

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И БАРИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТА ХОЛЛА В НОВОМ ФЕРРОМАГНИТНОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ Cd_{1-x}Mn_xGeP₂

А.Ю.МОЛЛАЕВ, И.К.КАМИЛОВ, Р.К.АРСЛАНОВ, У.З.ЗАЛИБЕКОВ

Институт физики ДагНЦ,

Махачкала, Россия

367003, Махачкала, Россия, ул. М.Ярагского, 94

В.М.НОВОТОРЦЕВ, С.Ф.МАРЕНКИН, С.А.ВАРНАВСКИЙ

Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН,

117907, г.Москва, Ленинский пр-т, 31, Россия

При атмосферном давлении измерены температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ и коэффициента Холла $R_H(T)$ в диапазоне температур 77÷400 К. Определены энергия ионизации мелкого акцепторного уровня E_a . Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными. При гидростатических давлениях до 5 ГПа и $T=300$ К измерены удельное электросопротивление и коэффициент Холла в образцах Cd_{1-x}Mn_xGeP₂ при $x=0\div 0.19$. При $P=3.2$ ГПа соединение CdGeP₂ диссоциирует с образованием фаз CdP₂ и Ge. При введении марганца кристаллическая структура CdGeP₂ упрочняется. Для образца Cd_{0.81}Mn_{0.19}GeP₂ характерен обратимый фазовый переход при $P=3.5$ ГПа.

Are measured temperature $T=77\div 400$ K dependences of specific resistance $\rho(T)$ and Hall coefficient $R_H(T)$ under atmospheric pressure. Are determined of ionization energy of small acceptors level E_a . The received results will well be coordinated to the literary data. Specific electroresistance and Hall coefficient in samples Cd_{1-x}Mn_xGeP₂, at $x=0\div 0.19$ have been measured at hydrostatic pressures up to 5 GPa and at 300 K. At $P=3.2$ GPa a dissociation of solid solution Cd_{1-x}Mn_xGeP₂ leads to the formation of separated phases of CdP₂ and Ge if $x<0.19$. The further bringing in of Mn stabilizes a crystal structure of CdGeP₂ and for the compound Cd_{0.81}Mn_{0.19}GeP₂ a reversible phase transition at $P=3.5$ GPa is the case.

ВВЕДЕНИЕ

Новым перспективным направлением твердотельной электроники становится спиновая электроника (спинтроника), где наряду с зарядом спин электрона представляет собой активный элемент для хранения и передачи информации, формирования интегральных и функциональных микросхем, конструирования новых магнитооптоэлектронных приборов. Использование в устройствах спинтроники как ферромагнитных, так и полупроводниковых свойств материала, то есть спина и заряда его электронов, выдвигает на первый план задачу поиска, синтеза и исследования новых высокотемпературных ферромагнитных полупроводников с высокоподвижными поляризованными носителями тока. В данный момент указанным требованиям отвечают алмазоподобные полупроводниковые соединения группы A^{II}B^{IV}C^V₂. Характерными свойствами для этой группы тройных полупроводников являются высокие подвижности носителей заряда, малые эффективные массы электронов и большие отношения подвижности электронов к подвижности дырок. Контролируемое введение атомов переходных элементов (Mn, Fe, Cr и др.) в кристаллическую решетку, позволяет обеспечить переход этих полупроводников в ферромагнитное состояние с достаточно высокой точкой Кюри. Впервые высокотемпературный ферромагнитный полупроводник с температурой $T_C=320$ К был получен на CdGeP₂, легированный Mn [1]. Образец был приготовлен в виде тонкой пленки, путем диффузии Mn в кристалл CdGeP₂. На тонкопленочных образцах трудно провести анализ состава по глубине слоя, получить надежные электромагнитные характеристики, что вызвало сомнения в достоверности полученных результатов. Поэтому представляло интерес получить объемные образцы

CdGeP₂ с различным содержанием Mn и провести исследование их электрофизических свойств. В ИОНХ РАН были получены поликристаллы фосфида кадмия, легированные марганцем, основные характеристики которых представлены в таблице 1. Концентрация Mn составляла 4.5 и 2.0 вес.% от взятой навески. Соответствующие атомные доли Mn (x), рассчитанные в предположении, что марганец в основном замещает кадмий по схеме: Cd_{1-x}Mn_xGeP₂, равнялись $x=0.19$ и $x=0.09$. Содержание Mn в кристаллах определяли методом атомной абсорбции. Данные химического анализа по содержанию марганца хорошо соответствовали исходному составу образцов.

