

УДК 537; 53.092;53.096

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-30–36

Л.А. Сайтулаева¹, Ш.Б. Абдулвагидов¹, А.Г. Алибеков¹, М.М. Гаджиалиев¹,
З.Ш. Пирмагомедов¹, Н.В. Мельникова², В.С. Захвалинский³, С.Ф. Маренкин⁴

Влияние высокого давления на транспортные свойства $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{GeAs}_2$, легированного марганцем

¹ ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН; Россия, 367015, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94; luizasa11@mail.ru;

² Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики; Россия, 620002, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51;

³ Белгородский государственный национальный исследовательский университет; Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85;

⁴ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН; Россия, 119991, г. Москва, пр. Ленина, 31.

Приведены результаты исследований барических зависимостей удельного электросопротивления $\rho(P)$ и коэффициента Холла $R_H(P)$ магнитного полупроводника $p\text{-Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeAs}_2$: Mn в области комнатных температур в ячейке высокого давления типа «Тороид». Особенности, наблюдаемые на зависимостях удельного электросопротивления $\rho(P)$ и коэффициента Холла $R_H(P)$, указывают на наличие структурных фазовых переходов при определенных значениях всестороннего давления. Точки начала фазового перехода с увеличением содержания марганца смещаются в область низких давлений. Особенности на $R_H(P)$ в кристаллах, содержащих более 0.06 масс% марганца, представляемые аномальной составляющей эффекта Холла и соответствующей модуляцией, связаны с возникновением узких примесных зон и усилением ферромагнитных характеристик материала. По данным температурных зависимостей электропроводности в области 77–300 К, установлены механизмы токопереноса в исследованных образцах при различном содержании в них марганца. При увеличении содержания марганца от $x = 0.06$ до $x = 0.14$ наблюдается тенденция перехода от полупроводникового поведения к металлическому характеру проводимости. Приведены результаты исследований температурных зависимостей намагниченности в интервале от 5 до 400 К в низких (0.05 Тл) и высоких (5 Тл) магнитных полях, согласно которым температура Кюри оказалась равной ≈ 325 и ≈ 360 К соответственно. Всем образцам свойствен дырочный тип проводимости.

Ключевые слова: *твердые растворы, высокие давления, коэффициент Холла, температура, электросопротивление.*

Введение

Разбавленные магнитные полупроводники на основе твердых растворов ZnGeAs_2 и CdGeAs_2 с примесями d-элементов перспективны в качестве новых материалов спинтроники [1, 2]. В настоящей работе исследовано соединение $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{GeAs}_2$, легированного марганцем. Измерения кинетических свойств этого соединения при различных гидростатических давлениях предоставляют возможность исследования особенностей формирования свойств, связанных с перестройкой зонной структуры и эффектом изме-

нения интеграла обменного взаимодействия, что задается перекрытием волновых функций электронов в результате изменения межатомных расстояний. Структурные фазовые переходы, возникающие при определенных значениях всестороннего давления, и соответствующие параметры, приводящие к этим переходам, представляют интерес для исследователей в плане моделирования магнетизма и теоретической интерпретации явлений в этих материалах.

Образцы и методика эксперимента

Образцы $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{GeAs}_2$ с различным содержанием (от $x = 0$ до $x = 0.14$) марганца были получены в ИОНХ РАН. Для синтеза твердых растворов применяли исходные компоненты ZnGeAs_2 и CdGeAs_2 . Синтез $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{GeAs}_2$ из исходных компонентов ZnGeAs_2 и CdGeAs_2 проводили по реакции $\text{Zn}(\text{Cd})\text{As}_2 + \text{Ge} = \text{Zn}(\text{Cd})\text{GeAs}_2$ методикой, представленной в [3, 6].

Микроструктурные исследования проводили на оптическом микроскопе Epiquant. Химический состав отдельных фаз на уровне микроструктуры определяли с помощью растрового электронного микроскопа в центре коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40, оборудованной анализатором Oxford Instruments XMax.

