

PACS: 72.20.-i

А.Ю. Моллаев¹, И.К. Камилов¹, Р.К. Арсланов¹, А.Б. Магомедов¹,
У.З. Залибеков¹, С.Ф. Маренкин², В.М. Новоторцев², С.Г. Михайлов²

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ
 $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ И $Cd_{1-x}Cr_xGeAs_2$ ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ
ДАВЛЕНИЯХ ДО 9 GPa

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
Москва, Россия

Измерена температурная зависимость удельного электросопротивления и коэффициента Холла при атмосферном давлении в температурном интервале 77–420 К на новых магнитных полупроводниках $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ с различным содержанием марганца ($x = 0.06$ и 0.18). По барическим зависимостям удельного электросопротивления ρ и коэффициента Холла R_H обнаружены структурные фазовые переходы на образцах $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ и $Cd_{1-x}Cr_xGeAs_2$. Из зависимостей $\rho(T)$ и $R_H(T)$ рассчитаны механизмы рассеяния носителей при атмосферном давлении. В области комнатных температур по зависимостям $\rho(P)$ и $R_H(P)$ определены характеристические точки и параметры фазового превращения, динамика изменения фазового состава от давления.

Введение

Семейство тройных полупроводников с общей формулой $A^{II}B^{IV}C_2^V$, являющейся кристаллохимическим аналогом полупроводников $A^{II}B^{IV}$, интенсивно изучается последние 40 лет. Однако до недавнего времени твердые растворы, содержащие марганец, не рассматривались [1]. В последние годы большое внимание уделяется разбавленным магнитным полупроводникам ввиду возможного применения в устройствах, одновременно использующих магнитные и полупроводниковые свойства. Наиболее изученной является система GaAsMn, однако температура Кюри T_C в ней не превышает 110 К. Для использования в спинтронике нужны ферромагнитные полупроводники с $T_C > 300$ К. Недавно высокотемпературный ферромагнетизм был обнаружен в халькопиритах $CdGeP_2 : Mn$, $ZnGeP_2Mn$ [2–4] и $ZnSnAs_2Mn$ [5], в ко-

торых $T_C > 300$ К. В ИОНХ РАН впервые был получен халькопирит $\text{CdGeAs}_2 : \text{Mn}$, в котором $T_C = 355$ К [6]. По данным рентгенофазового анализа все образцы имели структуру халькопирита и являлись однофазными. Измерения намагниченности производили СКВИД-магнитометром, а электросопротивления – четырехзондовым методом. Парамагнитная восприимчивость была измерена весовым методом с электромагнитной компенсацией. Температура Кюри T_C определяется как температура максимума на кривой зависимости dM/dT от T (где M – намагниченность) для составов 3 и 6%. Величина T_C достигала 355 К – это самое высокое значение в системах $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}} : \text{Mn}$. Все вышеизложенное на примере $\text{CdGeAs}_2 : \text{Mn}$ позволяет сделать вывод об актуальности исследований энергетического спектра подобных соединений при атмосферном и высоком давлении и их поведения в области полиморфного превращения при всестороннем сжатии.

Методика и техника эксперимента

Измерения проводили на моно- и поликристаллических образцах $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ (соответственно $x = 0.06$ и 0.18) в аппаратах высокого давления типа «Гороид» при гидростатических давлениях до $P < 9$ ГПа в области комнатных температур при подъеме и сбросе давления [7,8]. Синтез образцов проводили из высокочистых порошков CdAs_2 и Ge , приготовленных из монокристаллов. Марганец и хром использовали марки ЧДА. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами $3 \times 1.0 \times 1.0$ мм, однородность образцов контролировали по значениям ρ и R_H четырехзондовым методом. Основные электрофизические параметры исследованных образцов представлены в табл. 1, где ρ , R_H и μ_H – соответственно удельное сопротивление, коэффициент Холла и подвижность носителей.