Таблица 1.

Электромагнитные свойства образцов CdGeP₂ и Cd_{1-x}Mn_xGeP₂

№	Состав	R_{xy} , см ³ /Кл	N , см ⁻³	ρ , Ом/см	μ , см ² /В·с
1	CdGeP ₂	73.1	$8.5 \cdot 10^{16}$	27.5	2.6
2	Cd _{0.91} Mn _{0.09} GeP ₂	20	$3.12 \cdot 10^{17}$	3.02	6.6
3	Cd _{0.81} Mn _{0.19} GeP ₂	3	$2.08 \cdot 10^{18}$	0.72	4.2

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения проводились в аппарате высокого давления типа наковальня с лункой («Тороид») при гидростатических давлениях до 7 ГПа. «Тороид» помещался в многовитковый соленоид, который генерировал магнитное поле напряжённостью $H \leq 5$ кОе образцы шлифовались, травились и имели размеры 3×0.8×0.8 mm. Точечные контакты наносились оловом. Погрешность измерений удельного электросопротивления, коэффициента Холла и давления составляла ±3, 3.5 и 3%. Более подробно методика измерений изложена в работе [2].

Рентгенофазовый анализ выполняли, снимая дифрактограммы на ДРОН-1 (Cu K- α -излучение, Ni-фильтр) в интервале углов $2\theta = 10-90^\circ$. 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.

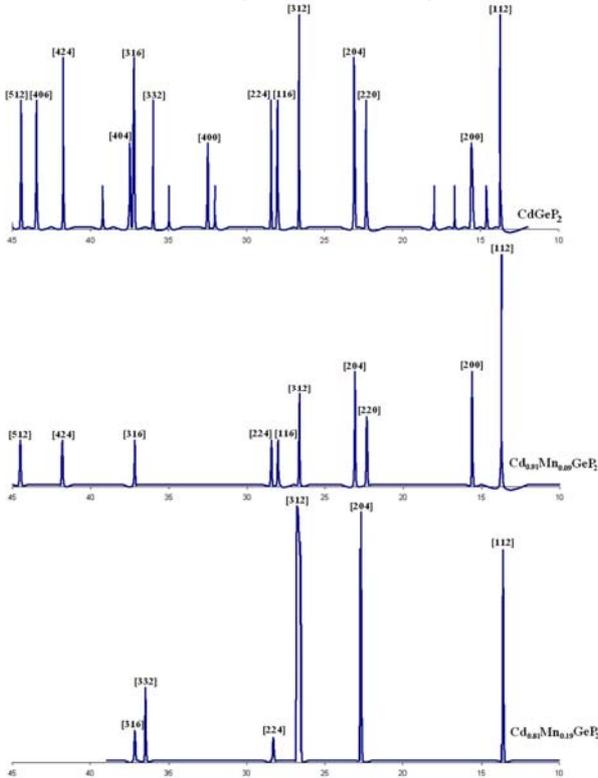


Рис.1. Дифрактограммы образцов CdGeP_2 , $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$, $\text{Cd}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{GeP}_2$.

Как видно из рисунка, все пики на дифрактограммах отвечали соединению CdGeP_2 . Пиков, характерных для бинарных соединений марганца с фосфором не наблюдалось. Экспериментальные межплоскостные расстояния сравнивали с эталонными для соединения CdGeP_2 по картотеке PDF, при этом, с ростом содержания марганца наблюдался, по сравнению с эталоном, сдвиг в сторону больших углов 2θ , что свидетельствовало об уменьшении параметров решётки.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Результаты измерений температурной зависимости $\rho(T)$ и $R_H(T)$ для образцов CdGeP_2 и $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ p -типа представлены на рис.2.

Как видно из рисунка 2 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 температур $T \geq 160^\circ\text{K}$ 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.

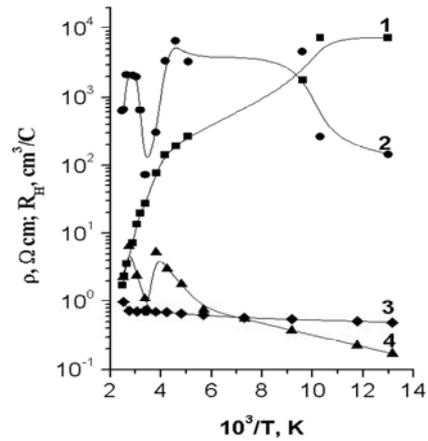


Рис.2. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ (кривая 1 – образец №1), (кривая 3 – образец №2) и коэффициента Холла $R_H(T)$ (кривая 2 – образец №1), (кривая 4 – образец №2).