Температурные зависимости намагниченности измеряли в интервале 5–310 и 260–400 К с помощью СКВИД-магнитометра в магнитных полях до 5 Тл.

Измерения удельного электросопротивления $\rho(P)$ и коэффициента Холла $R_H(P)$ проводились при гидростатическом давлении до 9 ГПа в области комнатных температур при подъеме и сбросе давления. Размеры исследованных образцов примерно $2.8 \times 1 \times 1 \text{ мм}^3$. Контакты были изготовлены с помощью оловянно-свинцового припоя. Тип проводимости в образцах определяли измерениями термоЭДС. Методика и техника эксперимента подробно описаны в [4, 5].

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены параметры исследованных образцов $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{GeAs}_2$ с различным содержанием марганца. Базовый образец № 1 проявляет диамагнетизм. Легированные марганцем образцы № 2–4 являются ферромагнетиками. Тип проводимости для всех образцов – дырочный.

Таблица 1. Характеристики исследованных образцов $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{GeAs}_2$ с различным содержанием марганца

№ обр.	Содержание Mn, масс. %	ρ , Ом см	Концентрация основных носителей, см^{-3} при 300 К
1	0		$7.2 \cdot 10^{19}$
2	0.06	0.0152	$0.7 \cdot 10^{20}$
3	0.1	0.0125	$0.3 \cdot 10^{20}$
4	0.14	0.114	$0.2 \cdot 10^{20}$

На рисунке 1 приведены результаты исследования образцов $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{GeAs}_2$ с различным содержанием марганца. Согласно данным дифракции синхротронного излу-

чения (см. рис. 1), исследованные образцы кристаллизовались в структуре сфалерита.

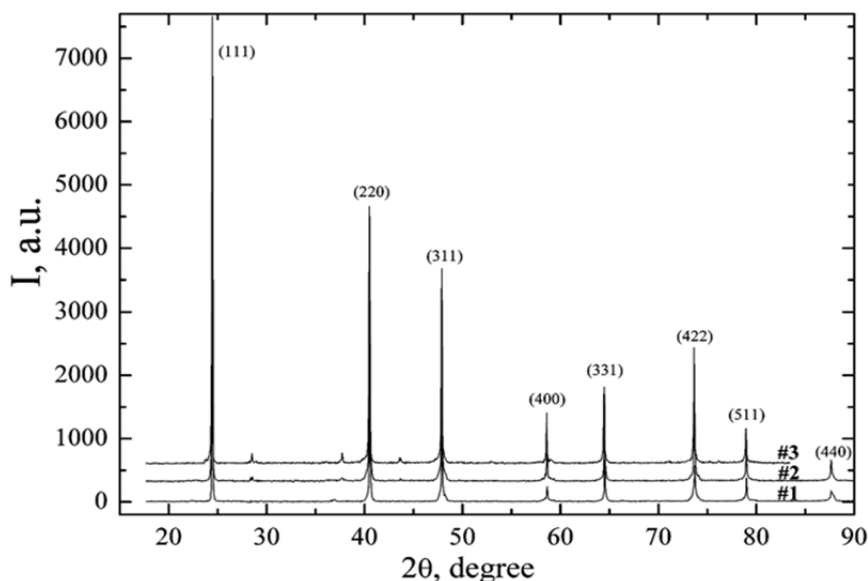


Рис. 1. Дифракционные картины синхротронного излучения образцов $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{GeAs}_2$ с различным содержанием марганца

При повышении содержания марганца (образцы № 2–4, таблица) наблюдается возникновение побочных фаз (увеличивается интенсивность рефлексов, соответствующих MnAs). Дифракционные пики на рисунке 1 позволили установить, что фаза MnAs представляет собой нанокластеры с размерами 3.7–3.8 нм в образцах № 2–4 соответственно.

