

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТВЁРДОГО РАСТВОРА $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки 22.03.01 Материаловедение и
технологии материалов очной формы обучения, группы 07001415
Морочо Амбойя Александер Альфредо

Научный руководитель
профессор кафедры общей и
прикладной физики, доктор
физико-математических наук
Захвалинский В.С.

БЕЛГОРОД 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1 Литературный обзор.....	5
1.1 Методы получения монокристаллических материалов.....	5
1.1.1 Рост кристаллов в процессе твердофазного превращения...5	
1.1.2 Рост кристаллов из расплава в однокомпонентной системе.6	
1.1.3 Рост кристаллов из паров.....8	
1.1.4 Рост кристаллов из жидких растворов.....9	
1.2 Выращивание кристаллов по методу Бриджмена – Стокбаргега.....12	
1.2.1 Оборудование.....12	
1.3 Полумагнитные полупроводники и топологические полуметаллы.....15	
1.3.1 Полумагнитные полупроводники.....15	
1.3.1.1 Кристаллическая структура.....16	
1.3.1.2 Эффект Шубникова-де Гааза.....18	
1.3.2 Топологические полуметаллы.....19	
1.3.2.1 Вейлевские полуметаллы.....23	
1.3.2.2 Дираковские полуметаллы.....29	
1.3.2.3 Полуметаллы Вейля и Дирака в трехмерных физических тел.....30	
Глава 2 Материал, методика исследования и техника безопасности проведения эксперимента.....	32
2.1 Устройство ко-фокального (совмещённого) OmegaScora AIST-NT рамановского микроскопа.....	34
2.2 Высокопольная измерительная система без криогена.....	37
2.2.1 Система криохладителя.....	38
2.2.2 Криостат.....	38
2.2.3 Сверхпроводящие магниты.....	38
2.2.4 Контроль температуры образца.....	39
2.1.5 Термометрия образца.....	39
2.1.6 Стойка электроники.....	39
2.3 Техника безопасности проведения эксперимента.....	40

2.3.1 Системы вакуума и высокого давления.....	40
2.3.2 Сверхпроводящие магниты.....	42
2.3.3 Электрооборудование.....	42
2.2.4 Подъем и транспортировка.....	43
Глава 3 Результаты исследования и их обсуждение, экономическое обоснование внедрения разработки	44
3.1 Проблема выращивания монокристаллов по методу Бриджмена – Стокбарега.....	44
3.2 Влияние магнитного поля и температуры на электрические свойства $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x= 0.45$)	46
3.3 Экономическое обоснование внедрения разработки.....	60
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	61
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	63

ВВЕДЕНИЕ

Поскольку соединения мышьяка с кадмием и цинком показывают интересные и совершенно разные полупроводниковые свойства, казалось наиболее привлекательным для изучения электрических свойств трехкомпонентной системы Cd, As, - Zn, As, в псевдобинарном диапазоне.

Соединения Cd_3As_2 и Zn_3As_2 относятся к группе полупроводников и полуметаллов $A_3^II B_2^V$, которые хорошо известны своими потенциальными применениями в высокоэффективных солнечных элементах и оптоэлектронных устройствах [1-4]. Недавние исследования Cd_3As_2 показали топологический аспект его электрических свойств [5-9]. Расчет структуры полосы предсказал, что Cd_3As_2 представляет собой трехмерную (3D) полуметалл Дирака с инверсионной зоной [5]. На основе электрических транспортных измерений две экспериментальные группы обнаружили сверхвысокую подвижность электронов Дирака [8,9].

Изменения структур и физических свойств поликристаллического $Cd_{1-x}Zn_x)_3As_2$ и $Cd_3(As_{1-x}P_x)_2$ изучались в работах [10-14] $(Cd_{1-x}Zn_x)_3As_2$ кристаллизуются в примитивной тетрагональной структуре [10]. Большинство из них подвергаются переход от n- до p-типа, когда x возрастает в $(Cd_{1-x}Zn_x)_3As_2$ [11, 12], а ширина запрещенной зоны линейно увеличивается с долей Zn, согласно магнитооптическим измерениям [13]. В связи с тем, что структуры арсенидов Cd_3As_2 и Zn_3As_2 идентичны, некоторые их твердых растворов могут обладать интересными полупроводниковыми свойствами и изучение электрических свойств таких систем представляется очень интересным.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Методы получения монокристаллических материалов

1.1.1 Рост кристаллов в процессе твердофазного превращения

Существуют пять основных твердофазных методов выращивания кристаллов:

- рекристаллизация посредством отжига деформации;
- рекристаллизация при спекании;
- рекристаллизация при полиморфных превращениях;
- рекристаллизация при расстекловании;
- рекристаллизация с выпадением преципитатов.

Эти методы позволяют вести процессы выращивания при низких температурах без дополнительных компонентов. Форма растущего кристалла устанавливается заранее, что позволяет легко выращивать проволоки, фольги и т. д. Нужную ориентацию кристаллу придают, изгибая образец так, чтобы его монокристалльная область была правильно ориентирована относительно осей образца. Еще одно преимущество рассматриваемых методов (не относящееся к рекристаллизации с выпадением преципитатов) состоит в том, что в процессе выращивания распределение примесей и других дополнительных компонентов в растущем кристалле не меняется и остаётся таким же, как и в исходном материале, если, разумеется, не учитывать относительно медленных процессов диффузии в твердом состоянии. Главным же их недостаток заключается в высокой плотности потенциальных центров твердофазной кристаллизации, трудностях управления зародышеобразованием и, следовательно, выращивания крупных монокристаллов.

1.1.2 Рост кристаллов из расплава в однокомпонентной системе

Выращивать кристаллы в однокомпонентной системе по многим причинам предпочитают из расплава. По существу, такое выращивание представляет собой контролируруемую кристаллизацию, такой процесс легче управляемый, нежели другие методы выращивания. По-видимому, рост по механизму жидкость-кристалл (ЖК) представляет собой самый распространенный процесс промышленного выращивания монокристаллов. Этот метод начали изучать раньше других (не считая кристаллизации из водных растворов) и исследовали, по-видимому, интенсивнее всего. Может показаться, что метод выращивания из расплава способен удовлетворить все потребности ученых и практиков в кристаллах, но это, разумеется, наверно, так как многие вещества не удается выращивать из их собственных чистых расплавов. Это может объясняться следующим причинами:

- материал разлагается еще до расплавления или плавится инконгруэнтно;
- вещество сильно возгоняется до его расплавления или у него слишком велика упругость пара при температуре плавления;
- нужная полиморфная модификация структурно неустойчива в соприкосновении с расплавом, а в результате твердофазных переходов качественные кристаллы в данной модификации не получаются;
- температура плавления столь высока, что выращивание кристаллов из расплава практически невозможно;
- условия выращивания не допускают введения того или иного активатора в кристалл.

Но если таких причин нет, то экспериментатор обращается в первую очередь к способам выращивания из расплава. Разделение систем на одно и многокомпонентные применительно к выращиванию их в некоторых «граничных» случаях несколько условно. Тем не менее, такая классификация полезна. Строго говоря, рост в однокомпонентной системе не должен

включать никаких систем, в которых присутствуют какие-либо другие компоненты или случайные примеси и активаторы. Но, поскольку все материалы содержат примеси, такая точка зрения полностью исключает рост в однокомпонентной системе из числа реальных процессов. Поэтому необходимо четко представлять себе, что под выращиванием в многокомпонентных системах подразумевается рост, когда второй компонент вводится специально с целью снижения температуры плавления кристаллизуемого материала (такой процесс обычно называется ростом из расплава). На практике понятие «рост в однокомпонентной системе» допускает присутствие примесей и активаторов, но при условии, что концентрация их достаточно низка, чтобы диффузионные процессы не имели решающего значения.

В идеальном случае выращивание из однокомпонентного расплава можно проводить с довольно высокими скоростями (диффузия не лимитирует скорости кристаллизации) и получать довольно чистые кристаллы (поскольку дополнительные компоненты отсутствуют и не создают загрязнений). В простейших случаях все, что необходимо знать для выращивания, ограничивается температурой плавления материала. Поэтому рост из расплава есть основной метод выращивания кристаллов. В данной главе и рассматриваются этот метод и близкие к нему другие методы

Простейший способ выращивания кристаллов по ЖК- механизму – неконтролируемая кристаллизация расплава. Трудность состоит в том, что конечный продукт, как правило, представляет собой тонкозернистую поликристаллическую массу с отдельными монокристаллическими включениями разных размеров. Типичным примером служат металлические отливки. Иногда удается идентифицировать монокристаллические зерна подходящего размера и выделить их из общей массы для исследований. Обычно для этого используют стандартные металлографические методы исследования, в том

числе полировку и соответствующее травление. Но поскольку первоначальное зарождение происходит случайно, крупные кристаллы попадают редко.

Действительно, когда обнаруживаются крупные кристаллиты, это дает основание полагать, что данное вещество должно достаточно легко образовывать монокристаллы при некотором усовершенствовании методики выращивания из расплава. Все остальные методы преследуют цель добиться контролируемого зарождения с тем, чтобы затравкой для последующего роста служил один или хотя бы несколько зародышей. Поэтому в подобных методах используется контролируемый температурный градиент, позволяющий локализовать зону максимального переохлаждения расплава на небольшом участке у зародыша, причем в большинстве случаев все они предусматривают искусственные затравки.

1.1.3 Рост кристаллов из паров

Выращивание кристаллов из паров, или, как говорят иначе из газовой фазы, в однокомпонентной системе происходит практически аналогично выращиванию в многокомпонентной системе. К выращиванию из газовой фазы прибегают и для получения больших кристаллов, и для получения тонких плёнок на кристаллах, выращенный другими методами. Последний метод обычно называют эпитаксиальным выращиванием из газовой фазы. Одно из преимуществ методов выращивания из газовой фазы заключается в том, что при таких методах очень часто оказывается возможным заранее рассчитать константы равновесия предполагаемых реакций их температурную зависимость. Методы выращивания по механизму пар – кристалл можно систематизировать следующим образом:

1. Методы выращивания в однокомпонентных системах.

- методы сублимации- конденсации;

- методы распыления;
- методы ионного внедрения.

2. Методы выращивания в многокомпонентных системах.

- выращивание при обратимых реакциях;
- выращивание при необратимых реакциях.

Среди метода выращивания в однокомпонентных системах только методы распыления нашли широкое применение при выращивании кристаллов, но их в основном используют для получения эпитаксиальных пленок. Методы сублимации – конденсации имеют ограниченное применение, поскольку довольно мало таких веществ, у которых упругость пара была бы достаточно высокой для роста. Вообще говоря, можно вводить дополнительные компоненты, связывающие нелетучие соединения в летучие комплексы; в этом случае рост осуществляется в процессе реакции. Ионное внедрение, строго говоря, нельзя считать методом выращивания. Это скорее способ активации уже выращенных кристаллов.

При выращивании кристаллов из газовой фазы в однокомпонентных системах не возникает проблем, связанных с примесями, но обычно требуются более высокие температуры. В многокомпонентных же системах кристаллы обычно растут при более низких температурах, и поэтому такой метод пригоден для получения кристаллов низкотемпературных полиморфных модификаций и веществ, испаряющихся incongruently. Он применяется также там, где по условиям эксперимента невозможно создать температуры, необходимые для роста кристаллов в однокомпонентных системах.

1.1.4 Рост кристаллов из жидких растворов

Разные методы выращивания кристаллов в многокомпонентных системах, содержащих жидкую фазу, имеют много общего. При таких методах сверх кристаллизующейся фазы всегда имеются дополнительные компоненты, им присущи все недостатки, связанные с ростом в многокомпонентных системах. Но эти методы дают и определенное преимущество, связанное с низкими температурами процессов. Поскольку кристаллы выращиваются из многокомпонентной жидкости, их рост во всех случаях можно рассматривать как кристаллизацию из раствора. И действительно, основные различия разных методов носят технический, а не принципиальный характер и связаны с типом применяемого растворителя.

Методы выращивания удобно рассматривать, взяв за основу используемый растворитель, так, как и оборудование, и область применимости, и проблемы, и подход – все это в значительной степени определяется выбором растворителя. Но нужно иметь в виду, что более правильно было бы классифицировать методы по способу создания пересыщений.

1. Изотермические методы (методы постоянной температуры)

- Испарение растворителя или снижение растворимости путем добавления другого растворителя используется главным образом при выращивании кристаллов из водных растворов и из раствора в расплаве).
- Перепад температуры (используют главным образом при выращивании в гидротермальных условиях, из водных растворов и из растворов в расплаве; сюда относится также метод зонной плавки с градиентом температуры, когда зону температурного градиента перемешают вдоль образца).
- Химическая или электрохимическая реакция (используются в основном при выращивании из водных растворов).

2. Неизотермические методы (с изменением температуры)

- Медленное охлаждение (применяют главным образом при выращивании из водных растворов, или в жидких металлах и из растворов в расплавах).
- Зонное плавление при наличии температурного градиента, когда градиент приложен ко всему образцу.

Преимущество изотермических методов заключается, естественно, в лучшем контроле за любыми зависящими от температуры свойствами кристалла, если нужная фаза устойчива в узкой температурной области, то ее получение в изотермическом процессе более вероятно. Если коэффициент распределения примесей, активаторов или компонентов зависит от температуры, то изотермический процесс будет давать более однородные кристаллы. Основное преимущество процессов медленного охлаждения связано с меньшей характерной длиной диффузионного переноса, позволяющей получать нужные скорости роста без сложных систем регулирования и без дорогостоящей аппаратуры.

Методы испарения растворителя или снижения концентрации растворителя, или снижения растворимости за счет добавления другого растворителя имеют тот недостаток, что если коэффициент распределения примесей и прочее зависит от концентрации растворителя, то возникает проблема неоднородностей в кристаллах. Введение другого растворителя столь же трудно контролировать, как и химическую реакцию, и поэтому иногда приходится прибегать к таким ухищрениям, как выращивание из геля.

При использовании методов температурного перепада возникают проблемы диффузионного переноса и растворения кристалла, тогда так химическая и электрохимическая реакция трудно поддаются контролю.

1.2 Выращивание кристаллов по методу Бриджмена – Стокбаргера

1.2.1 Оборудование

Для выращивания кристаллов по методу Бриджмена – Стокбаргера необходимо следующее оборудование:

- тигель (или лодочка) нужной формы и из материалов, соответствующих кристаллизуемому веществу, газовой среде, в которой проводится рост, и температуре выращивания;
- печь, обеспечивающая создание нужного температурного градиента;
- приборы и оборудование для измерения и регулирования температуры, а в некоторых случаях и для программного изменения температуры, а также приспособления для опускания тигля.

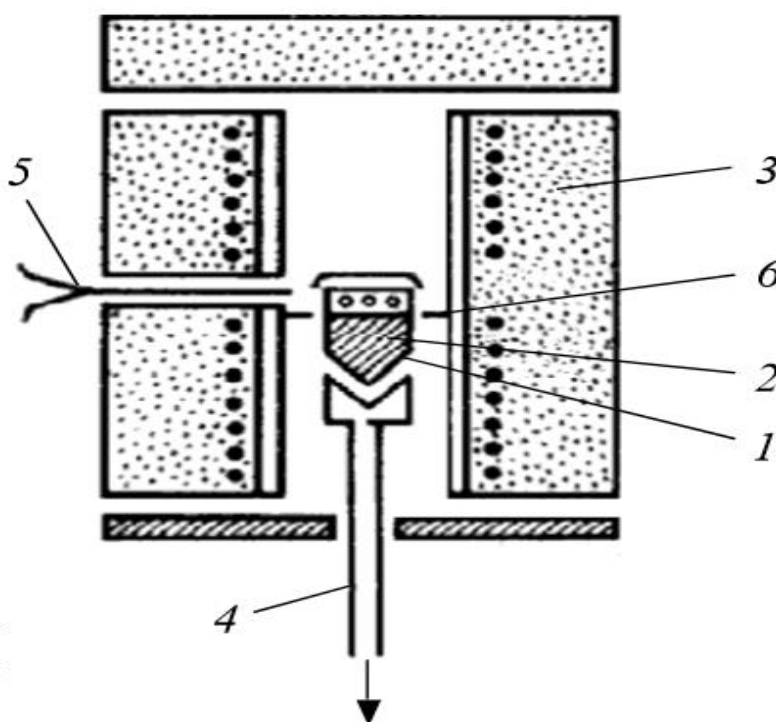


Рис. 1.1 Схема установки для выращивания монокристаллов по методу Стокбаргера – Бриджмена: 1 – тигель с расплавом; 2 – кристалл; 3 – печь; 4 – холодильник; 5 – термopара; 6 – тепловой экран

Особенно удобный способ регулирования переохлаждения, находимого для образования монокристалла, первым предложил Бриджмен [15]. В дальнейшем его усовершенствовал Стокбаргер, и он получил название метода Бриджмена-Стокбаргера.

