc arsenide, solid solution, vapor phase synthesis, Dirac semimetal, anisotropic magnetoresistance, Shubnikov—de Haas effect

References

- Armitage N. P., Mele E. J., Vishwanath A. Weyl and Dirac semimetals in three dimensional solids. *Rev. Mod. Phys.*, 2018, vol. 90, no. 1, p. 015001. DOI: 10.1103/RevModPhys.90.015001
- He L. P., Hong X. C., Dong J. K., Pan J., Zhang Z., Zhang J., Li S. Y. Quantum transport evidence for three-dimensional Dirac semimetal phase in Cd_3As_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 2014, vol. 113, no. 24, p. 246402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.246402
- 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, vol. 92, no. 8, p. 081306(R). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.081306
- Zhang K., Pan H., Zhang M., Wei Z., Gao M., Song F., Wang X., Zhang R. Controllable synthesis and magnetotransport properties of Cd_3As_2 Dirac semimetal nanostructures. *RSC Advances*, 2017, vol. 7, no. 29, pp. 17689–17696. DOI: 10.1039/c7ra02847d
- Li C.-Z., Zhu R., Ke X., Zhang J.-M., Wang L. X., Zhang L., Liao Z.-M., Yu D.-P. Synthesis and photovoltaic properties of Cd_3As_2 faceted nanoplates and nano-octahedrons. *Cryst. Growth Design*, 2015, vol. 15, no. 7, pp. 3264–3270. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00399
- Galeeva A. V., Krylov I. V., Drozdov K. A., Knjazev A. F., Kochura A. V., Kuzmenko A. P., Zakhvalinskii V. S., Danilov S. N., Ryabova L. I., Khokhlov D. R. Electron energy relaxation under terahertz excitation in $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ Dirac semimetals. *Belstein J. Nanotechnology*, 2017, vol. 8, no. 1, pp. 167–171. DOI: 10.3762/bjnano.8.17
- Wang Q., Li C.-Z., Ge S., Li J.-G., Lu W., Lai J., Liu X., Ma J., Yu D.-P., Liao Z.-M., Sun D. Ultrafast broadband photodetectors based on three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Nano Letters*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 834–841. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04084
- Walowski J., Munzenberg M. Perspective: Ultrafast magnetism and THz spintronics. *J. Appl. Phys.*, 2016, vol. 120, no. 14, p. 140901. DOI: 10.1063/1.4958846
- Arushanov E. K. Crystal growth and characterization of In_3V_2 compounds. *Prog. Crystal. Growth. Charact.*, 1981, vol. 3, no. 2–3, pp. 211–255. DOI: 10.1016/0146-3535(80)90020-9
- Volodina G. F., Zakhvalinskii V. S., Kravtsov V. Kh. Crystal structure of $\alpha''-(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0.26$). *Crystallography Reports*, 2013, vol. 58, no. 4, pp. 563–567. DOI: 10.1134/S1063774513040226
- Arushanov E. K. In_3V_2 compounds and alloys. *Prog. Crystal. Growth. Charact.*, 1992, vol. 25, no. 3, pp. 131–201. DOI: 10.1016/0960-8974(92)90030-T
- Belogorokhov A. I., Zakharov I. S., Knyazev A. F., Kochura A. V. Photoelectric properties of Se-doped $\text{Cd}_{1.23}\text{Zn}_{1.77}\text{As}_2$ crystals. *Inorganic Materials*, 2000, vol. 36, no. 7, pp. 653–656. DOI: 10.1007/BF02758414
- 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 . *Nature Materials*, 2015, vol. 14, no. 3, pp. 280–284. DOI: 10.1038/nmat4143
- Lovett D. R. Semimetals and narrow band semiconductors. London: Pion Limited, 1977. 256 p.
- Arushanov E. K., Knyazev A. F., Nateprov A. N., Radautsan S. I. Energy gap dependence of $\text{Cd}_{3-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$ on composition. *Semiconductors*, 1983, vol. 17, no. 7, pp. 759–761.
- Lu H., Zhang X., Bian Y., Jia S. Topological Phase Transition in Single Crystals of $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, no. 1, p. 3148. DOI: 10.1038/s41598-017-03559-2
- Sankar R., Neupane N., Xu S.-Y., Butler C. J., Zeljkovic I., Muthuselvar I. P., Huang F.-T., Guo S.-T., Karna S. K., Chu M.-W., Lee W.-L., Lin M.-T., Jayavel R., Madhavan V., Hasan M. Z., Chou F. C. Large single crystal growth, transport property, and spectroscopic characterization of three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, p. 12966. DOI: 10.1038/srep12966
- Ali M. N., Gibson Q., Jeon S., Zhou B. B., Yazdani A., Cava R. J. The crystal and electronic structures of Cd_3As_2 , the three-

