

PACS: 72.20.-i

А.Ю. Моллаев¹, И.К. Камилов¹, Р.К. Арсланов¹, У.З. Залибеков¹,
В.М. Новоторцев², С.Ф. Маренкин², С.А. Варнавский²

БАРИЧЕСКИЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ
КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ В ФЕРРОМАГНИТНОМ
ПОЛУПРОВОДНИКЕ $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$

¹Институт физики Дагестанского научного центра РАН
ул. М. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия
E-mail: a.mollaev@mail.ru

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Ленинский пр-т, 31, г. Москва, 119991, Россия
E-mail: csq@mail.ru

При атмосферном давлении измерены температурные зависимости удельного сопротивления ρ и коэффициента Холла R_H в диапазоне температур 77–400 К. Определена энергия ионизации мелкого акцепторного уровня E_a . Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными. При гидростатических давлениях до 5 GPa и $T = 300$ К измерены удельное электросопротивление и коэффициент Холла в образцах $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$ ($x = 0-0.19$). При $P = 3.2$ GPa соединение $CdGeP_2$ диссоциирует с образованием фаз CdP_2 и Ge . Введение марганца упрочняет кристаллическую структуру $CdGeP_2$. Для образца $Cd_{0.81}Mn_{0.19}GeP_2$ характерен обратимый фазовый переход при $P = 3.5$ GPa.

Введение

Изучение новых функциональных магнитных материалов для спинтроники входит в число важнейших направлений современной техники полупроводников. Настоящая работа является продолжением цикла исследований новых магнитных полупроводниковых материалов на базе тройных полупроводников $A^{II}B^{IV}C_2^V$, которые являются кристаллохимическими аналогами соединений $A^{III}B^V$.

В работах [1,2] были обнаружены и изучены структурные фазовые переходы при высоком гидростатическом давлении в магнитном полупроводнике $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ с различным x . Увеличение процентного содержания марганца в этом соединении сдвигает положение фазового перехода на шкале высоких давлений в сторону низких. Измерены температурные зависимости

удельного электросопротивления, коэффициента Холла и термоэдс ($T = 77\text{--}410$ К), из которых были определены некоторые зонные параметры соединения.

CdGeP_2 привлекает внимание высокой фоточувствительностью и в обычных условиях имеет тетрагональную структуру типа халькопирита GaFeS_2 . Фазовые равновесия в CdGeP_2 изучены методом закалки до $P \sim 9$ ГПа и $T = 1200^\circ\text{C}$. При $P = 5\text{--}7$ ГПа и температуре $T > 700^\circ\text{C}$ CdGeP_2 разлагается на $\text{Cd}_3\text{P}_2 + \text{GeP} + \text{P}$ (черный). При $P > 7$ ГПа и $T = 500\text{--}1200^\circ\text{C}$ фаза I разлагается на $\text{Cd} + \text{GeP}_2$ (структура GeP_2 не определена).

Однако до последнего времени марганец как потенциальный член твердого раствора CdGeP_2 не рассматривался [3]. Ранее [4] малые концентрации марганца как легирующей примеси не показали каких-либо примечательных магнитных и других свойств. В настоящий момент ведутся исследования, направленные на поиск и определение электромагнитных и других свойств.

Представлялось интересным продолжить изучение на базовом образце CdGeP_2 и на образцах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ с различным процентным содержанием марганца.

2. Методика и техника эксперимента

Для получения объекта исследования – поликристаллического дифосфида германия–кадмия, легированного марганцем, использовали монокристаллический дифосфид кадмия, приготовленный специально для данной работы, марганец, двукратно сублимированный (чистота 99.99%), германий и фосфор (особо чистые). Состав шихты в основном соответствовал гипотетическому разрезу $\text{CdGeP}_2\text{--MnP}_2$. Загрузку общим весом 45–50 г помещали в кварцевую ампулу, покрытую внутри пленкой пиролитического углерода, которую откачивали до 10^{-2} Па, нагревали (с промежуточной выдержкой при 450°C) до температуры, превышающей точку плавления CdGeP_2 ($\sim 800^\circ\text{C}$), с последующим закаливанием при температуре 0°C для получения образцов с максимальным содержанием марганца. Концентрация Mn составляла 4.5 и 2.0 wt.% от взятой навески. Соответствующие атомные доли Mn (x), рассчитанные в предположении, что марганец в основном замещает кадмий [3] по схеме $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$, составляли 0.19 и 0.09. Содержание Mn в кристаллах определяли методом атомной абсорбции. Данные химического анализа по содержанию марганца хорошо соответствовали исходному составу образцов. Намагниченность измеряли вибрационным магнитометром и сквидом, восприимчивость – методом Фарадея с электромагнитной компенсацией, электросопротивление – четырехзондовым методом.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-1 (Cu K_α -излучение, Ni-фильтр) в интервале углов $2\theta = 10\text{--}90^\circ$. Дифрактограммы образцов CdGeP_2 , $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$, $\text{Cd}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{GeP}_2$, снятые до приложения давления, представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, все пики на