На рисунке 2 приведены зависимости удельной намагниченности образца № 4 (таблица 1) от температуры, измеренные при $B = 0.05$ Тл (1) и 5 Тл (2). Значения температуры Кюри, которые определялись по углу наклона кривых $M(T)$ в области крутого спада при различных магнитных полях, оказались равными ≈ 325 и ≈ 360 К при 0.05 и 5 Тл соответственно.

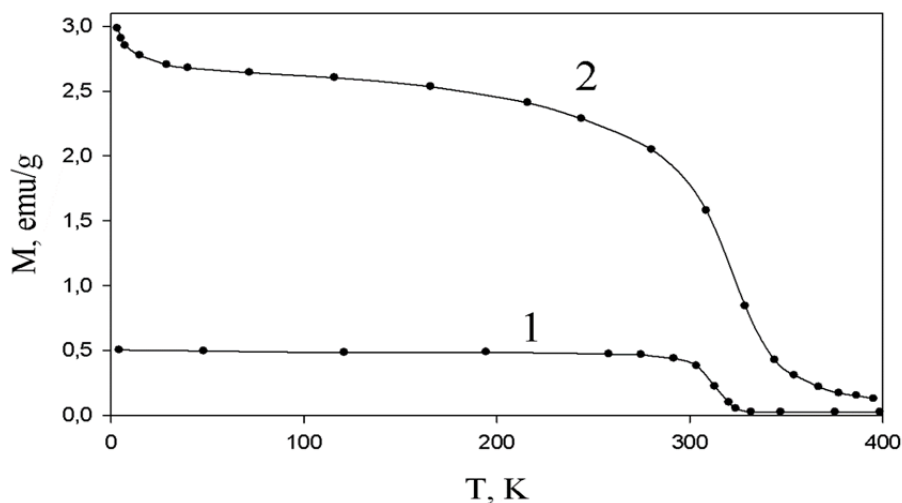


Рис. 2. Зависимости удельной намагниченности образца № 4 от температуры, измеренные при $B = 0.05$ Тл (1) и 5 Тл (2)

На рисунках 3 и 4 приведены результаты исследований температурных зависимостей удельного электросопротивления $\rho(P)$ и коэффициента Холла $R_H(P)$ образцов $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{GeAs}_2 : \text{Mn}$. Как видно на рис. 3, зависимости значений удельных электросопротивлений для образцов $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.06}\text{GeAs}_2$ – № 2, $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.14}\text{GeAs}_2$ – № 3 и $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.14}\text{GeAs}_2$ – № 4 от давления почти линейны как при подъёме, так и при сбросе давления. Фазовые переходы на этих зависимостях плохо разрешаются.

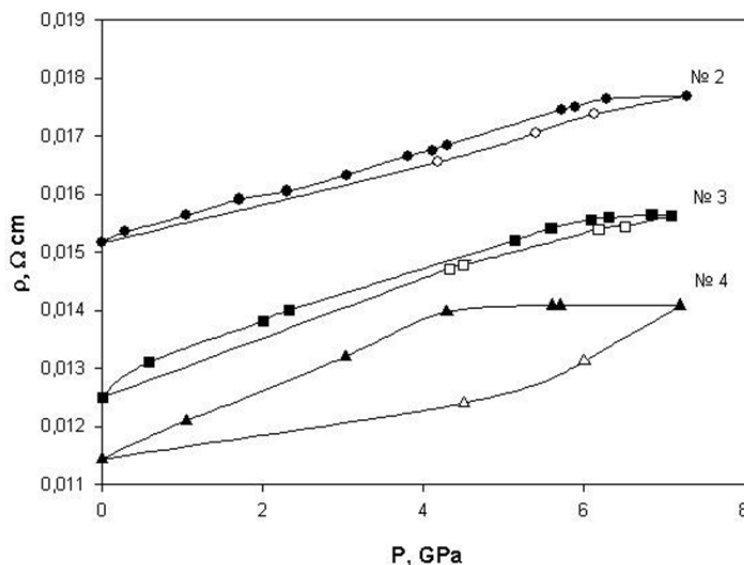


Рис. 3. Барическая зависимость удельного электросопротивления образцов $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.06}\text{GeAs}_2$ – № 2, $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.14}\text{GeAs}_2$ – № 3 и $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.14}\text{GeAs}_2$ – № 4 (Таблица 1)