Суть метода состоит в том, чтобы создать зарождение на единственной границе между расплавом и кристаллов и проводить кристаллизацию в поле температурного градиента. Кристаллизуемый материал обычно находится в цилиндрическом тигле. (см. рис. 1.2, а и б), а тигель отпускают через поле температурного градиента (см. рис. 1.2, з) или нагреватель поднимают вдоль тигля. В некоторых случаях тигель неподвижно закрепляют в печи, сконструированной так, что температурный градиент в ней близок к постоянному, и затем дают печи остыть (см. рис. 1.2, и). Естественно, что в печи существует зона с почти постоянным градиентом (а - б на рис. 1.2, к) как это требуется при выращивании посредством охлаждения. В обоих случаях изотерму, перпендикулярную оси тигля, заставляют перемещаться через него достаточно медленно, чтобы граница кристалл – расплав успевала следовать за ней. Как правило, в начале эксперимента все содержимое тигля расплавляется и при первом зарождении образуется несколько кристаллитов. Превалирование на границе раздела кристалл – расплав одного из таких кристалликов обеспечивается тем или иным из перечисляемых ниже способов.

1. Дно тигля делают коническим (см. рис. 1.2, б) так что первоначально переохлаждается только малый объем расплава. В итоге образуется только один зародышу. Если же возникает несколько зародышей, то один из них (с наиболее благоприятной ориентацией) станет доминировать на всей границе раздела.

2. Тигель изготавливают с капиллярным концом (см. рис. 1.2, в). Расплав первоначально переохлаждается в очень маленьком объеме. Если в капилляре образуется несколько кристаллов, то велика вероятность, что с продвижением фронта кристаллизации через капилляр один из них вырастет и заполнит всю поверхность раздела.

3. Конец тигля конической формы соединяют с основным объемом тигля тонким капилляром (см. рис. 1.2, г). Этому варианту присущи преимущества обоих первых способов.

4. На конце тигля конической формы (см. рис. 1.2, д) предусматривают одно-два расширения, которые соединяют друг с другом и с тиглем капиллярами. Ясно, что число таких расширений с капиллярными переходами может быть и больше двух. Такая конструкция тигля обеспечивает первоначальное зарождение в очень малом объеме (у конусного окончания) и способствует отбору монокристалльного участка из расширения в качестве затравки при прорастании через капилляр.

Ясно, что конфигурациями, аналогичными изображенным на рис. 1.2, а - д, можно воспользоваться и при выращивании в открытых лодочках (иногда такой способ называют методом Чалмерса (см. рис. 2.1, е и ж). В этом случае чаще пользуются горизонтальными, а не вертикальными печами.

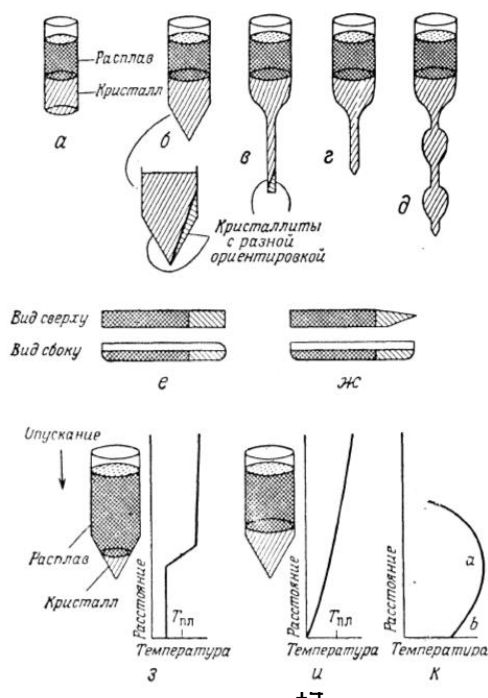


Рис. 1.2 Формы тиглей и лодочек, Используемых при выращивании кристаллов методом Бриджменна-Стокбаргера и аналогичными методами

1.3 Полумагнитные полупроводники и топологические полуметаллы

1.3.1 Полумагнитные полупроводники

Полумагнитные полупроводники (ПМП) или, альтернативно, разбавленные магнитные полупроводники (РМП) представляют собой полупроводниковые соединения, в которых часть катионов заменяется переходными металлами или редкоземельными элементами с частично заполненными d – и f – оболочками соответственно.

Наличие таких ионов, случайно распределенных в решетке хозяина, приводит к двум видам взаимодействиям (i) обменное взаимодействие $sp - d$ ($sp - f$) между носителями зоны и локализованными магнитными моментами этих ионов и (ii) взаимодействия $d - d$ ($f - f$) между самими ионами.

Среди ПМП наиболее известными являются соединения II-VI легированные Mn, которые были изучены в течение последних двух десятилетий [16].

В последние годы количество ПМП было дополнительно увеличено путем добавления к соединениям II-V: Fe, Co, Cr и редкоземельных элементов, а также с использованием соединений IV-VI в качестве принимающих полупроводников; Все эти материалы широко представлены в книгах [17 – 20] и последних обзорных статьях [21 – 26]. Совсем недавно, используя метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МБЭ), также успешно получены соединения III-V легированные Mn [27].

В связи с этим, ПМП на основе соединений II-V гораздо менее известны, несмотря на их чрезвычайно привлекательные магнитные и

транспортные свойства; Прежде всего, следует подчеркнуть, что эти материалы характеризуются наименьшим расстоянием катионами среди известных ПМП (0,29 нм в $(Zn_{1-x}Mn_x)_3As_2$ по сравнению с 0,38 нм - минимум для других), что приводит к тому, что оба типа обменных взаимодействий, упоминающие выше, намного сильнее, чем у других.

Среди всех соединений II – V группа $II_3 – V_2$ наиболее известными являются три члена этой группы, а именно Cd_3As_2 , Zn_3As_2 и Zn_3P_2 , которые были (в указанном порядке) успешно легированы Mn с образованием тройных ПМП, то есть $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ (CMA) [28-31] $(Zn_{1-x}Mn_x)_3As_2$ (ZMA) [32] и $(Zn_{1-x}Mn_x)_3P_2$ (ZMP) [33], а также четвертичный материал $(Cd_{1-x-y}Zn_yMn_x)_3As_2$ (CZMA) [34]; Также недавно был опубликован новый II_3-V_2 SMSC, но легированный Fe, а именно $(Zn_{1-x}Fe_x)_3As_2$ (ZFA) [35].

1.3.1.1 Кристаллическая структура

Кристаллическая структура соединений II_3V_2 , образующая базу для получения тройных и четвертичных ПМП, довольно сложна, как показано на

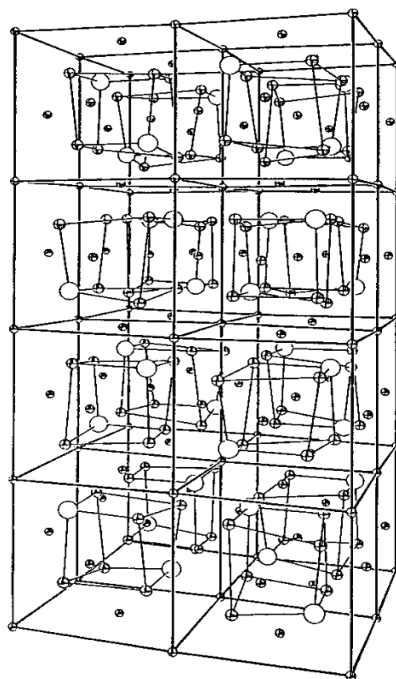


Рис. 1.3 Элементарная тетрагональная решетка α - Zn_3As_2

рис. 1.3. Тетрагональная элементарная ячейка α - Zn_3As_2 содержит 160 атомов (96 Zn и 64 As) и может быть разделена на 16 кубиков флюорита, и может быть разделен на 16 кубиков флюорита при условии, что $c = 2a$, где a и c – константы тетрагональной решетки. Каждый кубик флюорита содержит 4 атома As на ГЦК решетке (постоянная решетки $a_0 = a/2$) и 6 атомов Zn внутри куба на искаженной кубической решетке ($a = a_0/2$) с двумя вакансиями, связанными диагональю тела.

Элементарная ячейка Cd_3As_2 очень похожа на элементарную ячейку Zn_3As_2 , с немного большими константами тетрагональной решетки. Выше комнатной температуры Cd_3As_2 проходит через несколько фазовых переходов, которые показаны на рис. 1.4. Помимо α -фазы, также важна α'' -фаза, которая встречается в образцах СМА, СЗМА и ZMP; в последнем случае это связано с тем, что сама Zn_3P_2 кристаллизуется в α'' -фазе, а ее элементарная ячейка содержит 40 атомов (24 Zn и 16 P) [36, 37]. Однако, как α , так и α'' -фазы очень похожи, и единственной разницей между структурами является расположение упомянутых выше катионных вакансий, которые в α'' -фазы помещаются на одну и ту же поверхность флюоритового куба то есть связаны диагональю грани.

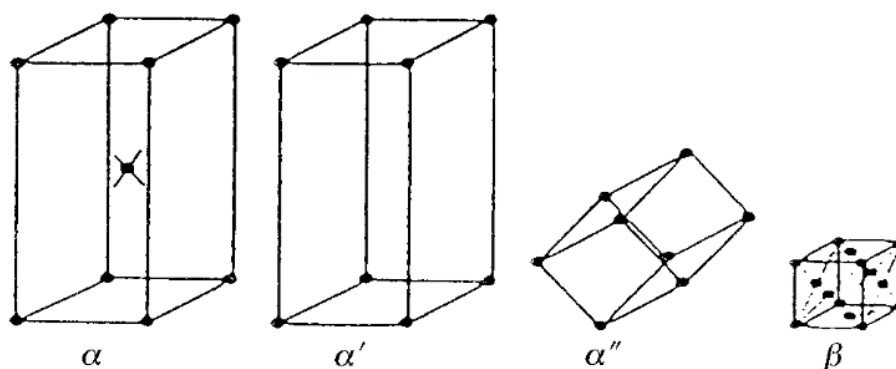


Рис. 1.4 Элементарные ячейки разных фаз Cd_3As_2 . При повышении температуры фазовые переходы $\alpha \rightarrow \alpha'$, $\alpha' \rightarrow \alpha''$ и $\alpha'' \rightarrow \text{В}$ встречаются при 220 °С, 475 °С и 595 °С, соответственно

Во всех соединениях $\text{A}_3^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{V}}$ (А – Zn, Cd; В – Р, As) и твердых растворах на их основе атомы неметаллов образуют несколько искаженную плотнейшую кубическую упаковку, а атомы металлов заполняют в ней тетраэдрические пустоты. При описании структур этих соединений обычно выделяется общий фрагмент – “ячейка” дефектного антифлюорита, в которой места атомов Са структуры CaF_2 занимают анионы В, а в позициях атомов F располагаются катионы А. В каждой такой “ячейке” есть две тетраэдрические пустоты.

Соединения $\text{A}_3^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{V}}$ и их твердые растворы образуют при нагревании ряд полиморфных модификаций: α -, α' -, α'' -, α''' - фазы, устойчивые при комнатной температуре, и высокотемпературные β -фазы. В кубических структурах β -модификаций с ячейкой флюоритового типа атомы металлов статистически заселяют тетраэдрические пустоты, а в тетрагональных структурах α -фаз размещение атомов металлов упорядоченное – вакантными остаются две тетраэдрические пустоты, находящиеся на телесной диагонали “флюоритовой ячейки”. Взаимное расположение таких “ячеек” определяет структурные особенности всех α -фаз соединений $\text{A}_3^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{V}}$.

1.3.1.2 Эффект Шубникова-де Гааза

Эффект Шубникова-де Гааза (ШдГ) представляет собой осциллирующее изменение магнетосопротивления, которое следует из квантования электронных состояний Ландау в магнитном поле. Исследование ШдГ СМА в поле $B \leq 5$ Т [28] первым показал, что соединение II-V, такое как Cd_3As_2 , легированное Mn, проявляет признаки,

характерные для ПМП, т. е. в отличие от обычных полупроводников, сильная немонотонная зависимость амплитуды колебаний ШдН от магнитного поля и температуры проявляется.

Температурная зависимость (см. рис. 1.5) для СМА показывает, что амплитуда ШдГ в фиксированном поле монотонно не уменьшается с температурой, а проявляет гораздо более сложное поведение, даже исчезая при определенных температурах.

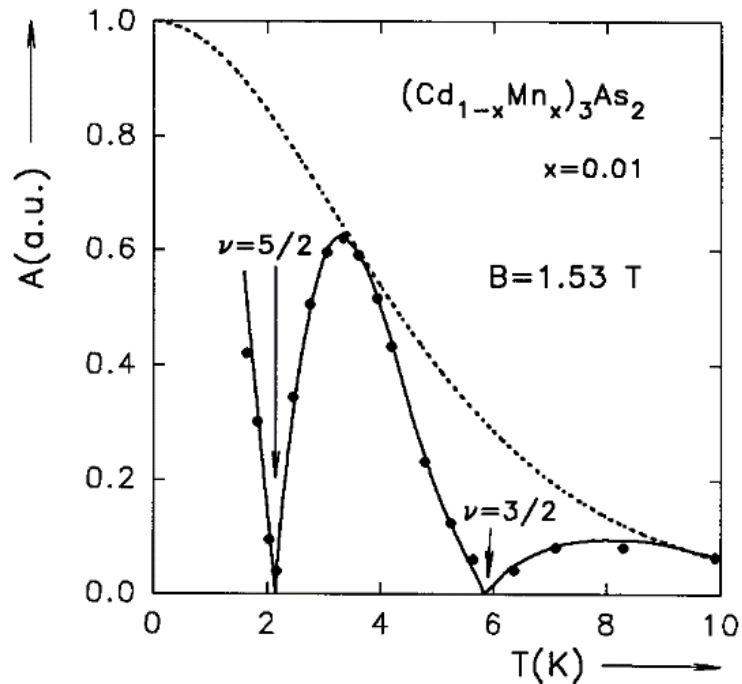


Рис.1.5 Экспериментальная и расчетная (сплошная линия) температурная зависимость амплитуды ШдГ в СМА с $x = 0:01$. Ломанная линия представляет собой амплитуду ШдГ в эквивалентном немагнитном полупроводнике [28, 29] (а.у. всегда означает произвольные единицы измерения)

В тройном ПМ, таком как СМА, изменение содержания Mn влияет как на зонную структуру так и на магнитные свойства системы. Это неудобство может быть в значительной степени преодолено в четвертичных сплавах, таких как CZMA, что позволяет контролировать зонную структуру по содержанию Zn независимо от количества Mn, ответственного за магнитные свойства.

1.3.2 Топологические полуметаллы

Топологические полуметаллы дают доступ к новым квантовым явлениям - например, безмассовые фермионы не наблюдаются как элементарные частицы, но они могут быть реализованы в виде квазичастиц в этих материалах и могут позволить развитие надежных квантовых устройств.

Со времени предсказания и экспериментальной реализации топологических изоляторов десять лет назад топологические материалы стали одной из основных тем исследований в области физики конденсированного состояния. Проводящие свойства топологического вещества зависят от топологических свойств волновых функций объемных электронов и поэтому являются парадигматическим примером квантовых материалов, в которых квантовые свойства наблюдаются в макроскопическом масштабе. Топологические изоляторы, в частности, являются изоляторами в их объеме, но имеют проводящие поверхностные состояния, обусловленные спин-орбитальной связью и симметрией обращения времени, или из-за кристаллических симметрий [38,39]. Несмотря на то, что эти материалы по-прежнему являются благодатной почвой для новых разработок, в последние пару лет основное внимание в исследовании привело к топологическим полуметаллам.

В 1928 году Поль Дирак опубликовал уравнение для описания квантовых свойств релятивистских фермионов. Вскоре Герман Вейль заметил, что, предполагая существование частиц без массы «фермионы Вейля», уравнение можно разбить на систему из двух с нетривиальными решениями, отличающимися хиральностью, особенность, которая означает, что спин и импульс коррелированы [40]. Эти безмассовые фермионы до сих пор не были обнаружены в природе [40]. Однако в 2011 году некоторые теоретические исследования предсказывали их возможную реализацию в

виде квазичастиц в материальных системах, характеризующихся проводимостью и валентными зонами, локально образующими конусы Дирака, аналогичные конусам, найденным в графене и проксимальные энергетического уровня Ферми. В этих материалах, называемых полуметаллами Вейля, соприкасающиеся точки (или узлы Вейля) являются топологическими защищенными из-за их симметрии кристаллической структуры и их магнитной природы. Вейлевские полуметаллы особенно интересны, поскольку они отражают несколько квантовых аномалий,



возникающих из хиральных свойств фермионов Вейля - без эквивалента в квантовой физике частиц - и показывают уникальные транспортные, оптические и термоэлектрические характеристики. Например, электронная структура приводит к образованию поверхностных спин-поляризованных состояний в виде дуг в импульсном пространстве; так называемые дуги Ферми (см. рис. 1.6).