Information about authors:

Alexey V. Kochura^{1,§}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Deputy Director (akochura@gmail.com); **Leonid N. Oveshnikov**^{2,3}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Research Engineer (Oveshln@gmail.com); **Anatoly F. Knjazev**⁴: Dr. Sci. (Phys.–Math.) (tol46@mail.ru); **Alexander P. Kuzmenko**¹: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Director (apk3527@mail.ru); **Alexander B. Davydov**³: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (sanyadav@yandex.ru); **Sergey Yu. Gavrilkin**³: Researcher (gavrs@lebedev.ru); **Evgeny A. Pilyuk**⁵: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (pilyuk@yandex.ru); **Vasily S. Zakhvalinskii**⁵: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor (v_zaxval@mail.ru); **Vladimir A. Kulbachinskii**^{2,6}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of Department (kulb@mig.phys.msu.ru); **Boris A. Aronzon**^{2,3}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief Researcher (aronzon@mail.ru)

§ Corresponding author

dimensional electronic analogue of grapheme. *Inorganic Chemistry*, 2014. vol. 53, pp. 4062—4067. DOI: 10.1021/ic403163d

19. Schonher P., Hesjedal T. Structural properties and growth mechanism of Cd_3As_2 nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, vol. 106, no. 1, p. 013115. DOI: 10.1063/1.4905564

20. Zhang K., Pan H., Zhang M., Wei Z., Gao M., Song F., Wang X., Zhang R. Controllable synthesis and magnetotransport properties of Cd_3As_2 Dirac semimetal nanostructures. *RSC Advances*, 2017, vol. 7, no. 29, pp. 17689—17696. DOI: 10.1039/c7ra02847d

21. Cheng P., Zhang C., Liu Y., Yuan X., Song F., Sun Q., Zhou P., Zhang D. W., Xiu F. Thickness-dependent quantum oscillations in Cd_3As_2 thin films. *New J. Phys.*, 2016, vol. 18, no. 8, p. 083003. DOI: 10.1088/1367-2630/18/8/083003

22. Kochura A. V., Marenkin S. F., Ril A. I., Zheludkevich A. L., Abakumov P. V., Knjazev A. F., Dobromyslov M. B. Growth and characterization of $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ composite. *J. Nano- and Electron. Phys.*, 2015, vol. 7, no. 4, p. 04079. URL: <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/44550>

23. Sharafiev A., Gnezdilov V., Sankar R., Chou F. C., Lemmens P. Optical phonon dynamics and electronic fluctuations in the Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Phys. Rev. B*, 2017, vol. 95, no. 23, p. 235148. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.235148

24. Abrikosov A. A. Quantum linear magnetoresistance; solution of an old mystery. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 2003, vol. 36, no. 35, pp. 9119—9131. DOI: 10.1088/0305-4470/36/35/301

25. Parish M. M., Littlewood P. B. Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors. *Nature*, 2003, vol. 426, no. 6963, pp. 162—166. DOI: 10.1038/nature02073

26. Zhao Y., Liu H., Zhang C., Wang H., Wang J., Lin Z., Xing Y., Lu H., Liu J., Wang Y., Brombosz S. M., Xiao Z., Jia S., Xie X. C., Wang J. Anisotropic Fermi surface and quantum limit transport in high mobility three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Phys. Rev. X*, 2015, vol. 5, no. 3, p. 031037. DOI: 10.1103/PhysRevX.5.031037

27. Narayanan A., Watson M. D., Blake S. F., Bruyant N., Drigo L., Chen Y. L., Prabhakaran D., Yan B., Felser C., Kong T., Canfield P. C., Coldea A. I. Linear magnetoresistance caused by mobility fluctuations in n -doped Cd_3As_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 2015, vol. 114, no. 11, p. 117201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.117201

28. Li H., He H., Lu H.-Z., Zhang H., Liu H., Ma R., Fan Z., Shen S.-Q., Wang J. Negative magnetoresistance in Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Nature Comm.*, 2016, vol. 7, p. 10301. DOI: 10.1038/ncomms10301

Acknowledgments. *The work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 17-12-01345). A. P. Kuzmenko thanks the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for supporting the research of Raman scattering (Grant No. 16.2814.2017/PC).*

Received April 14, 2017

* * *