С целью разрешения этих переходов была исследована барическая зависимость эффекта Холла для образцов: $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.06}\text{GeAs}_2$ – № 2, $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.14}\text{GeAs}_2$ – № 3.

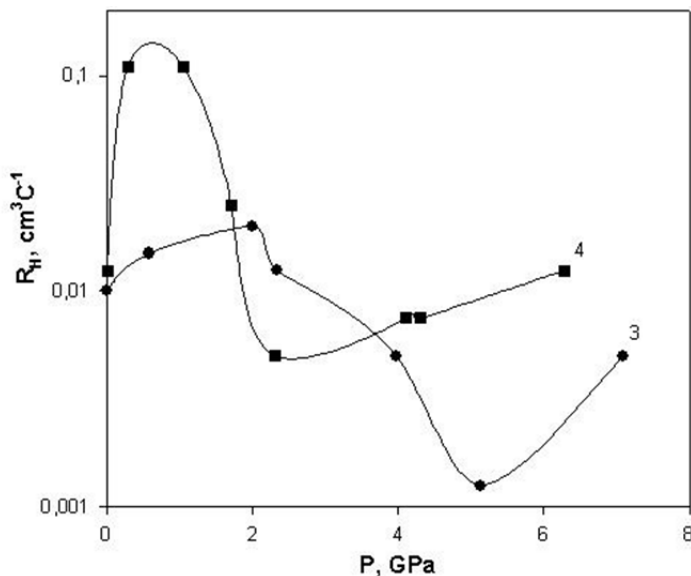


Рис. 4. Барическая зависимость коэффициента в образцах $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.06}\text{GeAs}_2$ – № 2, $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.14}\text{GeAs}_2$ – № 3

Значения коэффициента Холла для образца № 3 проходят максимум при $P = 1.5$ ГПа, а выше 2 ГПа выходят на насыщение. В образце № 2 коэффициент Холла проходит через максимум при $P = 2$ ГПа, а затем через минимум при $P = 5$ ГПа. Особенности на зависимостях $R_H(P)$ в кристаллах при содержании марганца ($x \geq 0.06$) и более, связанные с выраженным ферромагнетизмом, вероятно, обусловлены аномальными составляющими эффекта Холла [7]. Модуляция этих особенностей, видимо, связана с наличием узких примесных зон в результате d - p -гибридизации либо с эффектом двойного обмена, что предстоит выяснить [8, 9]. Как видно на рис. 4, начало фазового перехода с увеличением содержания марганца смещается в сторону меньших давлений.

На рисунке 5 приведены температурные зависимости электропроводности образцов, содержащих марганец, в области 77–300 К. С увеличением содержания Mn проводимость образцов увеличивается.