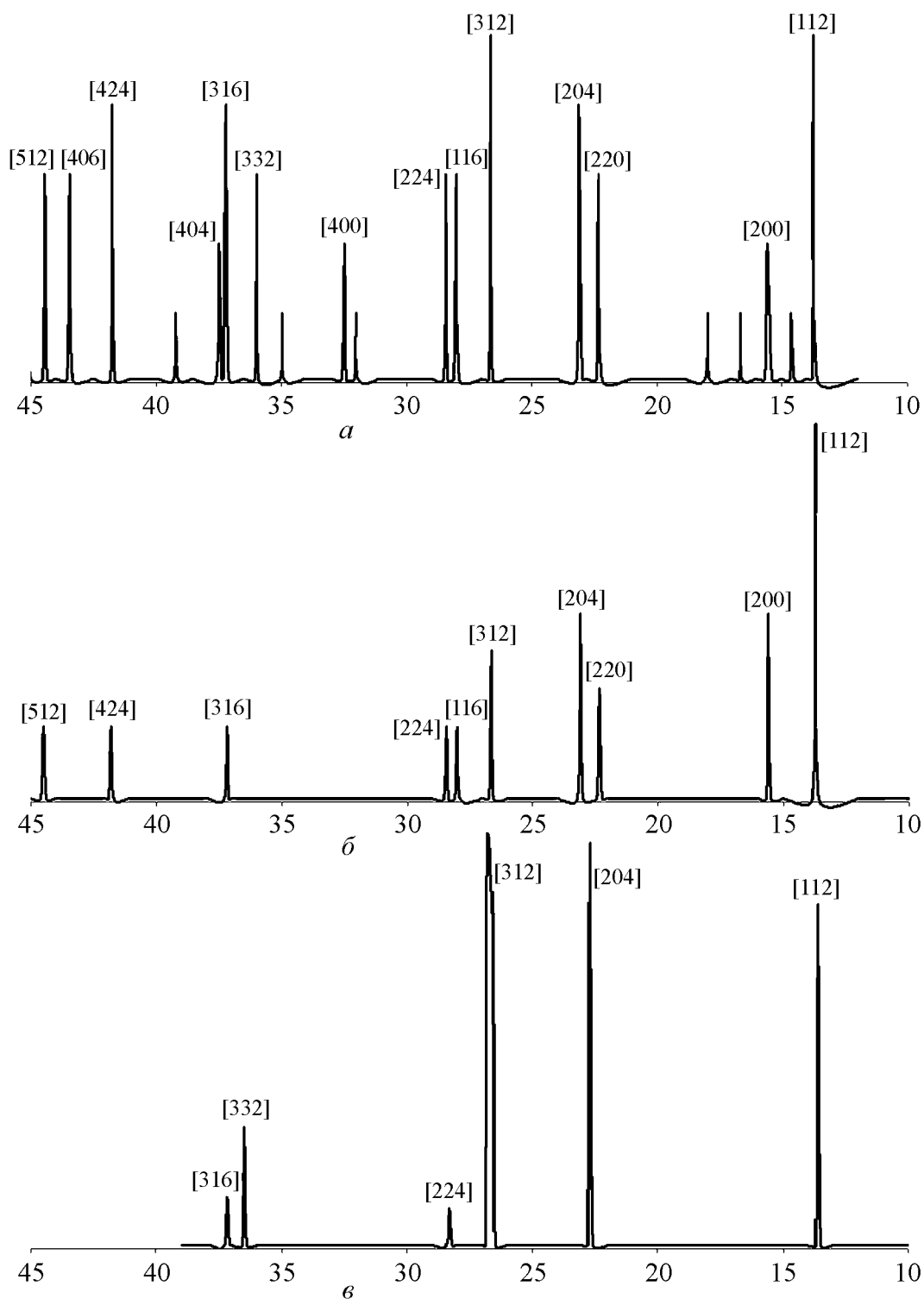


Рис. 1. Дифрактограммы образцов CdGeP₂ (а), Cd_{0.91}Mn_{0.09}GeP₂ (б), Cd_{0.81}Mn_{0.19}GeP₂ (в)