Таблица 1

Электрофизические параметры образцов при комнатной температуре и атмосферном давлении

Образцы	№	x	$R_H, \text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$	$\rho, \Omega \cdot \text{cm}$	$\mu_H, \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$	1	0.06	2250	10	225
	2	0.18	10	0.23	43.4
$p\text{-Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$	3	0.01	–	0.04	–

Результаты измерений, обсуждение

В интервале температур 77.6–450 К на кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ с различным содержанием марганца измерены электропроводность σ , коэффициент Холла R_H при атмосферном давлении. Результаты эксперимента приведены на рис. 1 (зачерненными символами обозначены данные, относящиеся к образцу № 1, а светлыми – к образцу № 2). Найденные по температурной зависимости для холловской подвижности $\mu_H(T)$ (образец № 1) степенные

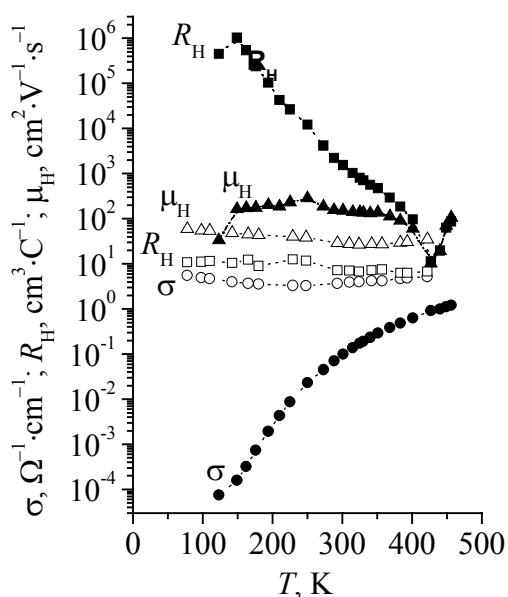


Рис. 1. Зависимость удельной проводимости σ , коэффициента Холла R_H и холловской подвижности μ_H от температуры T для образцов № 1 (зачерненные символы) и № 2 (светлые символы)

зависимости $\mu_H \sim T^{1.05}$ и $\mu_H \sim T^{-0.8}$ в интервалах температур соответственно 150–250 и 260–400 К позволяют сделать вывод о том, что в первом интервале температур преобладают рассеяния на ионах примеси, а во втором – рассеяния на колебаниях решетки.

На рис. 2 представлены экспериментальные результаты исследования барических зависимостей удельного электросопротивления и коэффициента Холла для образцов кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ (образцы № 1 и 2) и $Cd_{1-x}Cr_xGeAs_2$ (образец № 3). Из барических зависимостей удельного электросопротивления следует, что при подъеме давления (рис. 2, кривая 1, зачерненные символы) ρ меняется слабо до давления $P \leq 0.9$ ГПа. Это обусловлено тем, что слабый рост концентрации носителей заряда компенсируется падением их подвижности. При $P = 0.9 \pm 0.1$ ГПа удельное сопротивление резко падает почти на 5 порядков – начинается фазовый переход; при $P > 1.6$ ГПа кривая $\rho(P)$ выходит на насыщение, фазовый переход завершается.

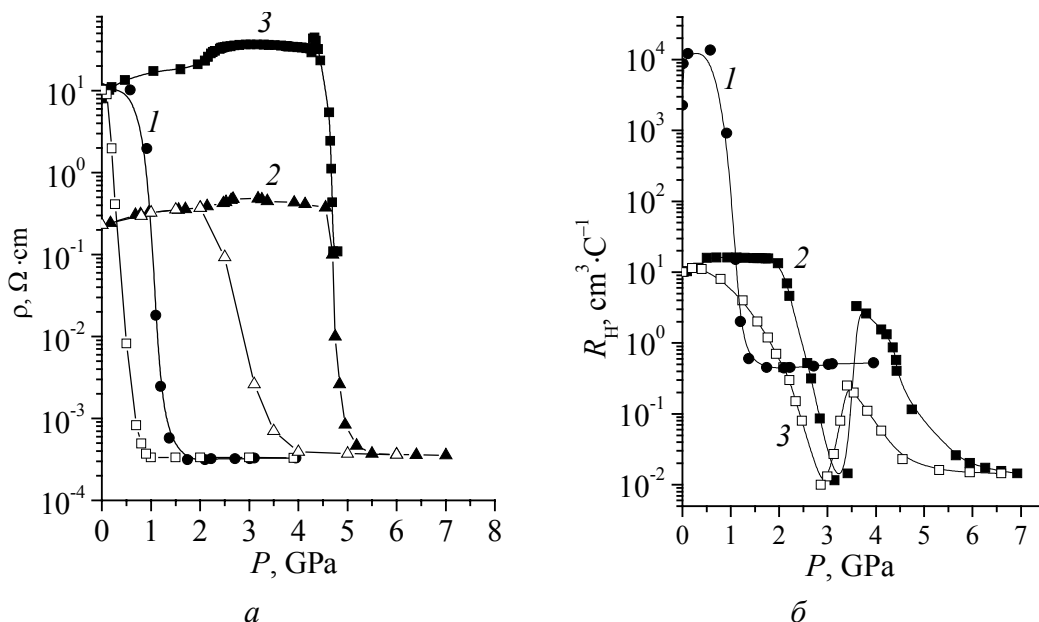


Рис. 2. Зависимости удельного сопротивления ρ (а) и коэффициента Холла R_H (б) от давления P для образцов $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ (кривые 1, 2) и $Cd_{1-x}Cr_xGeAs_2$ (кривая 3). Номера кривых соответствуют номерам образцов