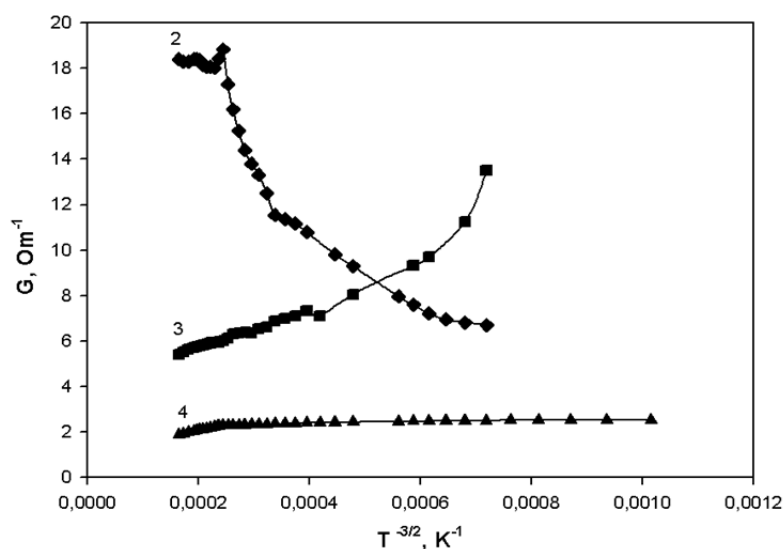


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности в образцах: $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.06}\text{GeAs}_2$ № 2 – кривая 2, $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.14}\text{GeAs}_2$ № 3 – кривая 3 и $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.14}\text{GeAs}_2$ № 4 – кривая 4

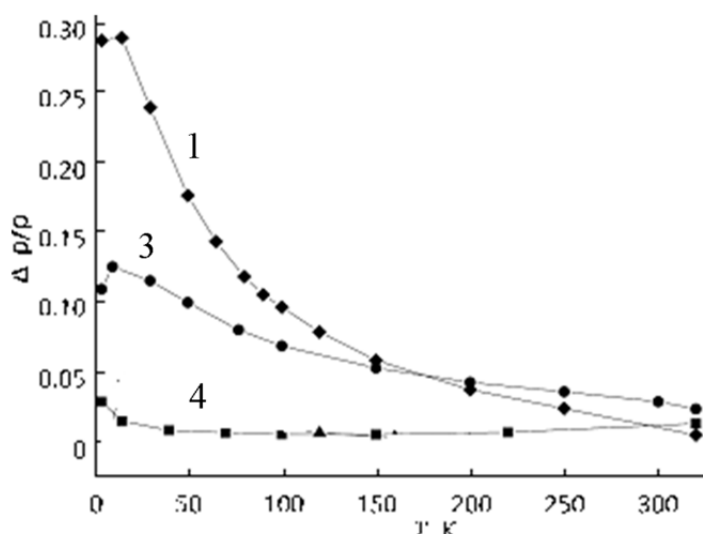


Рис. 6. Температурные зависимости МС при $B = 5$ Тл

Образец № 2 (табл. 1) проявляет полупроводниковый характер температурной зависимости электропроводности (рис. 5, кривая 1), в то время как для образцов с содержанием марганца равным 0.1 и 0.14, свойствен металлический ход этой зависимости (рис. 5, кривая 2 и 3 соответственно). По-видимому, это связано с тем, что увеличение содержания марганца приводит к сужению зоны проводимости и к постепенному переходу к металлической проводимости. В образце с $x = 0.14$ энергия активации – 0.0448 эВ, характерная для высокотемпературной области, имеет такое же значение, как и для образца с $x = 0.06$ в низкотемпературной области.

На рисунке 6 приведены температурные зависимости магнетосопротивления (МС) при $B = 5$ Тл.

Из рисунка 6 видно, что образец без примеси № 1 (табл. 1) марганца обладал положительным МС. Из-за присутствия микровключений $MnAs$ температурные зависимости (МС) имели сложный характер.

Главной особенностью является уменьшение значения магнетосопротивления с ростом содержания марганца (рис. 6, кривая 4). С увеличением марганца образцы эволюционируют в сторону металлической проводимости [10].