дифрактограммах отвечали соединению CdGeP₂. Пиков, характерных для бинарных соединений марганца с фосфором, не наблюдали. Экспериментальные межплоскостные расстояния сравнивали с эталонными для соединения CdGeP₂ по картотеке PDF, при этом с ростом содержания марганца

наблюдался сдвиг в сторону больших углов 2θ по сравнению с эталоном, что свидетельствовало об уменьшении параметров решетки.

Измерения проводили в аппарате высокого давления типа наковальня с лункой («тороид») при гидростатических давлениях до 7 GPa. Тороид помещали в многовитковый соленоид, который генерировал магнитное поле напряженностью $H \leq 5$ kOe, образцы шлифовали, травили до размеров $3 \times 0.8 \times 0.8$ mm. Точечные контакты наносили оловом. Погрешность измерений удельного электросопротивления, коэффициента Холла и давления составляла соответственно ± 3 , 3.5 и 3%. Более подробно методика измерений изложена в работе [5].

Эксперимент

Результаты измерений температурных зависимостей $\rho(T)$ и $R_H(T)$ для образцов CdGeP_2 (образец № 1) и $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ (образец № 2) p -типа представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2,

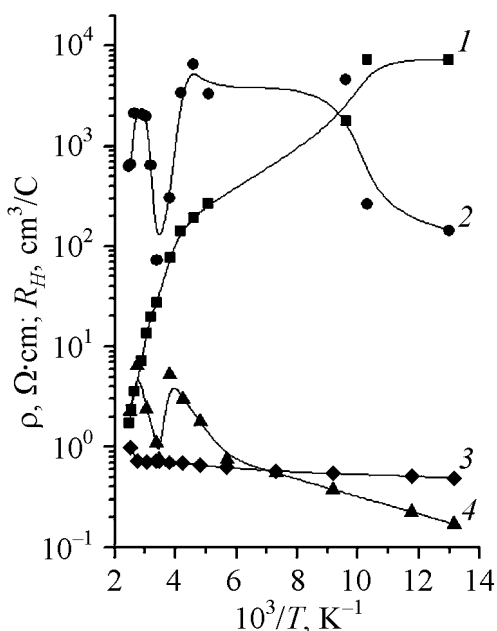


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (кривые 1, 3) и коэффициента Холла R_H (кривые 2, 4) для CdGeP_2 (кривые 1, 2) и $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ (кривые 3, 4)

для образца CdGeP_2 значение удельного сопротивления ρ резко увеличивается с понижением температуры, причем $\lg \rho$ пропорционален $1/T$, что типично для случая достаточно сильной компенсации. В образце $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ с более высоким значением концентрации дырок при комнатной температуре удельное сопротивление уменьшается по абсолютной величине и при этом достаточно слабо зависит от температуры. Коэффициент Холла в области низких ($T \geq 160$ K) температур начинает уменьшаться, что свидетельствует об участии в проводимости акцепторных уровней с энергией ионизации $E_a \leq 0.02$ eV. Из температурных зависимостей $\rho(T)$ и $R_H(T)$ следует, что образцы CdGeP_2 и $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ в исследованном интервале температур обнаруживают примесную проводимость. Температурный ход кривой $R_H(T)$ может быть интерпретирован с помощью простой модели с одним сортом носителей заряда.

При высоких (до 5 GPa) гидростатических давлениях при подъеме и сбросе давления в области комнатных температур измерены удельное электросопротивление ρ и коэффициент Холла R_H на базовом образце № 1 и образцах № 2 и 3 ($\text{Cd}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{GeP}_2$) (рис. 3).