При высоких гидростатических давлениях до 5 GPa при подъёме и сбросе давления в области комнатных температур измерены удельное сопротивление ρ и коэффициент Холла R_H на базовом образце CdGeP_2 (образец №1) и на образцах $\text{Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeP}_2$ (образец №2) и $\text{Cd}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{GeP}_2$ (образец №3).

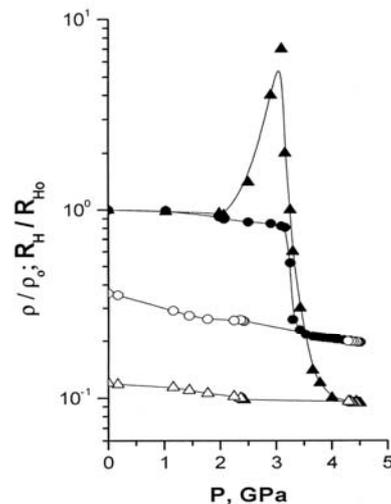


Рис.3. Барические зависимости удельного сопротивления (кружки) и коэффициента Холла (треугольники) для CdGeP_2 (образец №1). Чёрные точки – подъем давления (компрессия), светлые – сброс (декомпрессия).

Из рисунка 3 видно, что в образце №1 удельное сопротивление (кружки) очень медленно падает и при давлении $P = 3.2$ GPa $\rho(P)$ резко падает почти на порядок, наступает фазовый переход. При давлении $P \geq 4$ GPa кривая $\rho(P)$ выходит на насыщение, фазовый переход заканчивается. То что $\rho(P)$ до фазового перехода растёт слабо вероятно можно объяснить тем, что с ростом давления

происходит взаимно - компенсация изменения концентрации и подвижности носителей заряда. Прямая линия при декомпрессии указывает на то, что происходит разложение $CdGeP_2$ на $Cd_3P_2 + GeP + P$ (чёрный) аналогично как в работе [3]. В области насыщения электропроводность $\sigma=43 \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$, что характерно для вырожденных полупроводников. Коэффициент Холла (на рисунках треугольники) до давлений $P\approx 2$ ГПа не меняется и при $P>2$ ГПа резко возрастает (в 7 раз), при $P\approx 3$ ГПа наступает фазовый переход, затем падает приблизительно в 70 раз и при $P>4$ ГПа $\rho(P)$ выходит на насыщение, концентрация носителей составляет $\sim 1.5\cdot 10^{19} cm^{-3}$. Такие значения электропроводности $\sigma=43 \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ и концентрации носителей $p=1.5\cdot 10^{19} cm^{-3}$ позволяют утверждать, что в $CdGeP_2$ имеет место фазовый переход полупроводник-полупроводник.

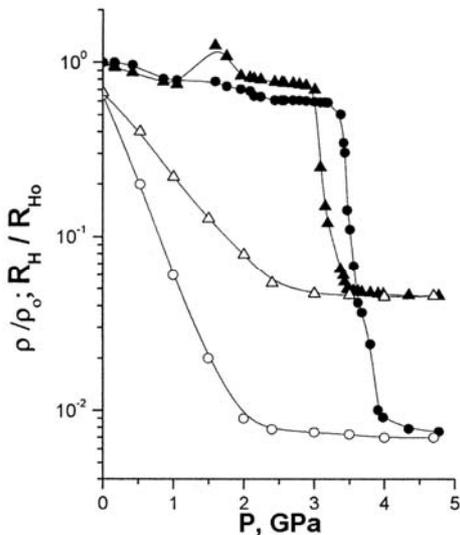


Рис.4. Барические зависимости удельного электросопротивления (кружки) и коэффициента Холла (треугольники) для $Cd_{0.91}Mn_{0.09}GeP_2$ (образец №2). Чёрные точки – подъем давления (компрессия), светлые – сброс (декомпрессия).

