

### ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НОВОМ ФЕРРОМАГНЕТИКЕ Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub>

# МОЛЛАЕВ А.Ю.<sup>1</sup>, КАМИЛОВ И.К.<sup>1</sup>, АРСЛАНОВ Р.К.<sup>1</sup>, ЗАЛИБЕКОВ У.З.<sup>1</sup>, МАРЕНКИН С.Ф.<sup>2</sup>, НОВОТОРЦЕВ С.М.<sup>2</sup>, МИХАЙЛОВ С.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики Дагестанского Научного центра РАН 367003, Россия, Махачкала, ул.М.Ярагского,94 E-mail: <u>a.mollaev@mail.ru</u>

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии РАН им. Курнакова, Россия, Москва

Измерены барические зависимости удельного электросопротивления и коэффициента Холла при гидростатическом давлении на новых магнитных полупроводниках  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  с различным содержанием марганца (x=0.06 и 0.18). На барических зависимостях удельного электросопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H(P)$  обнаружены структурные фазовые переходы. В области комнатных температур по барическим зависимостям  $\rho(P)$  и  $R_H(P)$  определены характеристические точки и параметры фазового превращения, а также рассчитана динамика изменения фазового состава от давления.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В связи с обнаружением высокотемпературного ферромагнетизма в полупроводниковых соединениях с алмазоподобной структурой, магнитные полупроводники стали объектом повышенного внимания. Как следует из литературных данных [1-3] возникновение высокотемпературного ферромагнитного состояния в этих полупроводниках легированных марганцем обусловлено двумя факторами: увеличением концентрации магнитных примесных атомов и ростом концентрации свободных носителей тока - дырок (марганец является акцептором). Так как эти соединение обладает полупроводниковыми и магнитными свойствами, что делает перспективным материалом для применения в спинтронике. В ИОНХ РАН было получено многокомпонентное соединение Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> c температурой Кюри 355 К. [4]. По данным рентгенофазового анализа все образцы имели структуру и являлись однофазными [4]. Измерение намагниченности производились СКВИД-магнитомером и электросопротивления - четырехзондовым методом. Парамагнитная (ПМ) восприимчивость была измерена весовым методом с электромагнитной компенсацией. Температуры Кюри Т<sub>с</sub> образцов, определенные как температуры максимумов на кривых (dM/dT(T)), где M – намагниченность, Из эксперимента следует, что T > 300 К, и для составов с 3 и 6 масс %Мп достигают 355К. Это самая высокая темпеРатура Кюри в системах A<sup>n</sup>B<sup>IV</sup>C<sup>V</sup><sub>2</sub>Mn. Так как характер легирования и наличие свободных носителей заряда определяют магнитные свойства этих материалов, представлялось интересным изучите их транспортных свойств при высоком давлении.

#### 2. МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

Было измерено 2 образца Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub>: x=0.06 (образец №1,монокристалл), и образец №2 с х=0.18, поликристалл. Параметры измеренных образцов сведены в таблицу №1. Измерения проводились в аппаратах высокого давления типа наковальня с лункой с тороидальной поддержкой при гидростатическом давлении до 9ГПа, при подъеме и сбросе давления [5]. Аппарат высокого давления помещается в соленоид с напряженностью магнитного поля H<5кЭ [6].Образцы имели форму параллелепипеда размерами 2.7x1x1 мм. В качестве среды передающей давление использовалась смесь метанола-этанола в соотношении 4:1, которая обеспечивала гидростатичность до 10 ГПа [7]

Таблица
---------

Образцы	Х	R <sub>H</sub> ,	ρ, Ω·cm
		cm <sup>3</sup> C <sup>-1</sup>	
<i>p</i> -Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> GeAs <sub>2</sub>	0.06	2250	10
<i>p</i> -Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> GeAs <sub>2</sub>	0.18	10	0.23

## 3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.

На рисунках 1-3 представлены экспериментальные результаты исследования барических зависимостей удельного электросопротивления ρ и коэффициента Холла R<sub>H</sub> для образцов №1 и №2.



Рис.1. Барические зависимости удельного электросопротивления и коэффициента Холла для

Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> (образец №1).

Из барических зависимостей удельного электросопротивления  $\rho(P)$  при подъеме давления (рис.1, черные точки) меняется слабо до давления  $P \leq 0.9$  GPa, что обусловлено тем, что слабый рост концентрации носителей заряда компенсируется падением их подвижности. При давлении  $P=0.9\pm0.1$  GPa удельное сопротивление резко падает почти на 5 порядков – начинается фазовый переход, при давлении P>1.6 GPa кривая  $\rho(P)$  выходит на насыщение, фазовый переход заканчивается.

В области насыщения  $\rho(P)$  при P>1.6 GPa величина удельной электропроводности  $\sigma \approx 3000 \ \Omega^{-1}$  сm<sup>-1</sup> значительно превышает теоретически рассчитанные значения минимальной металлической проводимости [8], которая по разным оценкам составляет от 200 до 1000  $\Omega^{-1}$  сm<sup>-1</sup>, что позволяет утверждать, что в конце фазового перехода имеет место металлическая проводимость. При сбросе давления (кривая 1, светлые точки) зависимость  $\rho(P)$ испытывает гистерезис и при P=0.6±0.05 GPa наблюдается фазовый переход.