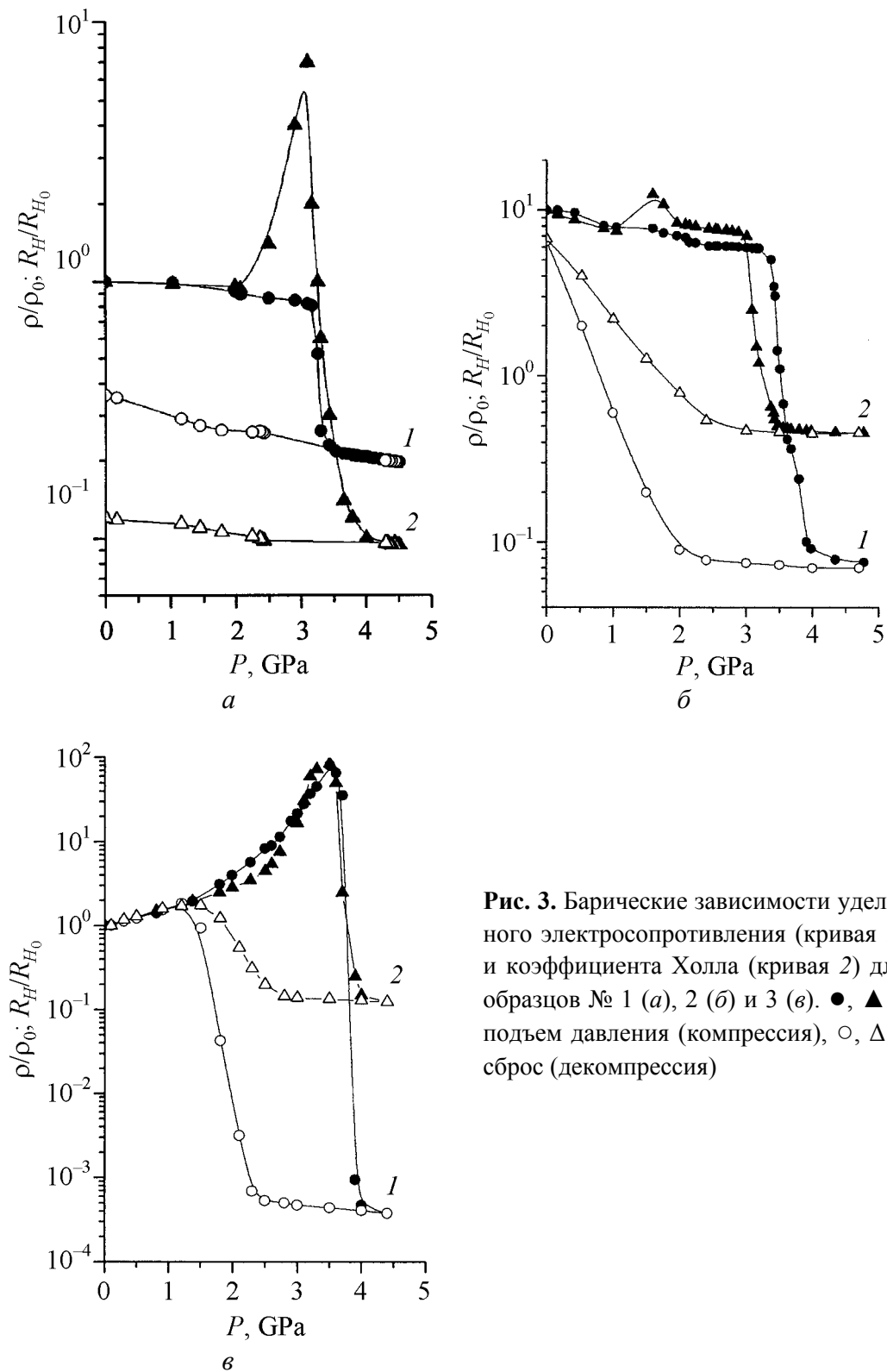


Рис. 3. Барические зависимости удельного электросопротивления (кривая 1) и коэффициента Холла (кривая 2) для образцов № 1 (а), 2 (б) и 3 (в). ●, ▲ – подъем давления (компрессия), ○, △ – сброс (декомпрессия)

Из рис. 3,а видно, что в образце № 1 удельное электросопротивление (кривая 1) сначала очень медленно понижается, а при давлении $P = 3.2$ GPa $\rho(P)$ резко падает почти на порядок, и наступает фазовый переход. При дав-