Рис. 1.6 Дуга Ферми (синяя область) на поверхности NbP. Она соединяет поверхностные проекции двух узлов Вейля с различной хиральностью (представленными красными и синими точками).

В своем комментарии Бурков обсуждает теоретическую основу существования топологических полуметаллов и их уникальных свойств.

Вейлевские полуметаллы можно классифицировать в зависимости от формы, в которой зоны проводимости и валентности касаются друг друга. Они могут образовывать конусы Дирака, которые наклонены (тип II) или нет (тип I), что приводит к различным свойствам. Кроме того, когда четыре разные полосы вырождаются локально в так называемой точке Дирака, формируется еще одно семейство топологических материалов, названных полуметаллами Дирака.

В 2015 году нецентросимметричные переходные монофосфиды были предсказаны как полуметаллы Вейля I типа, через несколько месяцев TaAs и NbAs были подтверждены как полуметаллы этого типа [41-44]. С тех пор сообщалось о более полуметаллах Вейля в этом семействе соединений, и были продемонстрированы способы тонкой настройки их топологических свойств [45]. Несмотря на эти достижения, количество полуметаллов Вейля все еще ограничено, и они обычно показывают комбинацию топологических и не топологических свойств. Най Фуан Онг и его коллеги сообщают о возможности индуцирования образования точек Вейля в полу-сплавах Гейслера путем применения магнитных полей, что может привести к значительному увеличению количества полуметалл Вейля.

Вейлевские полуметаллы типа II также были предсказаны в 2015 году [46]. Лунан Хуан и его коллеги теперь сообщают о спектроскопических доказательствах полуметаллического состояния Вейля типа II в MoTe_2 .

Такие короткие временные рамки от теоретических предсказаний до экспериментальных реализаций были возможны только благодаря сотрудничеству и конкуренции между различными группами по всему миру и никоим образом не указывают на элементарную экспериментальную работу, следуя теоретическим выводам. В настоящее время в качестве методы характеризации используются методы угловой фотоэлектронной эмиссионной спектроскопии (ARPES) и транспортные измерения.

Преимущества, окружающие топологические полуметаллы, связано не только с возможностью изучения новых квантовых явлений или с реализацией новых экзотических фаз материи. Это также связано с обещанием разработки квантовых устройств, работающих при относительно высокой температуре, поскольку топологическая защита делает их квантовые свойства устойчивыми к возмущениям. Предполагается также п стратегии для управления этих свойств оптическими и электрическими средствами, стремясь в полной мере использовать их в устройствах.

1.3.2.1 Вейлевские полуметаллы

В полуметаллах Вейля зоны проводимости и валентности по энергии в некоторой области зоны Бриллюэна совпадают. Кроме того, эта касающаяся полоса стабильна, по меньшей мере, до небольших вариаций параметров. Ключевым вкладом в определение условий для таких касаний зон является вырождение полос, что, в свою очередь, определяется симметрией. Если предположить, что симметрия вращения спина принимается, т.е. игнорируя спин-орбитальную связь, полосы вдвое вырождены.

В то время как обычные металлы обязаны большинству своего уникального наблюдаемого характера существованию поверхности Ферми, а изоляторы к его недостатку - вместе с наличием конечной щели между высшим занятым и самым низким незанятым состоянием - определяющей чертой топологических полуметаллов является появление зон касания зон или узлов в энергии Ферми, где две или более полосы точно вырождаются при определенных значениях импульса кристалла в первой зоне Бриллюэна (BZ).

Линейные узлы, где полосы вырождены вдоль замкнутых линий в импульсном пространстве, также могут существовать в топологических полуметаллах. Существование таких касательных узлов было признано в

первые дни физики твердого тела [47], но их значение было оценено только недавно. Наивно, касающаяся точка полосы должна быть очень маловероятной и очень неустойчивой особенностью, и поэтому вряд ли можно ожидать, что она будет иметь какое-либо значение. Действительно, как мы знаем из основной квантовой механики, вырождение между энергетическими уровнями всегда поднимается, если это не требуется симметрией. Однако эта наивная точка зрения не учитывает возможность случайного вырождения одной пары полос в трехмерном материале. Чтобы увидеть, как это происходит, предположим, что две полосы касаются в какой-то точке, k_0 , в первом BZ и при энергии ϵ_0 . В окрестности этой точки гамильтониан импульсного пространства может быть разложен в ряд Тейлора по отношению к отклонению импульса кристалла от k_0 . Расширение, как правило, имеет вид (игнорируя возможные анизотропии для простоты):

$$H(k) = \epsilon_0 \sigma_0 \pm \hbar v_F (k - k_0) \cdot \sigma \quad (1.1)$$

где σ_0 - единичная матрица 2×2 , $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ - три матрицы Паули, k - момент кристалла, v_F - скорость Ферми. Это представляет собой не что иное, как разложение общей эрмитовой матрицы 2×2 через единичную матрицу и три матрицы Паули. Изменение ϵ_0 или k_0 может только изменить местоположение точки касания зоны по энергии или импульсу кристалла, тогда как изменение параметра v_F , имеющего измерения скорости, только изменяет наклон полосы дисперсии вдали от точки. Сама точка всегда есть. Формально это связано с тем, что имеются три компонента импульса кристалла и одинаковое число матриц Паули. Это означает, что для такой неустранимой зоны, которая имеет место, нам нужны три пространственных измерения, которые не являются проблемой, и невырожденные (при общем значении моментов количества кристалла). Это второе требование не может быть выполнено в материале, который обладает двумя фундаментальными симметриями: инверсия, P (что означает, что кристаллическая структура имеет центр инверсии) и изменение времени Θ (что означает, что материал

немагнитен). Причина в том, что в таком материале все полосы должны быть по крайней мере дважды вырождены при каждом значении k из-за фундаментального свойства любой системы фермионов, что $(P\Theta)^2 = -1$. Таким образом, мы приходим к выводу, что неустранимые касательные точки зоны могут возникать только в нецентросимметричных или магнитных материалах. Интересно, если в уравнении (1.1) положить $\varepsilon_0 = 0$, которое просто сбрасывает нулевую энергию, уравнение (1.1) принимает точный вид (вплоть до тривиального замещения скорости света на v_F) гамильтониана Вейля, т. е. гамильтониан безмассовой релятивистской частицы правой или левосторонней хиральности, что соответствует знаку \pm в уравнении. Вейлевские фермионы являются фундаментальными строительными блоками, из которых построена стандартная модель физики частиц. Тот факт, что безмассовые ферменты Вейля могут возникать как квазичастицы в кристалле, очень интригует и может иметь глубокие последствия для нашего понимания Вселенной [48]. Благодаря этой аналогии с уравнением Вейля касательные точки пар невырожденных полос называются точками Вейля или узлами. Другой важной особенностью гамильтониана Вейля является то, что он топологически нетривиальный объект. Действительно, собственные состояния уравнения (1.1) могут быть помечены спиральностью, которая является знаком проекции σ на направление импульса кристалла k (спиральность совпадает с хиральностью для безмассовой частицы, но не в целом). Ожидаемое значение σ в собственном состоянии данной спиральности образует векторное поле в импульсном пространстве, которое обтекает местоположение узла Вейля k_0 , образуя «еж» или «волосатый шар», как показано на рис. 1.7. Такой ежик может характеризоваться топологическим инвариантом, определяемым как поток вектора

$$\Omega(k) = \pm \frac{k}{2|k|^3} \quad (1.2)$$

через любую поверхность в импульсном пространстве, охватывающую узел Вейля, где знак впереди является хиральностью узла. Этот поток,

нормированный на 2π , равен хиральности, и поэтому это квантованный целочисленный инвариант. Вектор $\Omega(k)$ называется кривизной Берри,



поэтому узлы Вейля могут рассматриваться как точечные «заряды», которые являются источниками и поглотителями кривизны Берри. Это означает, что узлы Вейля должны встречаться парами противоположной хиральности, так как линии

Рис. 1.7 Поле искривления Берри, образующее «ежа» вокруг узла Вейля в импульсном пространстве

должны встречаться парами противоположной хиральности, так как линии поля кривизны Берри должны начинаться и заканчиваться где-то в пределах VZ и что единственный способ устранить узлы Вейля - это уничтожить их попарно, что может произойти только в том случае, если они происходят в одной и той же точке в пространстве импульсов. Таким образом, начало устойчивости узлов Вейля в конечном счете является топологическим.

Важным следствием того, что узлы Вейля являются точечными источниками и поглотителями поля кривизны Берри, является то, что, когда образец имеет ребра в реальном пространстве, параллельные линии, соединяющей пару узлов Вейля в импульсном пространстве, существуют

краевые локализованные состояния, которые ограничены проекцией интервала междуузлия на первый ВZ поверхности образца. Эти краевые состояния называются дугами Ферми [49].

До сих пор было установлено, что любой трехмерный нецентросимметричный или магнитный материал будет иметь касающиеся точки полосы Вейля, где-то в своей электронной структуре. Однако для того, чтобы эти точки оказали значительное влияние на наблюдаемые свойства материала, они должны происходить очень близко к энергии Ферми, и не должно быть никаких других состояний в энергии Ферми. Это то, что нетривиально для достижения в целом. Здесь может помочь тот факт, что любая невырожденная полоса должна иметь точно такое же число состояний, равное числу элементарных ячеек в кристалле, и принцип Паули, который запрещает двойное положение какого-либо состояния. Это означает, что для любого четного целого числа электронов на элементарной ячейке полосы всегда либо полностью заполнены, либо полностью пусты, если они не перекрываются по энергии. Проблема заключается в том, что они обычно перекрываются, но мы можем найти ситуацию, когда они не этого делают, если мы посмотрим среди узкозонных полупроводников, которые в отсутствие нарушенной инверсии или симметрии относительно обращения времени были бы диэлектрики с очень малым запрещенной зоны. Все известные в настоящее время материалы Вейля относятся к этой группе.

Уравнение (1.1), как написано, фактически делает неявное упущение, что приводит к потере важной части физики полугрупп Вейля. В общем случае коэффициент единичной матрицы σ_0 является функцией импульса кристалла, а не только постоянной ϵ_0 , которая является просто членом нулевого порядка в разложении Тейлора функции. Важный вопрос заключается в том, имеет ли это разложение линейный по $(k - k_0)$ член или нет. Только если k_0 – особый Т-симметричный инвариантный момент (ТСИМ), который встречается только в центре ВZ или в особых точках на

границе BZ, нет линейного члена. В общем, точки Вейля происходят вдали от ТСИМ, что означает, что существует линейный член:

$$H = \hbar \tilde{v}_F (k - k_0) \sigma_0 \pm \hbar \tilde{v}_F (k - k_0) \cdot \sigma \quad (1.3)$$

Устанавливая, что $\epsilon_0 = 0$ что-то новое происходит, когда $v \sim F > v_F$. Точка Вейля, конечно, по-прежнему существует, но эти две группы, которые касаются в точке вейлевской теперь перекрываются по энергии, образуя электронные и дырочные карманы (см. рис. 1.8). Точка Вейля затем становится точкой, в которой электронный и дырочный карманы касаются. Такие вейлевские полуметаллы называются полугруппами Вейля II типа [50]. MoTe_2 является примером полуметаллического материала Вейля II типа [51]. TaAs - первый открытый полуметаллический материал Вейля I типа [52,53]. Дополнительным подклассом полуметаллических материалов Вейля являются так называемые мульти-вейлевские полуметаллы [54], в которых узлы Вейля несут топологические заряды большей величины (например, 2 или 3). Такие узлы Вейля с более высоким зарядом могут быть стабилизированы некоторыми симметриями кристаллической решетки.

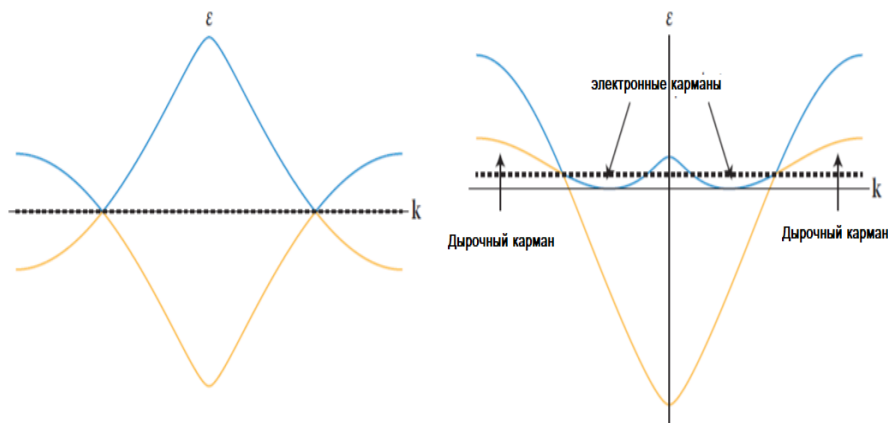


Рис. 1.8 Узлы Вейля типа I и типа II. В случае типа I (слева) энергия Ферми, представленная пунктирной линией, только пересекает сами узлы и в остальном находится в промежутке между двумя касающимися полосами. В случае типа II (справа) имеются электронные и дырочные карманы, которые

касаются в узлах Вейля между двумя касающимися полосами, обозначенными синей и желтой линиями

1.3.2.2 Дираковские полуметаллы

Как упоминалось выше, мы можем представить себе получение полуметалла Вейля путем нарушения инверсии или симметрии обращения времени в полупроводнике с узкой запрещенной зоной. Простейший гамильтониан, описывающий эту ситуацию, имеет вид:

$$H = \begin{pmatrix} \hbar_F \sigma \cdot k & m \\ m & -\hbar_F \sigma \cdot k \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

Это уравнение описывает два фермиона Вейля противоположной хиральности в той же точке (ТСИМ) в BZ. Внедиагональный элемент m в уравнении (1.4) смешивает два фермиона Вейля и открывает разрыв величины $2m$. Этот гамильтониан фактически описывает переход между топологическим и обычным изолятором в трех измерениях. Точка перехода соответствует установке $m = 0$, и это то, что называется диракским полуметаллом. В точке Дирака существует вырождение между четырьмя полосами вместо двух, как в точке Вейля. Такое вырождение требует либо тонкой настройки, либо дополнительной симметрии, чтобы заставить $m = 0$. В случае, когда $m = 0$ по симметрии, мы получаем устойчивую полуметаллическую фазу Дирака, отличную от полуметалла Вейля. Можно показать, что симметричные защищенные точки Дирака, описанные выше могут иметь место только в ТСИМ на крае BZ и требуют несимметричной симметрии, что означает поворот в сочетании с частичным перемежением [55]. Хотя были сделаны предложения по конкретным материальным

реализациям, такого дираковского полуметалла до сих пор не реализован экспериментально.

Однако существует и другая возможность. Вместо единственной точки Дирака в ТСИМ можно создать две точки Дирака на оси вращения, защищенные вращательной симметрией относительно этой оси. Гамильтониан, описывающий эту ситуацию, имеет вид:

$$H = \hbar\tilde{v}_F(\tau_x\sigma_zk_x - \tau_yk_y) + m(k_z)\tau_z \quad (1.5)$$

где τ и σ - матрицы Паули, описывающие орбитальные и спиновые степени свободы соответственно и $m(k_z) = -m_0 + m_1k_z^2$.

При заданном собственном значении оператора спина $\sigma = \pm 1$ этот гамильтониан описывает простейший вейлевский полуметалл с двумя узлами Вейля в полуметаллах, соответствующих $\sigma = \pm 1$, связаны друг с другом операцией обращения времени. Каждая из двух касательных точек $k \pm$ содержит две точки Вейля противоположной хиральности, и поэтому они являются двумя точками Дирака. Этот вид полуметалла Дирака отличается от описанного выше одной точкой Дирака в ТСИМ. Такой дираковский полуметалл был экспериментально реализован в двух соединениях: Na_3Vi и Cd_2As_3 [56-59].

1.3.2.3 Полуметаллы Вейля и Дирака в трехмерных физических телах

Изучение электронной структуры твердых тел является одной из центральных задач материаловедения. Обычно теория зон классифицирует материалы в изоляторы и металлы в зависимости от того, существует ли конечную запрещенную зону. В последнее время было осознано, что изоляторы могут быть далее классифицированы на нормальные и

топологические изоляторы в соответствии с топологией их электронных структур.