Аналогичный сценарий наблюдается и на барической зависимости коэффициента Холла (рис.1). После фазового перехода в области насыщения при P>1.6 GPa концентрация носителей составляет  $\approx 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, что еще раз подтверждает наличие металлической проводимости.

Наличие гистерезиса на барических зависимостях  $\rho(P)$  и  $R_H(P)$  и тот факт, что величины удельного электросопротивления и коэффициента Холла при атмосферном давлении совпадают со значениями удельного электросопротивления и коэффициента Холла после снятия давления, позволят сделать вывод, что в  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  (*x*=0.06) обнаружен

обратимый структурный фазовый переход полупроводник-металл.

В образце №2 при подъеме давления (рис.2, черные точки) барическая зависимость удельного сопротивления  $\rho(P)$  до давлений Р≤4.5 GPa меняется слабо, что обусловлено взаимной компенсацией изменения концентрации и подвижности носителей заряда. При Р=4.5±0.2 GPa  $\rho(P)$  резко падает почти на три порядка и при Р>6.5 GPa выходит на насыщение, наступает металлизация,  $\sigma \approx 2850 \ \Omega^{-1}$  сm<sup>-1</sup>. При сбросе давления (светлые точки) наблюдается значительный гистерезис и при Р=3.1±0.1 GPa на кривой  $\rho(P)$  имеет место фазовый переход.



Рис.2. Барическая зависимость удельного электросопротивления Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> (образец №2).

Барическая зависимость коэффициента Холла (рис.3) имеет более сложный характер. На ней можно выделить четыре области: 1 область – P<0.6 GPa – коэффициент Холла растет с давлением – область примесной проводимости; 2 область – P=0.6÷1.9 GPa – коэффициент Холла выходит на плато – область истощения носителей заряда; 3 область – P=1.9÷4.5 GPa – область падения коэффициента Холла почти до нуля с последующим возрастанием, причина которого обсуждается и 4 область – P=4.5÷6.5 GPa – область фазового превращения. В области насыщения  $R_{\rm H}(P)$  при P>6.5 GPa концентрация носителей заряда л≈5·10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>.

Проанализировав поведение барических зависимостей р(Р) и R<sub>H</sub>(Р) для образца №2 можно по аналогии с образцом №1 сделать вывод, что в  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ (x=0.18)так же имеет место обратимый структурный фазовый переход полупроводник-металл. Сравнение данных [9] и результатов, полученных нами ранее в n- и p-InAs и CdTe [6,10,11] с известными ланными по рентгеноструктурным исследованиям фазовых переходов под давлением [12] свидетельствует о том, что наличие термодинамического гистерезиса, т.е. смещение начала фазового перехода Р<sub>b</sub> при подъеме давления относительно начала фазового перехода P<sub>b</sub>' при сбросе давления (см. табл. №2), позволило сделать нам вывод о том, что при наличии

термодинамического гистерезиса в исследованных образцах имеет место структурный фазовый переход.

Рис.3а. Зависимость объемной доли исходной фазы C<sub>1</sub> от давления при подъеме и сбросе давления для Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> (образец №1).



Рис.3. Барическая зависимость коэффициента Холла Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> (образец №2).

Ha основе представлений 0 поведении гетерофазных структур под давлением в области превращения [13-18], фазового методологии изложенной в работе [19] собственных И экспериментальных данных определены характеристические точки и параметры фазового перехода: точки фазового равновесия Ро, точки равновесия гистерезис метастабильного P<sub>MP</sub>, термодинамический Р<sub>GT</sub>, гистерезис флуктуационный Р<sub>GF</sub> при подъеме и сбросе давления для всех исследованных образцов. Полученные результаты приведены в таблице 2 (подъем давления) и таблице 3 (сброс давления). Toganno 2

	Габлица 2							
N₂	Образиии	х	P <sub>b</sub> ,	P <sub>e</sub> ,	Po,	$P_{MP}$	P <sub>GT</sub> ,	P <sub>GF</sub> ,
	Ооразцы		GPa	GPa	GPa	GPa	GPa	GPa
1	<i>p</i> -Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> GeAs <sub>2</sub>	0.06	0.9	1.6	0.75	1.25	0.8	0.7
2	p-Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> GeAs <sub>2</sub>	0.18	4.5	6.5	3.8	5.5	2.5	2.0

Таблица 3.