лении $P \geq 4$ GPa кривая $\rho(P)$ выходит на насыщение, фазовый переход заканчивается. Тот факт, что $\rho(P)$ до фазового перехода понижается слабо, вероятно, можно объяснить тем, что с ростом давления происходит взаимокompенсация изменения концентрации и подвижности носителей заряда. Прямая линия при декомпрессии указывает на то, что происходит разложение CdGeP_2 на $\text{Cd}_3\text{P}_2 + \text{GeP} + \text{P}$ (черный) так же, как в работе [3]. В области насыщения электропроводность $\sigma = 43 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, что характерно для вырожденных полупроводников. Коэффициент Холла до давлений $P \approx 2$ GPa не меняется и при $P > 2$ GPa резко возрастает (в 7 раз), при $P \approx 3$ GPa наступает фазовый переход. Затем величина R_H падает приблизительно в 70 раз, и при $P > 4$ GPa кривая $\rho(P)$ выходит на насыщение, концентрация носителей составляет $p \sim 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Такие значения σ и p позволяют утверждать, что в CdGeP_2 имеет место фазовый переход полупроводник–полупроводник.

В образце № 2 (рис. 3,б) удельная электропроводность слабо понижается до давлений $P \approx 3.3$ GPa, при $P \approx 3.3$ GPa резко падает почти на 2 порядка, начинается фазовый переход, и при $P > 3.5$ GPa кривая $\sigma(P)$ выходит на насыщение ($\sigma = 290 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Коэффициент Холла до давлений $P < 3.5$ GPa также резко падает, больше чем на порядок. Начинается фазовый переход. При $P \approx 4$ GPa кривая $R_H(P)$ выходит на насыщение ($p = 6.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Такие значения σ и p позволяют утверждать, что происходит фазовый переход полупроводник–полупроводник.

В образце № 3 (рис. 3,в) удельная электропроводность и коэффициент Холла до давлений $P = 3.5$ и 3.4 GPa возрастают с различными барическими коэффициентами, достигают максимумов при $P = 3.5$ GPa и затем резко падают (удельное электросопротивление почти на 6 порядков, а коэффициент Холла на 2 порядка), наступает фазовый переход. При давлениях $P > 4$ GPa фазовый переход заканчивается, в области насыщения $p \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и $\sigma \approx 500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, что характерно для вырожденного полупроводника. Таким образом, в образце № 3 происходит фазовый переход полупроводник–полупроводник.

Теперь рассмотрим обратный ход кривых $\rho(P)$ и $R_H(P)$ для образцов № 1–3. В образце № 1 он имеет вид прямой. По аналогии с результатами, полученными в [6], можно сделать вывод о том, что при приложении давления в CdGeP_2 происходит необратимый фазовый переход с разложением вещества на составляющие.

Из кривых $\rho(P)$ и $R_H(P)$ для образца № 2 видно, что при сбросе давления имеет место фазовый переход при $P = 2.3$ GPa. Однако, так как значения $\rho(P)$ и $R_H(P)$ до приложения и снятия давления несколько разнятся, мы делаем вывод, что имеет место необратимый фазовый переход с частичным разложением вещества.

В образце № 3 значения $\rho(P)$ и $R_H(P)$ до и после приложения давления совпадают, т.е. имеет место обратимый структурный фазовый переход (четкий при декомпрессии при $P = 2.3$ GPa).

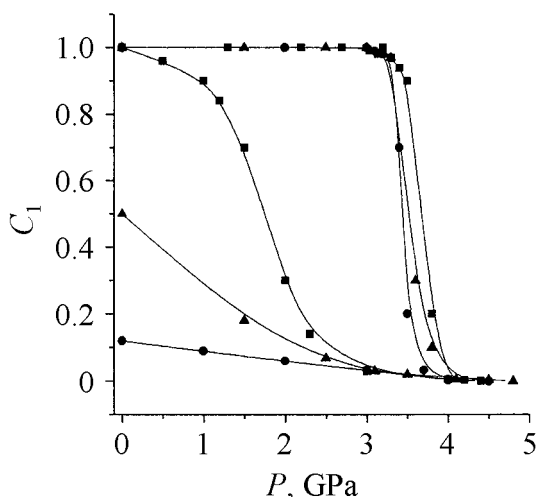


Рис. 4. Зависимость объемной доли исходной фазы C_1 от давления при подъеме и сбросе давления для образцов № 1 (—●—), 2 (—▲—) и 3 (—■—)