Интересно, что при переходе от изоляторов к металлам существует промежуточное состояние, в котором проводимость и валентная зона касаются только в дискретных точках, что приводит к нулевой запрещенной зоне и особым точкам на поверхности Ферми. Графен - хороший известный пример. Примечательно, хотя это состояние уже было предложено в раннем периоде зонной теории, его топологическая классификация была признана лишь недавно: по аналогии с топологическими изоляторами нетривиальная топология зонной структуры в полуметале также приводит к новому состоянию материи, ТПД.

В отличие от 2D дираковских фермионов в графене или на поверхности трехмерных топологических изоляторов, 3D ТПД обладает объемными фермионами Дирака, которые диспергируются линейно по всем трем направлениям импульса. Эта уникальная электронная структура делает 3D ТПД не только является хозяином многих необычных явлений (например, необычная высокая объемная подвижность носителей¹⁶, высокотемпературное линейное квантовое магнетосопротивление, осциллирующий квантовый спиновый эффект Холла и гигантский диамагнетизм), но и возможной платформой для различных применений графена в 3D-материалах.

Таким образом несомненный интерес представляет исследование твердых растворов на основе Дираковского полуметалла Cd_3As_2 .

Глава 2 Материал, методика исследования и техника безопасности проведения эксперимента

В качестве материала исследования было взято твердый раствор $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0,45$), Бинарные соединения были ранее синтезированы из чистых (99,999 %) Zn, Cd и As материалов в графитизированных и эвакуированных кварцевых ампул. Полученные таким образом соединения Zn_3As_2 и Cd_3As_2 подвергали дистилляции в паровой фазе под градиентом температуры, в вакуумированных кварцевых ампулах, а затем использовали для приготовления твердого раствора $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_3\text{As}_2$, выращенного по методу Бриджмена – Стокбаргега. Состав образца был определен методом рамановской спектроскопии (или спектроскопии комбинационного рассеяния).

Cd_3As_2 и Zn_3As_2 относятся к группе полупроводников и полуметаллов $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$, которые хорошо известны своими потенциальными применениями в высокоэффективных солнечных элементах и оптоэлектронных устройствах [60-63]. Эти соединения кристаллизуются при различных температурах в нескольких тесно связанных структурах, которые можно рассматривать как различные искаженные структуры антифлюорита. Электрические свойства этих соединений различны в нескольких аспектах. Zn_3As_2 представляет собой полупроводник с низкой подвижностью носителей, а прямые ширины запрещенной зоны составляют 1,1 эВ [63-67].

Оба Zn_3P_2 и Zn_3As_2 являются р-типами, тогда как Cd_3P_2 и Cd_3As_2 являются п-типами [68-70].

По мере увеличения концентрации Zn происходит фазовый переход (см. рис 2.1) от Дираковского полуметалла к полупроводнику. Зонная структура в верхней части этого рисунка иллюстрирует этот переход. Кристаллическая структура трансформируется от $I4_1/acd$ до $P4_2/nmc$ затем обратно в $I4_1/acd$ (на рисунке разделены вертикальными пунктирными линиями). Изменение цветового фона акцентирует внимание на изменении сопротивления при температуре 2 К). Приведено изменение частоты S_{F1} осциллирующей компоненты сопротивления ρ_{xx} и коэффициент остаточного удельного сопротивления ($RRR = \rho(T=300K)/\rho(T=2K)$) в зависимости от содержания Zn в твёрдом растворе.

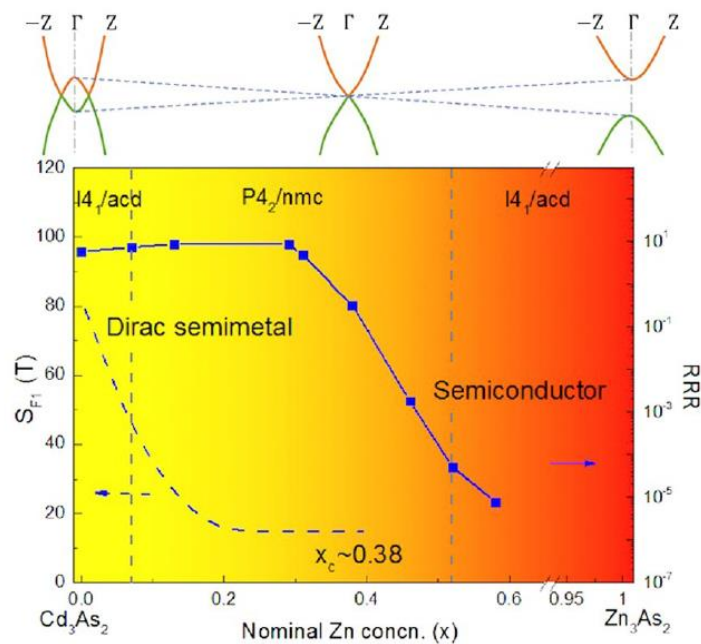


Рис. 2.1 Фазовая диаграмма твёрдого раствора $(Cd_{1-x}Zn_x)_3As_2$.

При исследовании свойств Cd_3As_2 предполагали, что Cd_3As_2 является полупроводником с узкой инвертированной запрещенной зоной -0.09 Эв

[63-67]. Сообщалось, что подвижность для Cd_3As_2 достигает $1.5 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{Вс}$ при комнатной температуре [68]. Для сравнения подвижность дырок для Zn_3As_2 составляет всего $10 \text{ см}^2 / \text{Вс}$ при комнатной температуре [68]. Считалось, что Cd_3As_2 имеет инвертированную зонную структуру из-за спин-орбитальной связи (СОС) [71, 72], а соединение Zn_3As_2 имеет нормальную зонную структуру (см. рис. 3.8).

Низкотемпературные фазы Cd_3As_2 и Zn_3As_2 были представлены как α'' ($P4_2/nmc$), α' ($P4_2/nbc$) и α ($I4_1cd$) при различных температурах [73-76], которые развиваются из высокотемпературной β ($Fm\bar{3}m$) фазы [74, 76, 77]. β -фаза относится к антифлюоритной структуре, в которой атом мышьяка координируется шестью катионами и двумя вакансиями, случайным образом распределенными в углах куба. В низкотемпературных фазах два катионных атома пропускаются по диагонали одной грани в искаженном кубе [73-76]. При комнатной температуре сообщалось, что как Cd_3As_2 , так и Zn_3As_2 кристаллизуются в тетрагональной фазе [74-76], $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ кристаллизуются в примитивной тетрагональной структуре. Большинство из них подвергаются переходу от n- до p-типа, когда x возрастает в $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ [78, 79], а ширина запрещенной зоны линейно увеличивается с долей Zn, согласно магнитооптическим измерениям [80].

Последнее время появились работы исследующие изменение топологических свойств, кристаллической структуры и механизмов проводимости в зависимости от концентрации Zn (см. рис. 2.1) [81]. Твёрдый раствор $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ состава $x = 0.45$ исследованный нами в той работе близок к границе перехода между Дираковским полуметаллом и полупроводником.

2.1 Устройство ко-фокального (совмещённого) OmegaScopa AIST-NT Рамановского микроскопа

Для получения экспериментальных данных о фазовом составе поверхности монокристалла и особенно тонких плёнок использовался сканирующий зондовый конфокальный рамановский микроскоп OmegaScore AIST-NT (Россия). Данный комплекс представляет собой универсальный прибор для проведения исследований поверхности различных объектов с нанометровым разрешением при работе в воздушной среде.

Управление всем комплексом осуществляется с помощью персонального компьютера и цифрового контроллера. На рис. 2.2 схематично представлена вся система и подробно изображены элементы оптико-механического устройства ввода-вывода излучения.

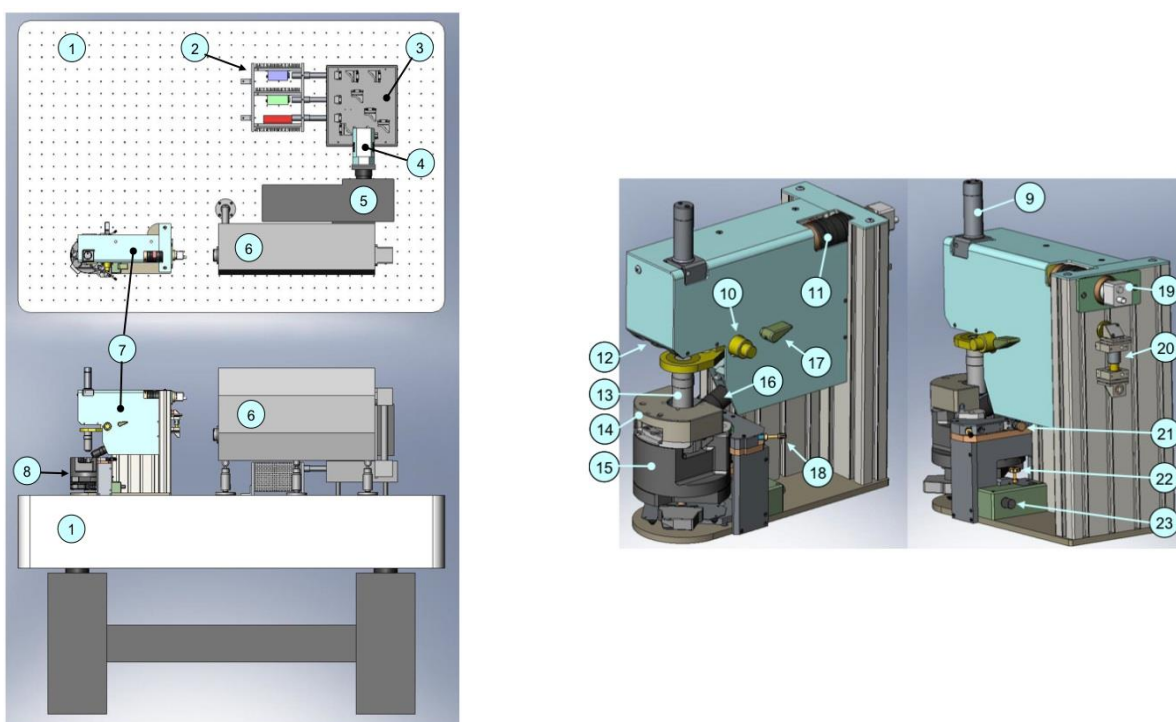


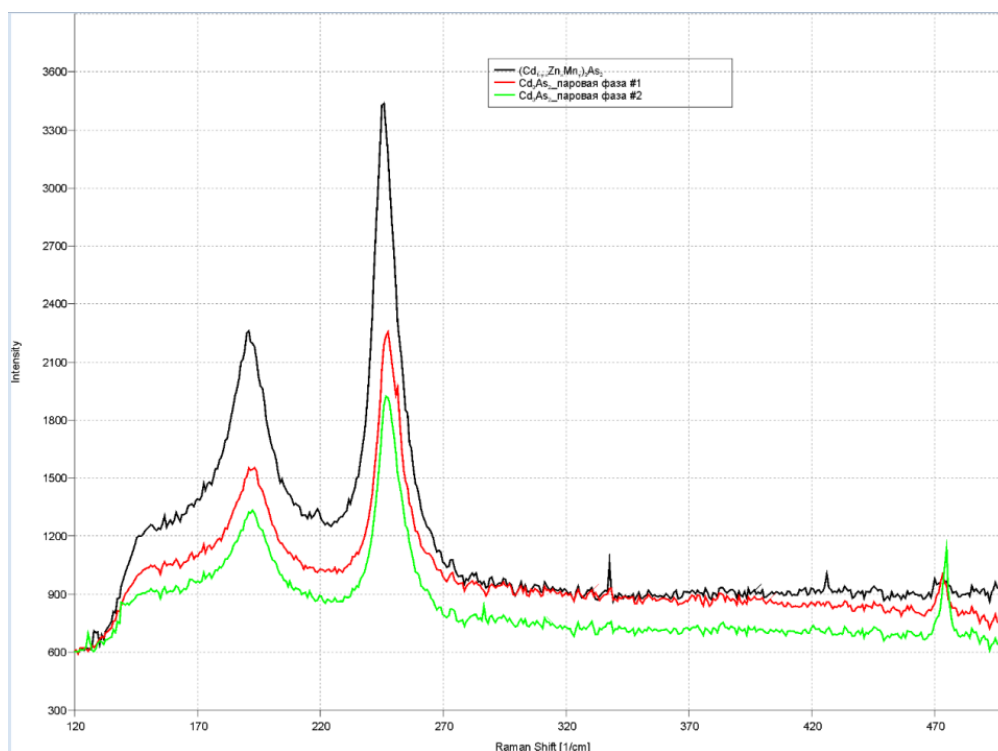
Рис. 2.2 Схема расположения элементов комплекса OmegaScore: 1 – виброизолирующий оптический стол, 2 – блок лазеров, 3 – блок сведения лучей, 4 – спектроскопическая CCD камера, 5 – спектрометр, 6 – оптико-механический модуль, 7 – конфокальный микроскоп, 8 – атомно-силовой микроскоп SmartSPM, 9 – осветитель, 10 – рукоятки грубой и точной фокусировки, 11 – управление трансфокатором видеоканала, 12 – турель

сменных зеркал, 13– вертикальный объектив, 14 – измерительная головка атомно-силового микроскопа (АСМ), 15 – основание АСМ, 16 – боковой объектив, 17 – переключатель каналов возбуждения, 18 – рукоятки XY позиционирования АСМ, 19 – видеокамера, 20 – оптический выход, 21 – пружина-фиксатор, 22 – рукоятка Z позиционирования АСМ, 23 – регулятор яркости осветителя

Рамановская спектроскопия имеет значительные преимущества по сравнению с другими аналитическими методами. Важнейшими из них являются простота пробоподготовки и большой объем получаемой информации.

Рамановская спектроскопия - метод, основанный на рассеянии света, поэтому все, что требуется для сбора спектра – это направить падающий луч точно на образец, а затем собрать рассеянный свет. Толщина образца не вызывает проблем для Раман спектроскопии (в отличие от ИК спектроскопии при анализе образцов на пропускание), также окружающая атмосфера вносит незначительный вклад в Раман спектры. Поэтому не требуется вакуумирование или осушка кюветного отделения для образцов. Стекло, вода, и пластиковая упаковка сами по себе имеют очень слабые рамановские спектры, что еще более упрощает использование метода. Часто образцы можно анализировать прямо в стеклянной бутылке или пластиковом пакете, не открывая упаковку и без риска загрязнения. Водные растворы готовы для анализа, не требуется удалять воду для анализа растворенного образца, а поскольку атмосферная влажность не играет роли, нет необходимости продувать спектрометр. Более того, не существует двух молекул, которые имеют одинаковые Рамановские спектры, а интенсивность рассеянного света связана с количеством вещества. Это позволяет просто получать как количественную, так и качественную информацию об образце, дает возможность интерпретировать спектр, пользоваться библиотекой спектров, обрабатывать данные с применением компьютерных методов

количественного анализа. Рамановская спектроскопия – это неразрушающий метод анализа. Нет необходимости растворять твердые тела, прессовать



таблетки, прижимать образец к оптическим элементам или иным образом менять физическую или химическую структуру образца. Таким образом, рамановская спектроскопия широко используется для анализа таких физических свойств, как кристалличность, фазовые переходы и полиморфные состояния. На рис. 2.3 для примера приведен рамановский спектр, полученный на ко-фокальном (совмещённом) OmegaScore AIST-NT для монокристаллов Cd_3As_2 и $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_3As_2$ выращенных методом кристаллизации из паровой фазы.

Рис. 2.3 Спектры рамановской спектроскопии полученные для кристаллов Cd_3As_2 и $(Cd_{1-x-y}Zn_xMn_y)_3As_2$

2.2 Высокополевая измерительная система замкнутого цикла

Магнитная система без криогенной жидкости позволяет экспериментатору достичь низких температур и проводить измерения в

диапазоне 1.6 К – 300 К при приложении магнитных полей 5 Тл до 9 Тл к их образцам в зависимости от спецификации приобретаемой системы. Криохладитель обеспечивает охлаждение как магнита, так и вставки переменной температуры (ВПТ).

2.2.1 Система криохладителя

Для охлаждения исследуемых материалов при криогенных температурах традиционно использовались криогенные жидкости (обычно гелий и азот). Тот же результат, может быть, достигнут просто механическими средствами с использованием криохладителя. Криохладители работают с использованием гелиевого компрессора, который требует только сетевого питания и источника охлаждающей воды. Криохладитель высокого давления включает в себя гелиевый контур полностью независимый от остальной части измерительной системы.