№	Образцы	х	P <sub>b</sub> ', GPa	P <sub>e</sub> ', GPa	P <sub>o</sub> ', GPa	P <sub>MP</sub> ', GPa	P <sub>GT</sub> ' GPA	P <sub>GF</sub> ' GPa
1	<i>p</i> -Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> GeAs <sub>2</sub>	0.06	0.6	0.1	0.75	0.35	0.8	0.5
2	p-Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> GeAs <sub>2</sub>	0.18	3.1	2.0	3.8	2.55	2.5	1.1

На основе модели гетерофазная структура эффективная среда [18] и теории протекания рассчитана динамика изменения объемной доли исходной фазы  $C_1$  от давления. При  $P_b$ - $C_1$ =1 и  $C_2$ =0, и при  $P_e$ - $C_1$ =0 и  $C_2$ =1. Здесь  $C_1$  и  $C_2$  – относительные

- [1]. Медведкин Г.А., Ишибаши Т., Ниши Т., Сато К. // ФТП, 2001,35, 3, с.342 (2001).
- [2]. H.Ohno, F.Matsukura, Y.Ohno, JAP Intern. 5(2002) 4-13.
- [3]. T. Dietl, Semicond. Sci. Te-hnol. 17(2002) 377-392.

объемы фаз  $C_1=V_1/(V_1+V_2)$ ,  $C_2=V_2/(V_1+V_2)$ ,  $C_1+C_2=1$ , где  $V_1$  – объем исходной фазы,  $V_2$  – объем образующейся фазы. На рис. 4 (a,b) представлена зависимость объемной доли исходной фазы  $C_1$  от давления при подъеме и сбросе давления для образцов p-Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> с различным содержанием марганца.



Рис.4 а) Зависимость объемной доли исходной фазы С<sub>1</sub> от давления при подъеме и сбросе давления для Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> (образец №1). b) Зависимость объемной доли исходной фазы С<sub>1</sub> от давления при подъеме и сбросе давления для Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> (образец №2).

#### 4. ВЫВОДЫ.

В заключении отметим, что в магнитных полупроводниках  $Cd_{1x}Mn_xGeAs_2$  (x=0.06 и x=0.08) и  $Cd_{1-x}Cr_xGeAs_2$  (x=0.01) обнаружены структурные фазовые переходы, определены характеристические точки, параметры фазового превращения и рассчитана динамика изменения фазового состава с давлением.

основе полученных экспериментальных Ha результатов можно сделать вывод, что p-Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> является удобным материалом для создания резистивных полупроводниковых датчиков давления. Изменение процентного содержания марганца в Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> позволяет регулировать положение точки фазового перехода (реперной точки) на шкале высоких давлений в довольно широких пределах, в нашем случае от P=0.9±0.1 GPa до P=4.5±0.2 GPa.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект №05–02–16608) и проекта РАН "Физика и механика сильно сжатого вещества и проблем внутреннего строения Земли и планет"

[4]. Р.В.Демин, Л.И.Королев, С.Ф.Маренкин, С.Т.Михайлов, Т.Г.Аминов, Г.Г.Шабунина, Р.Шимчак, М.Баран // Сб. тр. XIX Межд.школы-семинара, "Новые магнитные материалы микроэлектроники", Москва, с.342 (2004).

- [5]. L.G.Khvostantsev, V.A.Sidorov, Phys. Status Solidi A64, 379 (1991).
- [6]. А.Ю.Моллаев, Р.К.Арсланов, Л.А. Сайпулаева, С.Ф.Габибов, С.Ф.Маренкин, ФТВД 11, №4,61 (2001).
- [7]. Pieramani G.I., Block I.D. Calibration of the Pressure Dependence the X Ruby Fluorescent Cline to 195 kBar // J.Appl.Phys. 1973. V. 44. № 12. P. 5377.
- [8]. Н.Мотт, Э.Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, Т.1,Мир, Москва (1982).
- [9]. Н.А.Николаев, Л.Г.Хвостанцев, В.Е.Зиновьев, А.А.Старостин, ЖЭТФ 91, №3(9), 1001 (1986).
- [10]. А.Ю.Моллаев, И.К.Камилов, Р.К.Арсланов, С.Ф.Габибов, ФТВД 12, №4, 25 (2002).

- [11]. А.Ю.Моллаев, Л.А.Сайпулаева, Ю.М.Иванов, ФТВД 13, №1, 43 (2003).
- [12]. Е.Ю.Тонков, Фазовые превращения соединений при высоком давлении. М.: Металлургия, 1988.
- [13]. А.Л.Ройтбурд, УФН 113, 69 (1974).
- [14]. А.Л.Ройтбурд, ФТТ 25, 33 (1983).
- [15]. А.Л.Ройтбурд, ФТТ 26, 2025 (1984).
- [16]. В.Н.Козлов, Г.Р.Умаров, А.А.Фирсанов, ФТВД вып. 23, 9 (1986).
- [17]. М.И.Даунов, А.Б.Магомедов, А.Ю.Моллаев, С.М.Салихов, Л.А.Сайпулаева, Сверхтвердые материалы №3,3 (1992).
- [18]. М.И.Даунов, М.С.Буттаев, А.Б.Магомедов, СФХТ 5, 73 (1992).
- [19]. А.Ю.Моллаев, Р.К.Арсланов, Р.И.Ахмедов, Л.А.Сайпулаева, ФТВД 4, № 3-4, 66 (1994).