Динамика изменения исходной фазы C_1 с повышением давления рассчитана на основе модели гетерофазная система–эффективная среда [6]. Из рис. 4 видно, что исходная фаза C_1 в образце № 1 восстанавливается на 10%, в образце № 2 – на 50%, а в образце № 3 – полностью, т.е. процесс является обратимым. Полученные результаты подтверждаются данными рентгенофазного анализа, проведенного на образцах после снятия давления. На дифрактограмме $CdGeP_2$ наблюдаются пики, соответствующие CdP_2 и Ge (барическое разложение полное). На дифрактограмме образца $Cd_{0.91}Mn_{0.09}GeP_2$ кроме пиков, относящихся к фазам CdP_2 и Ge, наблюдаются пики $CdGeP_2$ (разложение частичное). На дифрактограмме образца $Cd_{0.81}Mn_{0.19}GeP_2$ наблюдаются только пики, соответствующие $CdGeP_2$, – барическое разложение отсутствует. Таким образом, увеличение содержания марганца усиливает барическую устойчивость образца $CdGeP_2$.

Выводы

В заключение можно констатировать, что в образцах $CdGeP_2$ и $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$ имеет место структурный фазовый переход, который сдвигается в сторону высоких давлений с увеличением процентного содержания марганца. Определена энергия ионизации мелкого акцепторного уровня $E_a \sim 0.02$ eV при атмосферном давлении, которая хорошо согласуется с литературными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-33068, № 05-02-16608) и проекта Президиума РАН «Физика и механика сильно сжатого вещества и проблем внутреннего строения Земли и планет».

1. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, У.З. Залибеков, С.Ф. Маренкин, В.М. Новоторцев, С.Г. Михайлов, А.В. Молчанов, Неорган. материалы **41**, 11 (2005).
2. А.Ю. Моллаев, И.К. Камиров, Р.К. Арсланов, А.Б. Магомедов, У.З. Залибеков, С.Ф. Маренкин, В.М. Новоторцев, С.Г. Михайлов, ФТВД **15**, № 1, 102 (2005).
3. Г.А. Медведкин, Т. Ишибаши, Т. Ниши, К. Сато, ФТП **35**, 305 (2001).

4. *Landolt-Börnstein*, Semiconductors: Physics of Ternary Compounds, O. Madelung (ed.), Springer Verlag, Berlin–Heidelberg (1985).
5. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин, Неорган. материалы **37**, 403 (2001).
6. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, М.И. Даунов, Л.А. Сайпулаева, ФТВД **13**, № 1, 29 (2003).

A.Yu. Mollaev, I.K. Kamilov, R.K. Arslanov, U.Z. Zalibekov, V.M. Novotorcev, S.F. Marenkin, S.A. Varnavskii

BARIC AND TEMPERATURE DEPENDENCES OF KINETIC COEFFICIENTS IN FERROMAGNETIC SEMICONDUCTOR $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$

Temperature dependences of specific resistance ρ and Hall coefficient R_H have been measured under atmospheric pressure and $T = 77-400$ K. Ionization energy of small acceptor level E_a has been determined. The results agree well with the literary data. Specific electrical resistance and Hall coefficient for samples of $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$ ($x = 0-0.19$) have been measured at hydrostatic pressures up to 5 GPa and at 300 K. At $P = 3.2$ GPa, dissociation of solid solution $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$ leads to the formation of separate phases of CdP_2 and Ge for $x < 0.19$. The addition of Mn stabilizes the crystal structure of $CdGeP_2$ and for the compound $Cd_{0.81}Mn_{0.19}GeP_2$ a reversible phase transition at $P = 3.5$ GPa is the case.

Fig. 1. Diffraction patterns for samples $CdGeP_2$ (a), $Cd_{0.91}Mn_{0.09}GeP_2$ (b), $Cd_{0.81}Mn_{0.19}GeP_2$ (c)

Fig. 2. Temperature dependences of specific resistance ρ (curves 1, 3) and Hall coefficient R_H (curves 2, 4) for $CdGeP_2$ (curves 1, 2) and $Cd_{0.91}Mn_{0.09}GeP_2$ (curves 3, 4)

Fig. 3. Baric dependences of specific electroresistance (curve 1) and Hall coefficient (curve 2) for samples № 1 (a), 2 (b) and 3 (c). ●, ▲ – pressure rise (compression), ○, Δ – pressure release (decompression)

Fig. 4. Dependence of initial phase C_1 volumetric part on pressure at pressure rise and release for samples № 1 (—●—), 2 (—▲—) and 3 (—■—)