Существует два типа криохладителей, криохладитель Gifford McMahon (GM) и криохладитель с импульсной трубкой (ИТ). Криохладитель GM обладает большей термодинамической эффективностью и надежной работой в любой ориентации. Он использует компрессор для управления движущимися поршнями с регенераторами.

Охладитель ИТ не имеет холодных движущихся частей, но имеет более длительные интервалы обслуживания с более низкими затратами на обслуживание. Охлаждение происходит путем контролируемого расширения сжатого газообразного гелия.

2.2.2 Криостат

Криостат (см. рис. 2.4) представляет собой камеру с вакуумной изоляцией,

основная функция которой заключается в поддержании и термической защите сверхпроводящего магнита и ВПТ. Некоторые системы оснащены оптическим окном, обеспечивающим доступ света к ВПТ вдоль оси магнита.

2.2.3 Сверхпроводящие магниты

В измерительной системе могут использоваться различные магниты. Обычно магнит представляет собой вертикально ориентированную соленоидную рану из медно-стабилизированного ниобий-титанового (NiTi) сверхпроводящего провода. Иногда могут быть использованы другие конструкции магнитов, такие как пара с разделением по горизонтали. Катушка охлаждается криоохладителем до рабочей температуры 3 К - 4 К.

2.2.4 Контроль температуры образца

Вставка переменной температуры (ВПТ) обеспечивает возможность изменения температуры образца в диапазоне от 1.6 К до 325 К в качестве стандарта. Этот диапазон может быть расширен для определенных измерений с дополнительными параметрами измерения.

Мощность охлаждения ВПТ получается из скрытой теплоты испарения гелия, когда он кипит в равновесии при низком давлении газа. Низкое давление ВТИ позволяет получить базовую температуру 1.6 К.

2.2.5 Термометрия

Внутри системы используется несколько различных типов термометров. Некоторые из термометров используются в качестве контрольных термометров, а некоторые - как диагностические термометры.

2.2.6 Стойка электроники

Состав стойки электроники зависит от имеющихся вариантов измерения. Электроника для базовой системы состоит из контроллера температуры (для температуры образца), монитора температуры (для диагностических термометров), электропитания магнита и компьютера. Для

различных вариантов измерения требуется дополнительная электроника. После включения стойки управление электроникой осуществляется полностью через программное обеспечение измерительной системы.

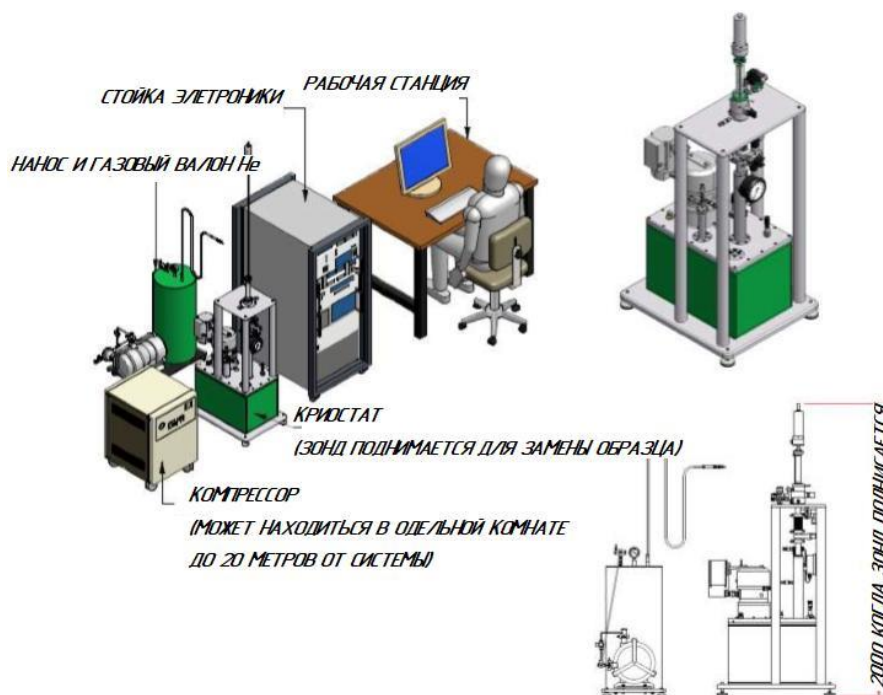


Рис. 2.4 Обзор мини-измерительной системы без криогена с вибрационным измерительным магнитометром и переменным током

2.3 Техника безопасности проведения эксперимента

2.3.1 Системы вакуума и высокого давления

Нормальные (масляные) ротационные насосы испускают мелкий туман, который представляет собой серьезную опасность для здоровья

- Выхлопы вращающегося насоса должны быть оснащены фильтром масляного тумана или трубопроводом вне лаборатории.

- Если вакуумное пространство в криогенной системе протекает в воздух существует возможность конденсации кислорода, азота или воды на холодные внутренние поверхности. Когда система позволяющие нагреваться до комнатной температуры, эти газы будут расширяться и повышать давление в вакуумном пространстве выше 1 атмосферы. Поэтому все системы Cryogenic Limited оснащены подходящими клапанами избыточного давления (сброса давления)
- Вакуумные пространства всегда должны быть защищены соответствующими клапанами избыточного давления. Никогда не препятствовать или искажать их.
- Не допускайте попадания воздуха в вакуумное пространство для более быстрого нагрева криостата. Это может привести к серьезным повреждениям.

Вакуумные пространства могут быть повреждены, если внутреннее давление внутри поднимается слишком быстро.

Использование газовых баллонов высокого давления будет регулироваться местными законами и правилами. Они должны соблюдаться всегда.

- Всегда храните газовые баллоны высокого давления вне пределов поля 5 гаусса; эти данные поставляются с каждым магнитом.
- Газовые баллоны высокого давления всегда должны быть надежно закреплены в вертикальном положении.
- Газовые баллоны высокого давления должны транспортироваться с помощью тележки, предназначенной для этой цели.

- При использовании газовые баллоны будут оснащены редуктором, понижающие давление. Это должен быть правильный регулятор для газа в цилиндре.

2.3.2 Сверхпроводящие магниты

Сверхпроводящие магниты обычно предназначены для обеспечения магнитных полей, намного превышающих магнитные поля, которые находятся вне лаборатории или в клинической среде, и, следовательно, вне диапазона обычного опыта. Магнитное поле является невидимым и трехмерным, что влияет на области выше и ниже магнита.

- Стальные предметы в помещении должны быть размещены не ближе 2 м от центра магнита и должен быть достаточный зазор вокруг измерительной системы.

Главная опасность заключается не в прямом воздействии поля на организм человека (хотя последствия для здоровья продолжают изучаться), а косвенное влияние на ферромагнитные объекты и приборы.

Опасности, которые вы должны учитывать перед возбуждением сверхпроводящего магнита:

- Кардиостимуляторы и другие медицинские электронные имплантаты могут быть затронуты блуждающим полем. Они не должны подвергаться воздействию полей выше 5 гаусс.
- Кредитные карты, диски и другие магнитные носители могут быть повреждены.
- Положите чувствительное оборудование на безопасное расстояние, если необходимо, в случае необходимости, обратитесь к списку

инструкций. Любое электронное оборудование может быть затронуто, но наиболее чувствительными, это компьютерные мониторы, фотоумножители и оборудование для обработки изображений.

2.3.3 Электрооборудование

Все электрооборудование, поставляемое Cryogenic Limited, будет предоставлено с помощью специального руководства по эксплуатации. Это будет содержать важные предупреждения и предупреждения, которые вы должны соблюдать.

- Не используйте какое-либо электронное оборудование, которое недостаточно заземлено. Убедитесь, что заземление регулярно проверяется квалифицированным специалистом.
- Не используйте электронное оборудование в местах, где есть чрезмерная влажность или легковоспламеняющиеся газы.

2.2.4 Подъем и транспортировка

Многие системы Cryogenic Limited будут слишком тяжелыми для подъема вручную. Они будут снабжены подходящими точками подъема.

- Оборудование следует поднимать только с помощью точек подъема, предоставленных.
- Тяжелое оборудование должно быть поднято только обученными людьми с использованием безопасного (сертифицированного) подъемного оборудования.

Глава 3 Результаты исследования и их обсуждение, экономическое обоснование внедрения разработки

3.1 Проблема выращивания монокристаллов по методу Бриджмена – Стокбаргера

Классический способ выращивания монокристаллов Cd_3As_2 и CdAs_2 посредством кристаллизации из расплава сталкивается с некоторыми трудностями экспериментального характера. Техника Бриджмена дает всегда поликристаллы с зернами разного размера; модификации температурного градиента в печи и скорости опускания ампул не привели к каким-либо удовлетворительным результатам. Другое серьезное препятствие возникает в случае Cd_3As_2 , где фазовый переход в твердом состоянии происходит при 578 °С [82], что объясняет появление мелких трещин и последующий распад образовавшегося в конечном итоге кристалла. Методика Чохральского, использующая расплав V_2O_3 , была представлена для роста Cd_3As_2 [83], но даже здесь возникает ряд технологических проблем. В случае роста CdAs_2 из расплава приходится справляться с относительно высоким парциальным давлением паров мышьяка, когда температура плавления CdAs_2 превышена. Это приводит к конденсации мышьяка на более холодных частях аппарата и, следовательно, к нарушению стехиометрии и росту поликристаллических включений. Более того, расплав CdAs_2 проявляет тенденцию к метастабильному затвердеванию, приводящему к образованию Cd_3As_2 и As , что, в свою очередь, приводит к гетерогенному зародышеобразованию.

Эффекты границ зерен на электрические свойства демонстрируются сравнением монокристаллического материала с поликристаллическим материалом:

- Поликристаллические полупроводники обычно имеют гораздо более высокое удельное сопротивление, чем монокристаллический полупроводник (с той же концентрацией легирующей примеси). Это связано с тем, что границы зерен часто создают потенциальный барьер для прохождения свободных носителей.

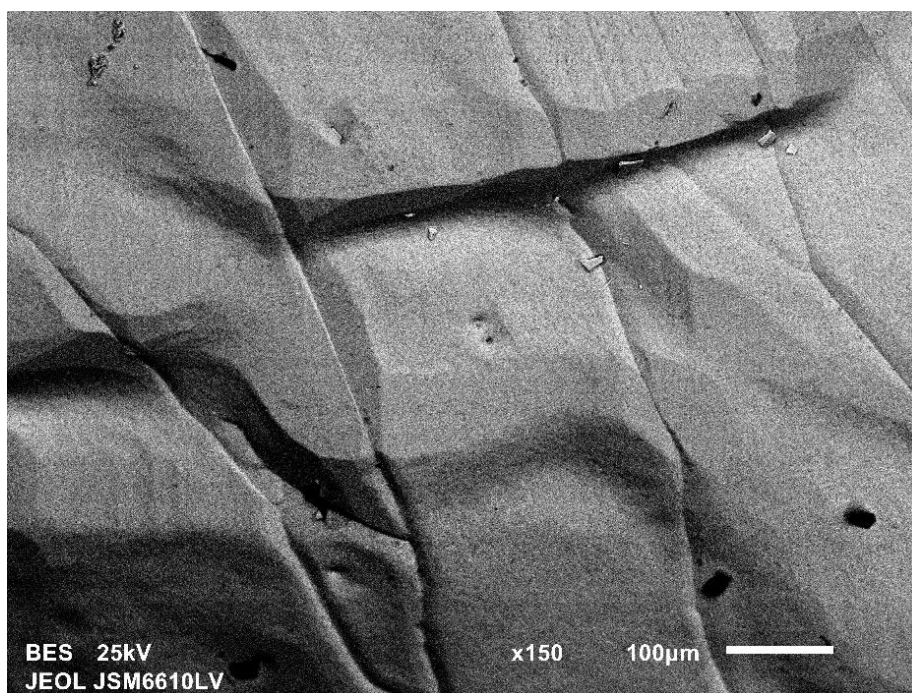


Рис.3.1 СЭМ-изображение кристалла Cd_3As_2

- Время жизни свободного носителя (например, время, в течение которого дырка выживет в полупроводнике n-типа, является важной в фотоэлектронных устройствах) ниже в поликристаллическом материале. Это происходит из-за того, что процессу рекомбинации электрона с дыркой способствует наличие глубоких состояний в

запрещенной зоне полупроводников. Эти состояния существуют в некоторых границах зерен

- Границы зерен и дислокация могут действовать как путь короткого замыкания, протекающий через полупроводники, особенно если примеси тяжелых металлов отделяются от дефектов. Пути короткого замыкания могут быть очень вредны для устройств

Каждый из этих эффектов вреден и, вероятно, снижает скорость и эффективность миграции носителей [84]. Монокристаллы обладают гораздо большей эффективностью, чем поликристаллические полупроводники. Поэтому монокристалл широко используется в производстве устройств

3.2 Влияние магнитного поля и температуры на электрические свойства $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x=0,45$)

Эффект Холла представляет собой генерацию электрического напряжения на двух противоположных поверхностях материала при воздействии магнитного поля, если электрический ток пропускается в определенном направлении. Обычно используется четырехзондовый метод (см. рис. 3.2), где электроды для измерения электрического тока и потенциала коллинеарные, а для эффекта Холла, измерение тока и потенциальные измерения выполняются в поперечных направлениях.

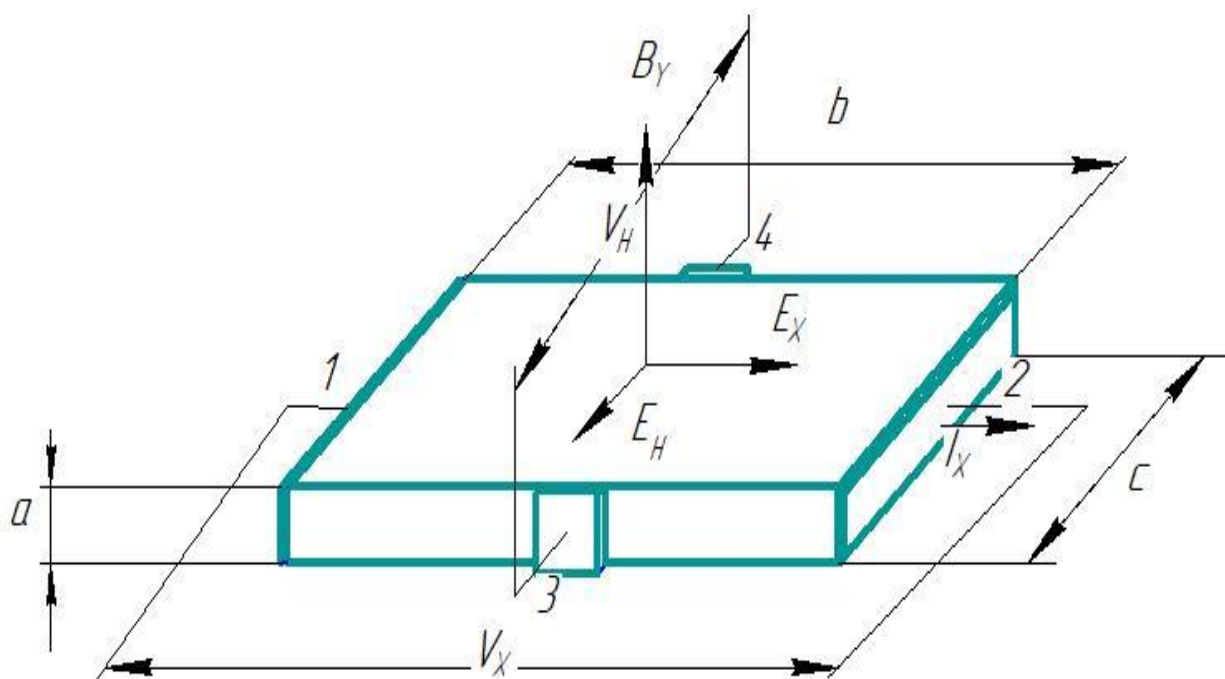


Рис. 3.2 Образец для измерения эффекта Холла в виде прямоугольной пластины. На пластину подается напряжение через два токовых контакта 1 и 2. Напряжение V_x создает электрическое поле E_x и заставляет ток I_x . Если пластина подвергается воздействию перпендикулярной магнитной индукции B_y , электрическое поле Холла E_H приводит к появлению напряжения V_H между контактами 3 и 4.

Классическое уравнение движения свободной заряженной частицы, подвергаемое комбинированным электрическим и магнитным полям:

$$F = eF + e[\dot{r} \times B] = m\ddot{r} \quad (3.1)$$

где F - сила Лоренца, m - масса частиц, а r - ее вектор положения.

Если на частицу действует только электрическое поле, частица достигает постоянного ускорения. Движение заряженной частицы в вакууме при наличии магнитного поля показано на рис 3.3.