В области насыщения $\rho(P)$ при $P > 1.6$ GPa величина удельной электропроводности $\sigma \approx 3000 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ значительно превышает теоретически рассчитанные значения минимальной металлической проводимости [9], которая по разным оценкам составляет от 200 до $1000 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Это позволяет утверждать, что в конце фазового перехода имеет место металлическая проводимость. При сбросе давления (рис. 2,а, кривая 1, светлые символы) зависимость $\rho(P)$ испытывает гистерезис и при $P = 0.6 \pm 0.05$ GPa наблюдается фазовый переход.

Аналогичный сценарий наблюдается и на барической зависимости коэффициента Холла (рис. 2,б, кривая 1). После фазового перехода в области насыщения при $P > 1.6$ GPa концентрация носителей составляет $\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, что еще раз подтверждает наличие металлической проводимости. Наличие гистерезиса на барических зависимостях $\rho(P)$ и $R_H(P)$ и тот факт, что величины ρ и R_H при атмосферном давлении и после снятия давления совпадают, позволяют сделать вывод, что в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ (образец № 1) обнаружен обратимый структурный фазовый переход полупроводник–металл.

В образце № 2 при подъеме давления (рис. 2,а, кривая 2, зачерненные символы) барическая зависимость удельного сопротивления $\rho(P)$ до давлений $P \leq 4.5$ GPa меняется слабо, что обусловлено взаимной компенсацией изменения концентрации и подвижности носителей заряда. При $P = 4.5 \pm 0.2$ GPa значение $\rho(P)$ резко падает почти на три порядка и при $P > 6.5$ GPa выходит на насыщение, наступает металлизация, $\sigma \approx 2850 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. При сбросе давления (светлые символы) наблюдается значительный гистерезис и при $P = 3.1 \pm 0.1$ GPa на кривой $\rho(P)$ имеет место фазовый переход. Барическая зависимость коэффициента Холла (рис. 2,б, кривая 2) имеет более сложный характер. На ней можно выделить четыре области: 1) примесной проводимости – $P < 0.6$ GPa, R_H растет с давлением; 2) истощения носителей заряда – $P = 0.6\text{--}1.9$ GPa, R_H выходит на плато; 3) падения коэффициента Холла почти до нуля с последующим возрастанием, причина которого обсуждается, – $P = 1.9\text{--}4.5$ GPa и 4) фазового превращения – $P = 4.5\text{--}6.5$ GPa. В области насыщения $R_H(P)$ при $P > 6.5$ GPa концентрация носителей заряда $n \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Проанализировав поведение барических зависимостей $\rho(P)$ и $R_H(P)$ для образца № 2, можно по аналогии с образцом № 1 сделать вывод, что в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ ($x = 0.18$) также имеет место обратимый структурный фазовый переход полупроводник–металл.

В образце № 3 $\text{Cd}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{GeAs}_2$ фазовый переход наблюдается при $P \sim 4.8$ GPa (рис. 2,а, кривая 3).

Сравнение результатов, полученных в настоящей работе и в [8,10–12], с известными данными рентгеноструктурных исследований фазовых переходов под давлением [13] позволило сделать вывод о том, что наблюдаемый термодинамический гистерезис (табл. 2) в исследованных образцах соответствует наличию структурного фазового перехода под давлением.

Характеристические параметры (GPa) исследованных образцов в области фазового превращения

Образцы	№	x	P_b	P_e	P_0	P_{MP}	P_{GT}	P_{GF}	P'_b	P'_e	P'_0	P'_{MP}	P'_{GT}	P'_{GF}
$p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$	1	0.06	0.9	1.6	0.75	1.25	0.8	0.7	0.6	0.1	0.75	0.35	0.8	0.5
	2	0.18	4.5	6.5	3.8	5.5	2.5	2.0	3.1	2.0	3.8	2.55	2.5	1.1

На основе представлений о поведении гетерофазных структур под давлением в области фазового превращения [14–19], методологии, изложенной в работе [20], и собственных экспериментальных данных определены характеристические точки и параметры фазового перехода: точки фазового равновесия P_0 , точки метастабильного равновесия P_{MP} , гистерезис термодинамический P_{GT} , гистерезис флуктуационный P_{GF} при подъеме и сбросе давления для всех исследованных образцов. Полученные результаты приведены в табл. 2.