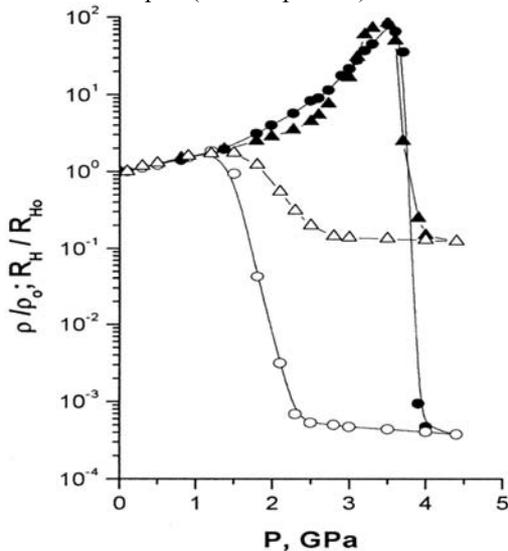


Рис.5. Барические зависимости удельного электросопротивления (кружки) и коэффициента Холла (треугольники) для $Cd_{0.81}Mn_{0.19}GeP_2$ (образец №3). Чёрные точки – подъем давления (компрессия), светлые – сброс (декомпрессия).

В образце №2 (рисунок 4) удельная электропроводность слабо падает до давлений $P\approx 3.3$ ГПа, при давлении $P\approx 3.3$ ГПа резко падает почти на 2 порядка, начинается фазовый переход, и при $P>3.5$ ГПа выходит на насыщение, электропроводность в области насыщения $\sigma=290 \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$. Коэффициент Холла до давлений $P<3.5$ ГПа также резко падает, больше чем на порядок. Начинается фазовый переход. При $P\approx 4$ ГПа кривая $R_H(P)$ выходит на насыщение в области насыщения $p=6.2\cdot 10^{19} cm^{-3}$. Значение концентрации $6\cdot 10^{19} cm^{-3}$ и электропроводности $\approx 290 \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ позволяют утверждать, что происходит фазовый переход полупроводник-полупроводник.

В образце №3 (рисунок 5) удельная электропроводность и коэффициент Холла до давлений $P=3.5$ ГПа и $P=3.4$ ГПа, возрастают с различными барическими коэффициентами, достигают максимума $P=3.5$ ГПа и затем резко падают (удельное электросопротивление почти на 6 порядков, а коэффициент Холла на 2 порядка), наступает фазовый переход. При давлениях $P>4$ ГПа фазовый переход заканчивается, в области насыщения концентрация и подвижность носителей заряда составляют $\approx 10^{19} cm^{-3}$ и $\approx 500 cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$, 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 [3], 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 $P=2.3$ ГПа. Однако, так как значение $\rho(P)$ 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 приложения давления и после приложения давления совпадают, т.е. имеет место обратимый структурный фазовый переход. При декомпрессии при $P=2.3$ ГПа наблюдается чёткий структурный фазовый переход.

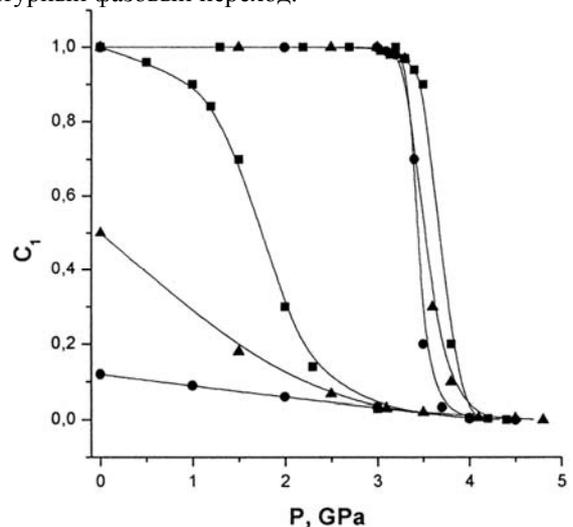


Рис.6. Зависимость объемной доли исходной фазы C_1 от давления при подъеме и сбросе давления. Точки – образец №1, треугольники – образец №2, кубики – образец №3.

Динамика изменения исходной фазы C_1 с давлением рассчитана на основе модели гетерофазная система – эффективная среда [6]. Из рисунка 6 видно, что исходная фаза C_1 в образце №1 восстанавливается на 10%, в образце №2 на 50% и 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 $CdGeP_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении 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.

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

- [1]. Г.А. Медведкин, Т. Ишибаши, Т. Ниши, К. Сато, ФТП, 35, 305 (2001).
[2]. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайтулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин, Неорганические материалы, 37, 403 (2001).

- [3]. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, М.И. Даунов, Л.А. Сайтулаева, ФТВД, 13, №1, 29 (2003).

Received: 02.02.2007