Рассмотрим сначала случай, когда присутствует только магнитное поле, а частица имеет скорость v в момент времени t . Возьмем направление

магнитного поля B в качестве опорного направления, которое является осью z на рисунке 3.3(а). Скорость частицы можно разделить на две компоненты: $v = v_{||} + v_{\perp}$, где $v_{||}$ коллинеарна B , а v_{\perp} перпендикулярна B . Компонент скорости, параллельный магнитному полю $v_{||}$ не зависит от магнитного поля. Частица движется с этой скоростью вдоль направления магнитного поля независимо от силы магнитного поля.

В общем случае частица, движущаяся в направлении, перпендикулярном как электрическому, так и магнитному полям со скоростью:

$$v = \frac{E}{B} \quad (3.2)$$

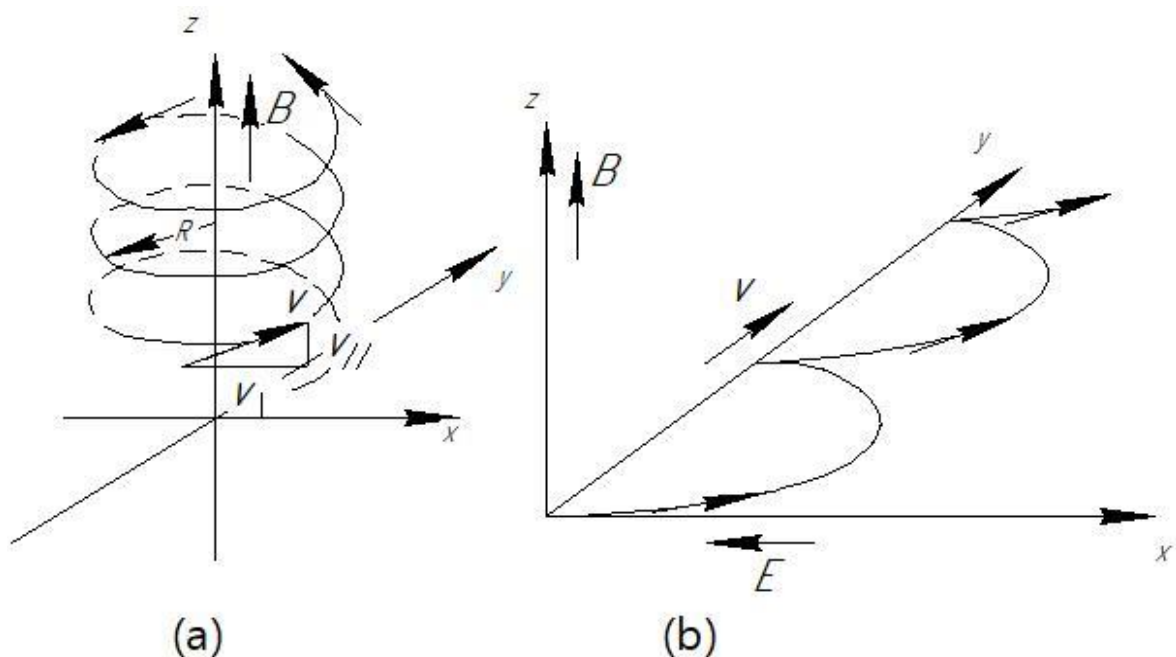


Рис. 3.3 Траектории (отрицательной) заряженной частицы, движущейся в вакууме: а) геликоидальная траектория частицы со скоростью v в магнитном поле (частица движется в направлении магнитной индукции B со скоростью $v_{||}$). (б) Циклоидальная траектория частицы в скрещенных электрическом и магнитном полях

С другой стороны, согласно (3.1), компонент скорости, перпендикулярной магнитному полю v_{\perp} неуклонно изменяется магнитным

полем. Результатом является вращение частицы вокруг оси z . Заряженная частица оказывается захваченной линией из магнитного поля и движется в спирали (см. рис. 3.3(a)). В среднем частица движется только вдоль направления магнитного поля со скоростью v . Однако это магнитное поле само по себе не может привести к перевозке носителей. В системе носителей заряда будет в среднем равное количество носителей, движущихся в двух противоположных направлениях вдоль линии магнитного поля.

Радиус спирали задается формулой:

$$R = \frac{mv_{\perp}}{eB} \quad (3.3)$$

Угловая скорость частицы, также называемая циклотронной частотой, определяется формулой:

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \quad (3.4)$$

На рис. 3.3(b) показана траекторию заряженной частицы нулевой начальной скорости в скрещенном электрическом и магнитном поле. Чем больше частица ускоряется вдоль электрического поля, тем больше она отклоняется от этого направления магнитным полем. Полученная траектория представляет собой циклоиду, кривую состоящую из несколько полукругов. Радиус полукругов равен:

$$R = \frac{2m|E|}{eB^2} \quad (3.5)$$

В среднем частица движется в направлении, перпендикулярном как электрическому, так и магнитному полю со средней скоростью:

$$v = \frac{|E|}{B} \quad (3.6)$$

Перемещение по направлению, перпендикулярному электрическому и магнитному полям, соответствует углу Холла $\pi/2$

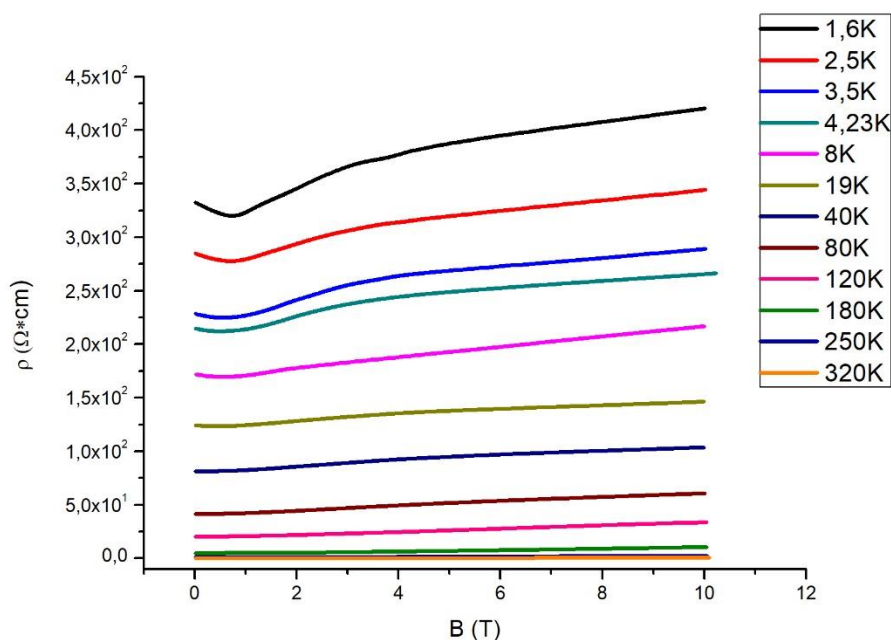
Для обсуждения влияния магнитного поля на проводимости $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x=0,45$), его можно разделить на две части:

- слабое магнитное поле и
- сильное магнитное поле.

Граничная линия – $\omega_c\tau = 1$, где ω_c – циклотронная частота носителя заряда, τ - время релаксации или среднее время между двумя последовательными столкновениями. Если $\omega_c\tau < 1$, это слабое магнитное поле, а если $\omega_c\tau > 1$, это сильное магнитное поле.

$\omega_c\tau < 1$ означает, что $\tau < 1/\omega_c$ или время между двумя последовательными столкновениями меньше периода времени одного оборота носителя заряда по круговой траектории вокруг магнитного поля (угловая частота и, следовательно, время одного револуция). Это означает, что до того, как один оборот носителя будет завершен. он испытывает столкновение или его путь рандомизирован и может протекать по направленному электрическому потенциалу.

В случае сильного магнитного поля ($\tau > 1/\omega_c$) столкновение не происходит, пока электрон не совершит один оборот или более одного оборота вокруг линии индукции магнитного поля. В этом случае скорость потока заряда будет уменьшаться и, следовательно, сопротивление материала будет увеличиваться. В случае слабого магнитного поля увеличение



сопротивления материала будет меньше, чем в случае сильного магнитного поля. Экспериментальная зависимость магнетосопротивления $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0.45$) для различных температур приведена на рис 3.4. Как видно из рисунка 3.4, по мере увеличения магнитного поля удельное сопротивление увеличивается в диапазоне температуры от 1,6 К до 320 К.

Рис. 3.4 Зависимость удельного сопротивления монокристалла твёрдого раствора $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x= 0.45$) в диапазоне температур от 1.6 К до 320 К и в магнитных полях до 10Тл

Cd_3As_2 является полупроводником n-типа из-за вакансий As, тогда как Zn_3As_2 является полупроводником p-типа, поскольку дополнительные вакансии Zn служат в качестве акцепторов электронов [69, 85]. Поскольку оба типа носителей вносят вклад в электропроводность и магнетосопротивление, то по мере увеличения концентрации Zn в твёрдом растворе происходит переход при концентрациях вблизи полупроводника = 0.4 твёрдого раствора $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_3\text{As}_2$ от n типа в p – тип [10-14].

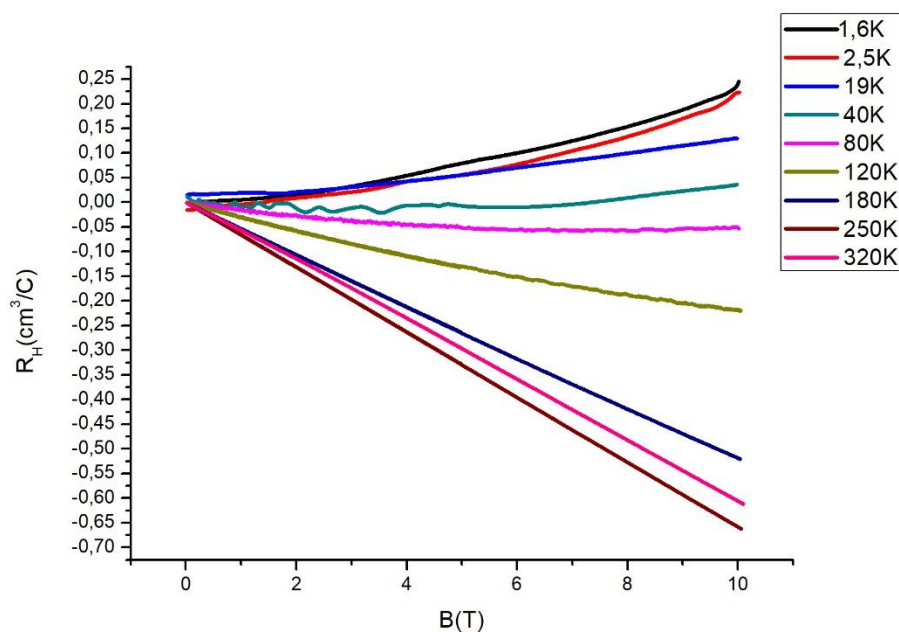


Рис. 3.5 Влияние магнитного поля на величину и знак коэффициент Холла, R_H , в монокристаллах $(Cd_{1-x}Zn_x)_3As_2$ ($x = 0.45$) при разных температурах

На магнетополевой зависимости коэффициента Холла заметно изменение знака коэффициента Холла (см. рис. 3.5), при низких температурах $(Zn_{1-x}Cd_x)_3As_2$ ($x = 0.45$) является полупроводником с преобладанием носителей заряда n -типа и начиная от 80 К в $(Zn_{1-x}Cd_x)_3As_2$ ($x = 0.45$) наблюдается переход в p – тип. Это обусловлено влиянием, на зонную структуру и положение уровня Ферми относительно краёв зон магнитного поля.

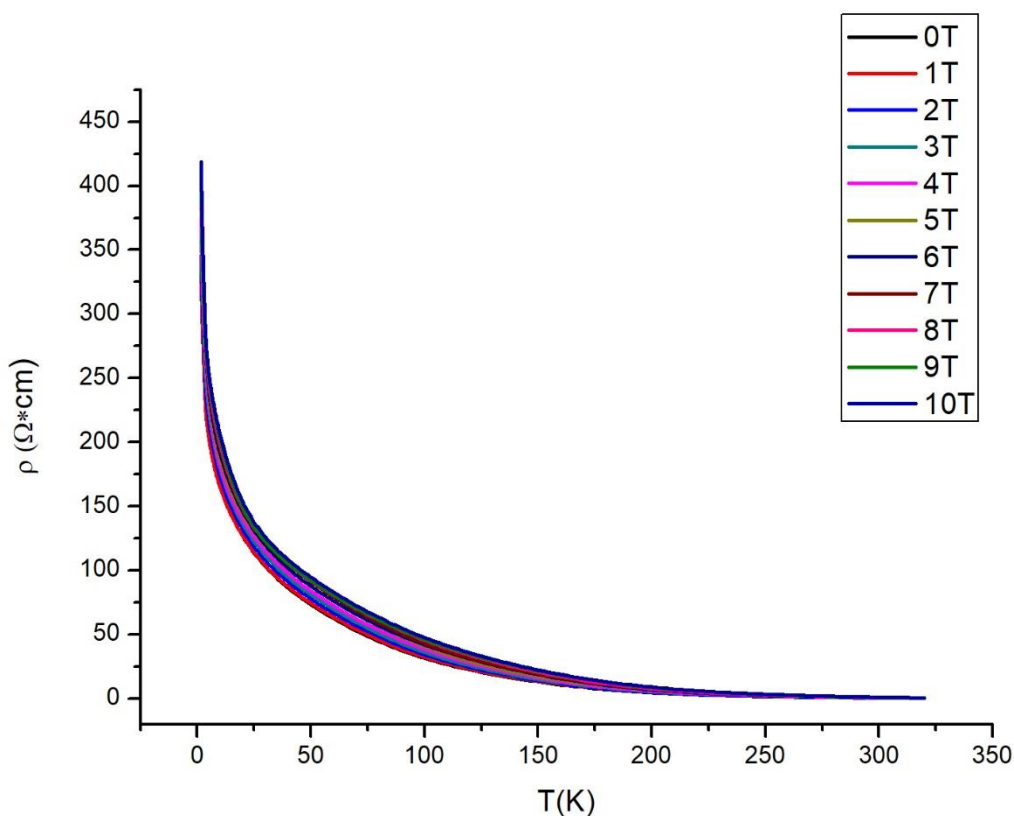


Рис. 3.6 Зависимость удельного сопротивления от температуры монокристалла $(Cd_{1-x}Zn_x)_3As_2$ ($x = 0.45$) в разных магнитных полях

Предыдущее исследование [81] температурной зависимости удельного сопротивления $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ показало явное изменение от металлического до полупроводникового поведения при увеличении содержания Zn, x от 0 ~ 0.31 до 0.38 ~ 0.58. Согласно литературных данных, при температурах ниже комнатной подвижность носителей заряда в $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0.45$) (n-тип) определяется рассеянием на колебаниях решетки ($\mu_H \sim T^{-3/2}$) [79].

R_H (постоянная Холла или коэффициент Холла) – одна из величин зависящих от концентрации носителей, равна $|R_H| = 1/nec$, и влияние напряженности магнитного поля отражается на величине и знаке R_H .

Коэффициент Холла или постоянная Холла R_H . Определяется как

$$R_H = \frac{E_y}{I_x B_z} \quad (3.7)$$

где E_y - поле Холла, I_x - плотность тока. При приложении магнитного поля B (Тл) сила Лоренца будет действовать на электроны и дырки и отклоняет их обоих к одной и той же поверхности параллелепипеда образца. Эти отклоненные заряженные частицы создают поле E_y в направлении y , что и приводит к возникновению напряжения Холла.

В полупроводниках, содержащих как e^- , так и p -носители R_H , определяется уравнением:

$$R_H = -\frac{1}{ce} \cdot \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{(p\mu_h^2 + n\mu_e^2)^2} \quad (3.8)$$

где p и n – концентрация дырок и электронов,
 μ_h и μ_e – подвижность дырок и электронов.

Из уравнения (3.8) можно найти R_H полупроводников n- и p- типа, как показано ниже. Для полупроводника n-типа:

$$R_H = -\frac{1}{ce} \quad (3.9)$$

Вышеприведенное выражение получается путем удаления всех членов в уравнении (3.8), связанных с дырками, или $p = 0$, $\mu_h = 0$.

Аналогично, для полупроводника р-типа:

$$R_H = \frac{1}{ce} \quad (3.10)$$

Вышеприведенное выражение получается путем удаления всех членов в уравнении (3.8), связанных с электронами, или $p = 0$, $\mu_e = 0$.