На основе модели гетерофазная структура–эффективная среда [19] и теории протекания рассчитана динамика изменения объемной доли исходной фазы C_1 от давления: при P_b $C_1 = 1$ и $C_2 = 0$, а при P_e $C_1 = 0$ и $C_2 = 1$. Здесь C_1 и C_2 – относительные объемы фаз: $C_1 = V_1/(V_1 + V_2)$, $C_2 = V_2/(V_1 + V_2)$, $C_1 + C_2 = 1$ (где V_1 , V_2 – объем соответственно исходной и образующейся фаз. На рис. 3 представлена зависимость объемной доли исходной фазы C_1 от давления при подъеме и сбросе давления для образцов $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ с различным содержанием марганца.

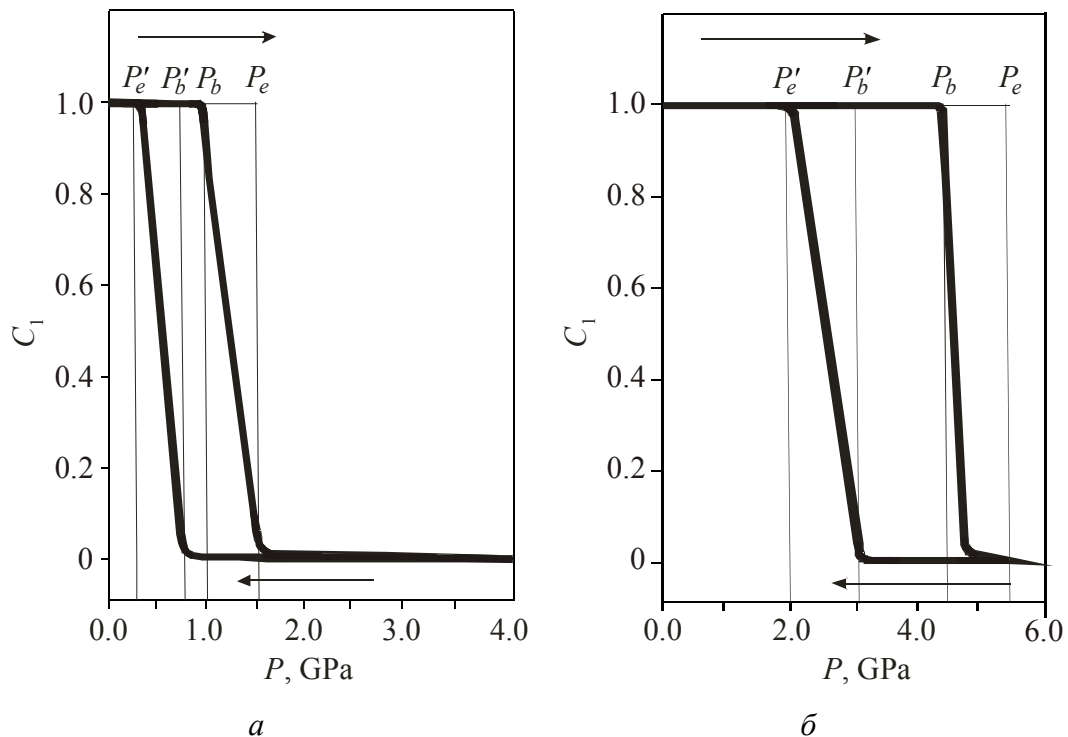


Рис. 3. Зависимость объемной доли исходной фазы C_1 от давления при подъеме и сбросе давления для $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$: a – образец № 1, b – образец № 2

Заключение

В магнитных полупроводниках $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ ($x = 0.06$ и 0.18) и $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$ ($x = 0.01$) обнаружены структурные фазовые переходы, определены характеристические точки, параметры фазового превращения и рассчитана динамика изменения фазового состава с изменением давления.