Аналогично, для полупроводника р-типа:

$$R_H = \frac{1}{ce} \quad (3.11)$$

Электропроводность σ , определяется как:

$$\frac{I_x}{E_x} = (n\mu_e + p\mu_h) \quad (3.12)$$

где I_x обозначает вклад дырок и электронов в ток в том же направлении.

Таким образом, подвижность Холла выглядит следующим образом:

$$\mu = R_H \sigma = \frac{1}{ce} \cdot \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{p\mu_e - n\mu_p} \quad (3.13)$$

Из уравнения (3.8) видно, что знак R_H зависит от подвижности электронов и дырок, и их концентрации. В элементах с положительными значениями R_H проводимость является дырочной или, другими словами, их подвижность намного выше подвижности электронов.

Как видно из рисунка 3.6, зависимость удельного сопротивления от температуры для монокристалла $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0.45$) демонстрирует поведение характерное для примесных полупроводников. С ростом температуры происходит активация носителей заряда, и в области высоких температур истощение примеси (в интервале температур 1.6 – 300 К), а при дальнейшем повышении температуры возможен переход в область собственной проводимости. Как видно из сравнения рисунков 3.6 и 3.7 падение сопротивления образца сопровождается ростом подвижности носителей заряда. Рост подвижности в нашем случае означает увеличение

вклада в электропроводность другой группы носителей заряда с меньшей эффективной массой.

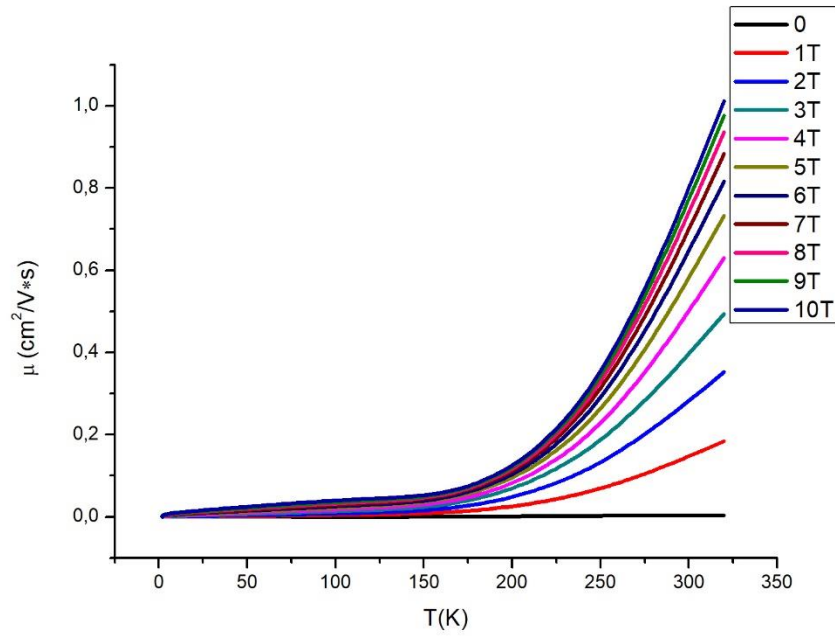


Рис. 3.7 Зависимость Холловской подвижности носителей заряда от температуры в монокристалле $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0.45$)

Исходя из зонной структуры Zn_3As_2 (см. рис. 3.8.), это могут быть электроны что, как это будет рассмотрено ниже, согласуется со сменой знака коэффициента Холла.

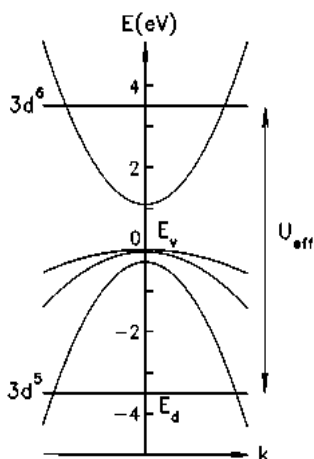


Рис. 3.8 Схематическая зонная структура для тетра-гонального РМП с прямой зоной в точке Γ , для примера взят Zn_3As_2 , легированный Mn. $3d^5$ и $3d^6$ соответствуют занятому и незанятому уровням Mn, разделенным $U_{\text{eff}} \approx 7$ эВ [67]

Согласно теории, влияние температуры на плотность носителей для большинство примесных полупроводников, описывается тремя основными эффектами [86]:

- При низких температурах (100 К). Концентрация носителей возрастает с температурой по $\exp(-\Delta E/K_B T)$. атомы легирующей примеси не полностью ионизируются в области когда $K_B T \ll \Delta E$. Это называется «примесным режимом».
- По мере повышения температуры донорные уровни могут истощаться, или уровни акцептора уширяются. Концентрация носителей становится относительно нечувствительной к температуре. Это называется режимом истощения.
- По мере дальнейшего повышения температуры электроны непосредственно возбуждаются из валентной зоны в зону проводимости в большом количестве, так как теперь имеется достаточная тепловая энергия. Таким образом, проводимость зависит от концентрации числа обеих типов носителей (дырок и электронов). В области собственной проводимости концентрация носителей должна возрастать с температурой по $\exp(-\Delta E/K_B T)$. Это называется «Собственным режимом». В этом режиме концентрации возбужденных электронов и дырок значительно превышают более ограниченную концентрацию примесных носителей.

В случае $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_3\text{As}_2$ ($x= 0.45$) трудно сразу выделить эти три вышеописанных режима так как образец проявляет необычные особенности при низких и повышенных температурах. В примесном полупроводнике при низких температурах (<100 К), концентрация носителей должен возрастать с температурой пропорционально $\exp(-\Delta E/K_B T)$. В нашем полупроводнике $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_3\text{As}_2$ ($x= 0.45$) аномально высока плотность носителей заряда при температуре 1,6 К (см. рис. 3.9). С ростом температуры концентрация

носителей заряда начинает резко убывать и снова возрастает в районе 15 К и при этом сложно зависит от температуры в слабом магнитном поле.

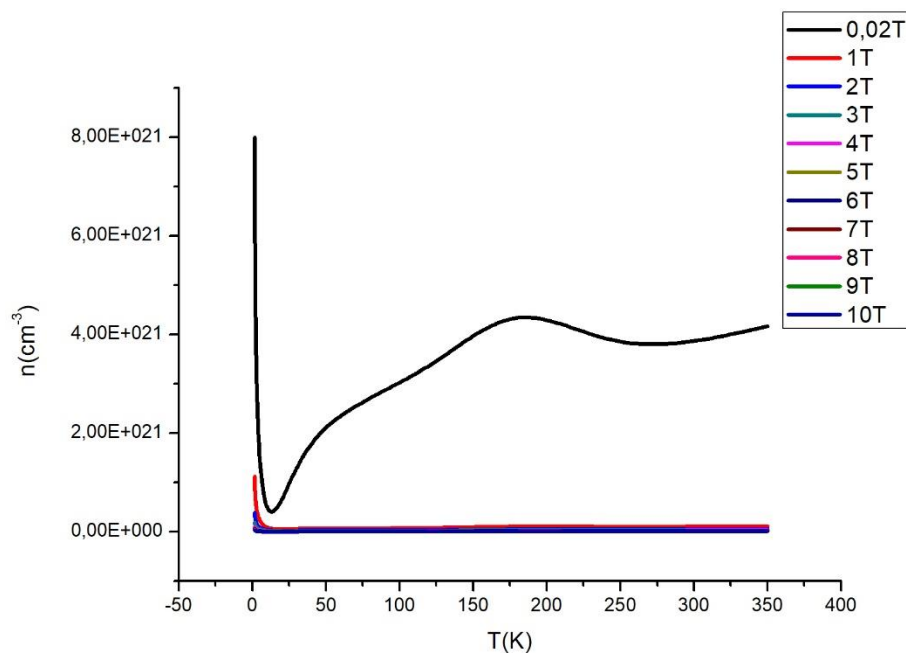


Рис. 3.9 Зависимость концентрации носителей заряда $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_3\text{As}_2$ ($x=0.45$) от температуры в магнитных полях до 10 Тл

Увеличение магнитного поля резко влияет на высокотемпературную область зависимости и практически не меняет ход низкотемпературной области. Такое поведение так же подтверждает наше предположение о двух типах носителей, участвующих в электропроводности в монокристалле $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_3\text{As}_2$ ($x=0.45$).

Как хорошо видно из рис. 3.10 предположительно при температуре 15 К концентрация дырок, p , становится минимальной и с ростом температуры начинает расти концентрация электронов, n .

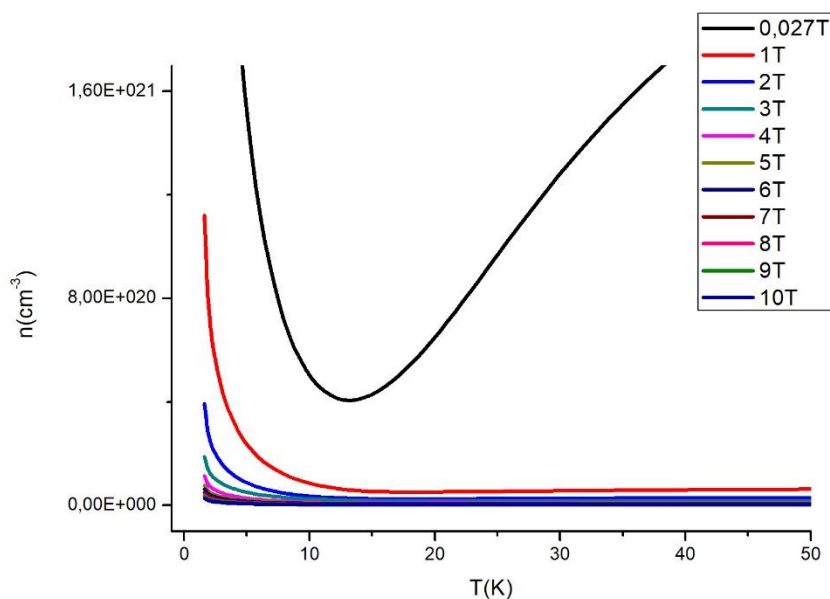


Рис. 3.10 Зависимость концентрации носителей заряда $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_3\text{As}_2$ ($x=0.45$) от температуры в магнитных полях до 10 Тл и интервале температур от 0 К до 50 К

Наши предположения о смене типа носителя поддерживает факт смены знака коэффициента Холла с положительного на отрицательный по мере роста температуры. На рис. 3.11 и 3.12 хорошо видно, что в области температур близких к 15 К происходит смена типа носителей заряда с дырок на электроны. На этих зависимостях хорошо видно, что поведение $R_H(T)$ сильно зависит от магнитного поля и в полях 1 ÷ 3Тл носит сложный характер.

Ширина запрещённой зоны в твёрдом растворе $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_3\text{As}_2$ зависит от концентрации Zn и для состава ($x=0.45$) является достаточно узкой $E_g \sim 3.5$ эВ [67]. Следует учитывать, что положение энергетического уровня Ферми в полупроводнике изменяется по мере изменения концентрации электронов и дырок, зависит от температуры и от магнитного поля.

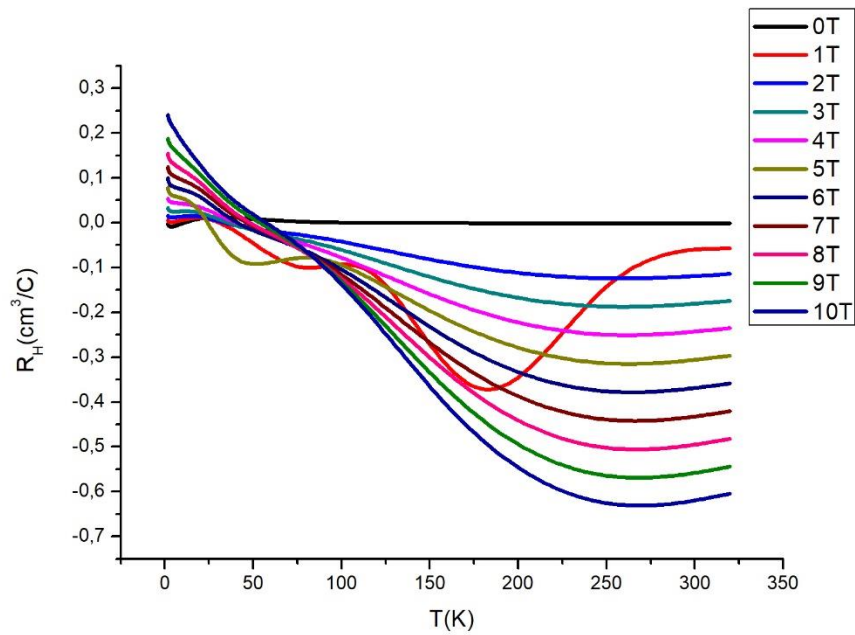


Рис. 3.11 Зависимость значений коэффициента Холла, R_H , от температуры (1.6 К ÷ 350 К) в различных магнитных полях (0÷10Тл)

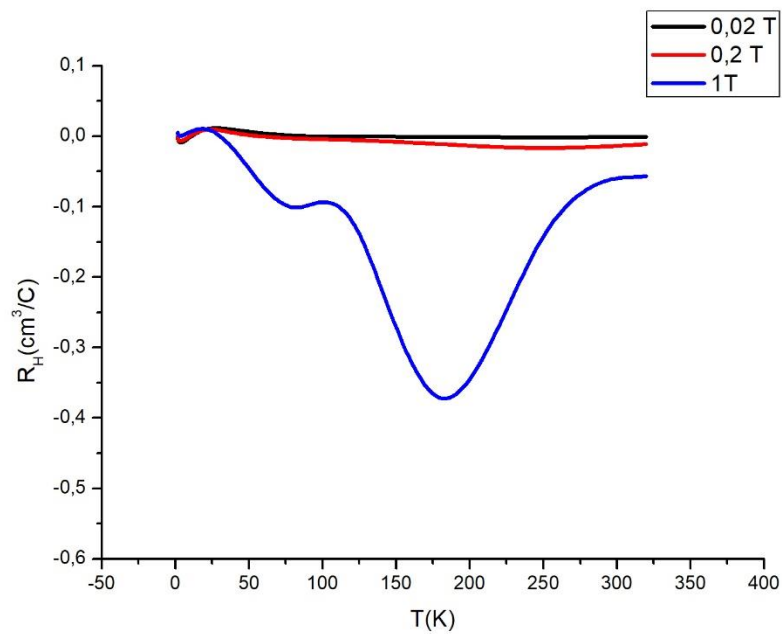


Рис. 3.12 Зависимость значений коэффициента Холла, R_H , от температуры (1.6 К ÷ 350 К) в магнитных полях (0.02, 0.2 и 1.0 Тл)

Предыдущие измерения [81] показали, что изменение электрических свойств $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ не имеет наблюдаемой корреляции со структурными переходами. Фаза α'' ($P4_2/nmc$) в которой кристаллизуются монокристаллы $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x=0.45$) имеет простую зонную структуру (см. рис. 3.8) и в температурном диапазоне наших исследований 1.6 К ÷ 350 К фазовых структурных переходов не испытывает.

3.3 Экономическое обоснование внедрения разработки

Твёрдые растворы $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ привлекают внимание исследователей возможностью изменения ширины запрещенной зоны полупроводниковых материалов в зависимости от состава в интервале от - 0.2 до 1 эВ [80], что делает их перспективными материалами электроники. Области применения являются приемники и источники ИК-диапазона спектра, термоэлементы [88], датчики Холла [89] и высокоэффективные источники инфракрасного излучения [90]. Возросший интерес к Cd_3As_2 и твёрдым растворам на его основе связан с тем, что согласно теоретическим [57] и экспериментальным [91] исследованиям арсенид кадмия является дираковским полуметаллом (ДП). В монокристаллах Cd_3As_2 закон дисперсии квазичастиц является линейным по всем трем направлениям пространства импульсов. Вследствие этого наблюдаются такие эффекты как квантовый спиновый эффект Холла, гигантский диамагнетизм, невосприимчивость дираковских фермионов к спин-орбитальному взаимодействию. В монокристаллах твёрдых растворов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ экспериментально наблюдался фазовый переход от дираковского полуметалла к полупроводнику (ПП) с ростом содержания Zn. Точке перехода ДП-ПП соответствовал состав $x=0.38$ [81].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При проведении исследования было установлено явное влияние магнитного поля и температуры на электропроводность и магнетосопротивление монокристалла твёрдых растворов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x=0.45$). Монокристаллы твёрдого раствора $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0.45$) были получены модифицированным методом Бриджмена. Были проведены исследования рентгенофазовым методом ($\text{FeK}\alpha$, $\lambda = 1.936\ 04$ Å, $\theta - 2\theta$ — метод). Индексы Миллера и параметры элементарной ячейки были определены используя данные кристаллической структуры $\alpha'' - \text{Cd}_3\text{As}_2$ пространственная группа $R4_2/nmc$ [87].