На основе полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ является удобным материалом для создания резистивных полупроводниковых датчиков давления. Изменение процентного содержания марганца в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ позволяет регулировать положение точки фазового перехода (реперной точки) на шкале высоких давлений в довольно широких пределах, в нашем случае от $P = 0.9 \pm 0.1$ ГПа до $P = 4.5 \pm 0.2$ ГПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02–02–17888, № 03–02–17677).

1. Г.А. Медведкин, Т. Ишибаши, Т. Ниси, К. Сато, ФТП **35**, 342 (2001).
2. G.A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, et al., Japan. J. Appl. Phys. **39**, L949 (2000).
3. G.A. Medvedkin, K. Hirose, T. Ishibashi, et al., J. Cryst. Growth. **236**, 609 (2002).
4. K. Sato, G.A. Medvedkin, T. Nishi, Y. Hasegawa, R. Misava, K. Hirose, T. Ishibashi, J. Appl. Phys. **89**, 7027 (2002).
5. S. Choi, G.-B. Cha, S. Hong, et al., Solid State Commun. **122**, 165 (2002).
6. Р.В. Демин, Л.И. Королев, С.Ф. Маренкин, С.Т. Михайлов, Т.Г. Аминов, Г.Г. Шабунина, Р. Шимчак, М. Баран, в сб.: Труды XIX Межд. школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники», Москва (2004), с. 342.
7. L.G. Khvostantsev, V.A. Sidorov, Phys. Status Solidi **A64**, 379 (1991).
8. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, С.Ф. Габибов, С.Ф. Маренкин, ФТВД **11**, № 4, 61 (2001).
9. Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, Т. 1, Мир, Москва (1982).
10. Н.А. Николаев, Л.Г. Хвостанцев, В.Е. Зиновьев, А.А. Старостин, ЖЭТФ **91**, 1001 (1986).
11. А.Ю. Моллаев, И.К. Камилов, Р.К. Арсланов, С.Ф. Габибов, ФТВД **12**, № 4, 25 (2002).
12. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Ю.М. Иванов, ФТВД **13**, № 1, 43 (2003).
13. Е.Ю. Тонков, Фазовые превращения соединений при высоком давлении, Металлургия, Москва (1988).
14. А.Л. Ройтбурд, УФН **113**, 69 (1974).
15. А.Л. Ройтбурд, ФТТ **25**, 33 (1983).
16. А.Л. Ройтбурд, ФТТ **26**, 2025 (1984).
17. В.Н. Козлов, Г.Р. Умаров, А.А. Фирсанов, ФТВД вып. 23, 9 (1986).
18. М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Ю. Моллаев, С.М. Салихов, Л.А. Сайпулаева, Сверхтвердые материалы № 3, 3 (1992).
19. М.И. Даунов, М.С. Буттаев, А.Б. Магомедов, СФХТ **5**, 73 (1992).
20. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Р.И. Ахмедов, Л.А. Сайпулаева, ФТВД **4**, № 3–4, 66 (1994).

A.Yu. Mollaev, I.K. Kamilov, R.K. Arslanov, A.B. Magomedov, U.Z. Zalibekov, S.F. Marenkin, V.M. Novotortsev, S.G. Mikhailov

PHASE TRANSITIONS IN MAGNETIC SEMICONDUCTORS

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ AND $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$

AT HYDROSTATIC PRESSURE UP TO 9 GPa

The temperature dependence of specific resistance and Hall coefficient has been measured at the atmospheric pressure in temperature range 77–420 K on new magnetic semiconductors $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ with different content of manganese ($x = 0.06$ and 0.18). By the baric dependences of specific resistance ρ and Hall coefficient R_H there have been revealed the structural phase transition on the samples of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ and $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$. From the $\rho(T)$ and $R_H(T)$ dependences the mechanisms of the carrier scattering at the atmosphere pressure have been calculated. Characteristic points, parameters of phase transformation, and dynamics of changes in phase composition with pressure have been determined in the region of room temperatures by the $\rho(P)$ and $R_H(P)$ dependences.

Fig. 1. Dependence of conductivity σ , Hall coefficient R_H and Hall mobility μ_H on temperature T for samples № 1 (black symbols) and № 2 (light symbols)

Fig. 2. Dependences of resistivity ρ (a) and Hall coefficient R_H (b) on pressure P for samples of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ (curves 1, 2) and $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{GeAs}_2$ (curve 3). The curve numbers correspond to those of samples

Fig. 3. Pressure dependence of the volume fraction of initial phase C_1 at pressure rise and relief for $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$: a – sample № 1, b – sample № 2