Твёрдый раствор $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0.45$) показал необычные температурные зависимости электропроводности и аномальную чувствительность к магнитному полю. Установлено участие двух групп носителей в электропроводности, что отражается на смене знака коэффициента Холла при $T=15$ К и резкой смене поведения концентрации носителей заряда при этой температуре (Рис.3.9 и 3.10). В слабых магнитных полях хорошо видно, по изменению концентрации и смене знака коэффициента Холла, переход $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x= 0.45$) от р-типа к n- типу полупроводника по мере увеличения температуры (рис. 3.11 и 3.12). Дополнительным аргументом смены типа носителей заряда является аномальный рост подвижности носителей заряда с ростом температуры (рис. 3.7) усиливающийся с ростом магнитного поля. Особенно сильное влияние на рост подвижности носителей заряда оказывает магнитное поле в области высоких температур.

Сложное поведение электропроводности при изменении температуры и магнитного поля можно приписать особенностям зонной структуры (достаточно узкая запрещённая $E_g=3.5$ эВ), изменению положения уровня Ферми относительно краёв энергетических зон и примесных уровней и

изменению концентрации носителей заряда. Такое поведение существенно отличается свойств электропроводности и магнетосопротивления наблюдаемых в большинстве примесных полупроводников. В заключение следует отметить, что при изучении и практическом использовании электрических свойств твердых растворов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ необходимо особенно учитывать три основных фактора; концентрацию Zn [13], температуру и магнитное поле.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Żdanowicz, W. & Żdanowicz, L. Semiconducting compounds of the A^{II}B^V group. *Annu. Rev. Matter. Sci.* 5, 301–328 (1975).
2. Misiewicz, J. et al. Zn₃P₂—a new material for optoelectronic devices. *Microelectronics J* 25, xxiii–xxviii (1994).
3. Stepanchikov, D. & Shutov, S. Cadmium phosphide as a new material for infrared converters. *Sem. Phys. Quant. El. & Opt.* 9, 40–44 (2006).
4. Burgess, T. et al. Zn₃As₂ nanowires and nanoplatelets: highly efficient infrared emission and photo detection by an earth abundant material. *Nano Lett.* 15, 378–385 (2015)
5. Wang, Z., Weng, H., Wu, Q., Dai, X. & Fang, Z. Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd₃As₂. *Phys. Rev. B.* 88, 125427 (2013).
6. Neupane, M. et al. Observation of a three-dimensional topological Dirac semimetal phase in high-mobility Cd₃As₂. *Nat. Commun.* 5, 3786–3793 (2014).
7. Liu, Z. K. et al. A stable three-dimensional topological Dirac semimetal Cd₃As₂. *Nat. Mater.* 13, 677–681 (2014).
8. Liang, T. et al. Ultrahigh mobility and giant magnetoresistance in the Dirac semimetal Cd₃As₂. *Nat. Mater.* 14, 280–284 (2015).
9. Zhao, Y. et al. Anisotropic Fermi surface and quantum limit transport in high mobility three-dimensional Dirac semimetal Cd₃As₂. *Phys. Rev. X* 5, 031037 (2015).
10. Żdanowicz, W., Łukaszewicz, K. & Trzebiatowski, W. Crystal structure of semiconducting system Cd₃As₂-Zn₃As₂. *Bull. Acad, Pol. Sci., Ser. Chim* 12, 169 (1964).

11. Żdanowicz, L. & Żdanowicz, W. Semiconducting properties of $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ -type solid solutions. *Phys. Stat. Sol.* 6, 227–234 (1964).
12. Rogers, L. M., Jenkins, R. M. & Crocker, A. J. Transport and optical properties of the $\text{Cd}_{3-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$ alloy system. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 4, 793 (1971).
13. Wagner, R. J., Palik, E. D. & Swiggard, E. M. Interband magnetoabsorption in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{3-x}\text{As}_2$ and $\text{Cd}_3\text{As}_x\text{P}_{2-x}$. *J. Phys. Chem. Solids, Suppl.* 1, 471 (1971).
14. Castellion, G. A. & Beegle, L. C. The preparation and properties of Cd_3As_2 - Zn_3As_2 alloys. *J. Phys. Chem. Solids* 26, 767–773 (1965).
15. Bridgman P. W., *Proc. Am. Arts.*, 60, 303 (1925).
16. Galazka R. R. *Proc. 14th Internat. Conf. Phys. Semicond., Edinburgh 1978, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 43*, 133 (1979).
17. Galazka R. R. & Kossut J., in: *Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. 17b*, Eds. O. Madelung, M. Schultz, and H. Weiss, Springer-Verlag, Berlin, 302 (1982).
18. Furdyna, J. K. & J. Kossut (Ed.) *Diluted Magnetic Semiconductors*, in: *Semicond. and Semimet.*, Vol. 25, Academic Press, Boston (1988).
19. Averous, M. and Balkanski, M. (Ed.), *Diluted Magnetic Semiconductors*, Plenum Press, New York (1991).
20. Jain, M. (Ed.), *Diluted Magnetic Semiconductors*, World Scientific Publ Co., Singapore (1991).
21. Furdyna, J. K., *J. appl. Diluted magnetic semiconductors. Phys.* 64, R29 (1988).
22. Twardowski A., *Acta phys. Polon. A* 75, 327 (1989).
23. W. J. M. de Jonge, and H. J. M. Swagten, *J. Magnetism magnetic Mater.* 100, 322 (1991).

24. Bauer, G., Pascher, H., and Zawadzki, W., *Semicond. Sci. Technol.* 7, 703 (1992).
25. Galazka, R. R., *Mater. Sci. Forum* 182/184, 371 (1995).
26. Story, T., Galazka, R. R., Eggenkamp, P. J. T., Swagten, H. J. M and W. J. M. de Jonge, *Mater. Sci. Forum* 182/184, 477 (1995).
27. Ohno, H., Munekata, H., S. von Molnar, and Chang, L. L., *appl. Phys.*, 69, 6103 (1991).
28. Blom, F. A. P and J. J. Neve, *Proc. 1st Internat. Symp. Physics and Chemistry of II-V Compounds, Mogilany (Poland) 1980*, Eds. M. J. Gelten and L. _Zdanowicz, Eindhoven. University of Technology (The Netherlands) (p. 83).1980.
- Neve, J. J., Bouwens, C. J. R. and F. A. P. Blom, *Solid State Commun.* 38, 27 (1981).
- Neve, J. J and Blom, F. A. P., in: *Lecture Notes Phys.* 152, 330 (1982).
29. Neve, J. J. Ph. D. Thesis, Eindhoven 1984, unpublished.
30. Zdanowicz, W., Kloc, K., Burian, A., Rzepa, B and Zdanowicz, E., *Crystal Research and Technology* 18, K25 (1983).
- Celinski, Z., Burian, A., Rzepa B., and Zdanowicz, W., *Mater. Res. Bull.* 22, 419 (1987).
31. Denissen, C. J. M., Nishihara, H., J. C. van Gool, and W. J. M. de Jonge, *Phys. Rev. B* 33, 7637 (1986)
32. Kulbachinski, V. A., Svistunov, I. V., Chudinov, S. M., Kuznetzov, V. D., Arushanov, E. K., Zakhalski, V. S. and Nateprov, A. N, *Fiz. Tekh. Poluprov.* 25, 2201 (1991).

33. Misiewicz, J., Bryja, L. and Twardowski, A., *Japan. J. appl. Phys.* 32, Suppl. 32-3, 382 (1993).
34. Lubczynski, W., Cisowski, J., Portal, J. C. and W. _Zdanowicz, *Acta phys. Polon. A* 73, 175 (1988).
35. Laiho, R., Lashkul A. V., Lahderanta, E., Stamov, V. A. and Zakhvalinski, V. S., *J. Magnetism magnetic Mater.* 140/144, 1769 (1995).
36. Nasledov, D. N. and Shevchenko, V. Ya., *phys. stat. sol. (a)* 15, 9 (1973).
37. Zdanowicz, W., in: *Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Vol. 17e, Ed. O. Madelung, Springer-Verlag, Berlin, 178 (1983).
38. Hasan, M. Z. & Kane, C. L. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.* 82, 3045 (2010).
39. Qi, X.L. and S. –C. Zhang, Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.* 83, 1057 (2011).
40. Ciudad, D. Weyl fermions: Massless yet real. *Nat. Mater.* 14, 863 (2015).
41. Huang, S. M. et al. A Weyl Fermion semimetal with surface Fermi arcs in the transition metal monpnictide TaAs class. *Nat. Commun.* 6, 7373 (2015).
42. Weng, H. et al. Weyl Semimetal Phase in Noncentrosymmetric Transition-Metal Monophosphides. *Phys. Rev. X* 5, 011029 (2015).
43. Xu, S. Y. et al. Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs. *Science* 349, 613–617 (2015).
44. Lv, B. Q. et al. Experimental Discovery of Weyl Semimetal TaAs. *Phys. Rev. X* 5, 031013 (2015).
45. Liu, Z. K. et al. Evolution of the Fermi surface of Weyl semimetals in the transition metal pnictide family. *Nat. Mater.* 15, 27–31, (2016).

46. Soluyanov, A. A. et al. Type-II Weyl semimetals. *Nature* 527, 495–498 (2015).
47. Herring, C. Accidental degeneracy in the energy bands of crystals. *Phys. Rev.* 52, 365 (1937).
48. Volovik, G. *The Universe in a Helium Droplet* (Oxford Univ. Press, 2003).
49. Wan, X., Turner, A. M., Vishwanath, A. & Savrasov, S. Y. Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates. *Phys. Rev. B* 83, 205101 (2011).
50. Soluyanov, A. A. et al. Type-II Weyl Semimetals. *Nature* 527, 495–498 (2015).
51. Huang, L. et al. Spectroscopic evidence for type II Weyl semimetal state in MoTe₂. *Nature Materials* 15, 1155-1160 (2016).
52. Xu, S.-Y. et al. Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs. *Science* 349, 613–617 (2015).
53. Lv, B. Q. et al. Weyl Semimetal Phase in Noncentrosymmetric Transition-Metal Monophosphides. *Phys. Rev. X* 5, 031013 (2015).
54. Fang, C., Gilbert, M. J., Dai, X. & Bernevig, B. A. Multi-Weyl Topological Semimetals Stabilized by Point Group Symmetry. *Phys. Rev. Lett.* 108, 266802 (2012).
55. Young, S. M. et al. Dirac Semimetal in Three Dimensions. *Phys. Rev. Lett.* 108, 140405 (2012).
56. Wang, Z. et al. Dirac semimetal and topological phase transitions in A₃Bi (A=Na, K, Rb). *Phys. Rev. B* 85, 195320 (2012).
57. Wang, Z., Weng, H., Wu, Q., Dai, X. & Fang, Z. Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd₃As₂ *Phys. Rev. B* 88, 125427 (2013).
58. Liu, Z. K. et al. Discovery of a three-dimensional topological Dirac semimetal, Na₃Bi. *Science* 343, 864–867 (2014).

59. Neupane, M. et al. Observation of a three-dimensional topological Dirac semimetal phase in high-mobility Cd_3As_2 . *Nat. Commun.* 5, 3786 (2014).
60. Żdanowicz, W. & Żdanowicz, L. Semiconducting compounds of the $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$ group. *Annu. Rev. Matter. Sci.* 5, 301–328 (1975).
61. Stepanchikov, D. & Shutov, S. Cadmium phosphide as a new material for infrared converters. *Sem. Phys. Quant. El. & Opt.* 9, 40–44 (2006).
- 62 Burgess, T. et al. Zn_3As_2 nanowires and nanoplatelets:
63. Arushanov, E. K., *Progr. Crystal Growth* 25, 131 (1992).
64. Nasledov, D. N. and Shevchenko, V. Ya. *phys. stat. sol. (a)* 15, 9 (1973).
65. Zdanowicz, W., in: *Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Vol. 17e, Ed. O. Madelung, Springer-Verlag, Berlin 1983 (p. 178).
66. Cisowski, J., *phys. stat. sol. (b)* 111, 289 (1982).
67. Arushanov, E. K., *Progr. Crystal Growth and Charact.* 13, 1 (1986)
68. Turner, W. J., Fischler, A. S. & Reese, W. E. Physical properties of several 2–5 semiconductors. *Phys. Rev.* 121, 759–767 (1961).
69. Fagen, E. A. Optical properties of Zn_3P_2 . *J. Appl. Phys.* 50, 6505–6515 (1979).
70. Haacke, G. & Castellion, G. A. Preparation and semiconducting properties of Cd_3P_2 . *J. Appl. Phys.* 35, 2484–2487 (1964).
71. Aubin, M. J., Caron, L. G. & Jay-Gerin, J. P. Band structure of cadmium arsenide at room temperature. *Phys. Rev. B* 15, 3872–3878 (1977).
72. Caron, L. G., Jay-Gerin, J. P. & Aubin, M. J. Energy-band structure of Cd_3As_2 at low temperatures and the dependence of the direct gap on temperature and pressure. *Phys. Rev. B* 15, 3879–3887 (1977).

73. Stackelberg, M. V. & Paulus, R. Investigation on phosphides and arsenides of zinc and cadmium. the Zn_3P_2 lattice. *Z. Phys. Chem.* 28, 427–460 (1935).
74. Weglowski, S. & Łukaszewicz, K. Phase transition of Cd_3As and Zn_3As_2 . *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim* 16, 177–182 (1968).
75. Steigmann, G. A. & Goodyear, J. The crystal structure of Cd_3As_2 . *Acta Cryst. B* 24, 1062–1067 (1968).
76. Rubtsov, V. A., Trukhan, V. M. & Yakimovich, V. N. Thermal expansion of $(Cd_{1-x} Zn_x)_3 (P_{1-y} As_y)_2$ solid solutions. *Dokl. Akad. Nauk BSSR* 54, 407–410 (1990).
77. Pistorius, C. W. F. T. Melting and polymorphism of Cd_3As_2 and Zn_3As_2 at high pressures. *High Temp. High Press* 7, 441–449 (1975).
78. Żdanowicz, L. & Żdanowicz, W. Semiconducting properties of $(Cd_{1-x} Zn_x)_3As_2$ -type solid solutions. *Phys. Stat. Sol.* 6, 227–234 (1964).
79. Rogers, L. M., Jenkins, R. M. & Crocker, A. J. Transport and optical properties of the $Cd_{3-x} Zn_xAs_2$ alloy system. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 4, 793 (1971).
80. Wagner, R. J., Palik, E. D. & Swiggard, E. M. Interband magnetoabsorption in $Cd_xZn_{3-x}As_2$ and $Cd_3As_xP_{2-x}$. *J. Phys. Chem. Solids, Suppl.* 1, 471 (1971).
81. Hong Lu, Xiao Zhang , Yi Bian & Shuang Jia, Topological Phase Transition in Single Crystals of $(Cd_{1-x} Zn_x)_3As_2$, *Sci. Rep.*, p.3148 (7) (2017).
82. Hansen M., Anderko K.: *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill Book Co. Inc., N.Y (1958).
83. Hiscocks S. E. R., Elliot Ch. T.: *J. Mat. Sci.* 4, 9, 784 (1969).
84. Wei Gao, Nigel M. Sammes. *An introduction to electronic and ionic materials*. 107–108 (1999).
85. Iwami, M., Matsunami, H. & Tanaka, T. Galvanomagnetic effects in single crystals of cadmium arsenide. *J. Phys. Soc. Jan.* 31, 768–775 (1971).

86. Wei Gao, Nigel M. Sammes. An introduction to electronic and ionic materials.103–104 (1999).
87. ICSD Database Version 2009-1 Ref. code 23245 (2009).
88. Wagner R.J., Palic E.D., Swiggard T.M. Interband Magneto–absorption in $\text{Cd}_{3-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$ and $\text{Cd}_3\text{AsP}_{2-x}$ // J. Phys. Chem. Solids Suppl, 1971. No. 1. 471 (1971).
89. Marenkin, S.F., Trukhan. V.M., Fosfidi i arsenide cinka i kadmija / Monograph. Minsk. "Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus on materials", 2010 (in Russian).
90. Harris, D.K., Allen, P.M., Han, H.-S., Walker, B.J., Lee, J., Bawendi, M.G., Synthesis of Cadmium Arsenide Quantum Dots Luminescent in the Infrared // J. Am. Chem. Soc., V. 133. P. 4676 (2011).
91. Borisenko, S., Gibson, Q., Evtushinsky, D., Zabolotnyy, V., Buchner, B., Cava, R.J., Experimental Realization of a Three-Dimensional Dirac Semimetal // Phys. Rev. Lett., V.113. P. 027603. (2014).