Литература

1. Маренкин С.Ф., Аронов А.Н., Трухан В.М., Шелковая Т.В., Федорченко И.В., Domichovski V., Lähderanta E. Фазовые равновесия в системе $ZnGeAs_2$ – $CdGeAs_2$ // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 2. – С. 258–261.
2. Королева Л.И., Зациринский Д.М., Хапаева Т.М., Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Варнавский С.А., Шимчак Р.А., Крзуманска Б. Легированные марганцем халькопериты $CdGeAs_2$, $ZnGeAs_2$ и $ZnSiAs_2$ – новые материалы спинтроники // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т. 74, № 10. – С. 1409–1412.
3. Маренкин С.Ф., Новоторцев В.М., Палкина К.К. и др. Получение и структура кристаллов $CdGeAs_2$ // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 135.
4. Khvostantsev L.G., Vereshchagin L.P., Novikov A.P. Device of Toroid type for High Pressure Generation // High Temp. – High Pressure. – 1977. – V. 9, № 6. – P. 637.
5. Melnikova N.V., Tebenkov A.V., Sukhanova G.V. et al. Thermoelectric properties of a ferromagnetic semiconductor based on the Dirac semimetal Cd_3As_2 at high pressure // Solid State Physics. – 2018. – V. 60, № 3. – P. 499–503.
6. Королева Л.И., Павлов В.Ю., Зациринский Д.М., Маренкин С.Ф., Варнавский С.А., Шимчак Р., Добровольский В., Куллинский Л. Магнитные и электрические свойства халькоперита $ZnGeAs_2:Mn$ // Физика твердого тела. – 2007. – № 49 (11). – С. 2022.
7. Черноглазова К.Ю., Николаева С.Н. и др. Аномальный эффект Холла в поликристаллических пленках $Si_{1-x}Mn_x$ ($x \approx 0.5$) с самоорганизованным распределением кристаллитов по форме и размерам // Письма в ЖЭТФ. – 2016. – Т. 103, вып. 7. – С. 539–546.
8. Myers E.B., Ralph D.C., Katine J.A., Louie R.N., Buhrman R.A. Current-Induced Switching of Domains in Magnetic Multilayer Devices // Science. – 1999. – 285. – P. 867–870.
9. Imada M., Fujimori A. and Tokura Y. Metal-insulator transitions // Reviews of Modern Physics. – 1999. – № 70. – P. 1039–1263.

10. Отаев А.А., Мельникова Н.В., Тебеньков А.В., Сайпулаева Л.А., Бабушкин А.Н. Электро- и магнитосопротивление дираковского 3D полуметалла Cd_3As_2 с содержанием наногранул MnAs при высоких давлениях // Физическое образование в вузах. – 2019. – Т. 25, № 1С. – С. 146–148.

Поступила в редакцию 10 июня 2019 г.

UDC 537; 53.092; 53.096

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-30–36

Transport properties of $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{GeAs}_2$ doped with manganese at high pressure

L.A. Saypulaeva¹, Sh. B. Abdulvagidov¹, M.M. Gadzhialiev¹, A.G. Alibekov¹, N.V. Melnikova², V.S. Zakhvalinsky³, S.F. Marenkin⁴, Z.Sh. Pirmagomedov¹

¹ Institute of Physics, Dagestan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences; Russia, 367015, Makhachkala, M. Yaragskiy st., 94; luizasa11@mail.ru;

² Institute of Natural Science, Ural Federal University; Russia, 620002, Ekaterinburg; Lenin Avenue, 51;

³ Belgorod State National Research University; Russia, 308013, Belgorod, Pobedy st., 85;

⁴ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences; Russia, 119991, Moscow, Lenin Avenue, 31

The pressure dependences of electrical resistivity $\rho(P)$ and Hall coefficient $R_H(P)$ at $T = 300$ K, have been measured in a new high-temperature ferromagnetic semiconductor $p\text{-Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{GeAs}_2$ ($x = 0 \div 0.14$) at room temperatures. Structural phase transitions, which positions shift to the side of low pressures with percent content of manganese, have been found in the pressure dependences of $\rho(P)$ and $R_H(P)$. There have also been found anomalies with bigger content of manganese ($x \geq 0.06$) on dependences of $R_H(P)$ crystals, what is probably stipulated either magnet features or the presence of impurity centers.

In order to clarify the mechanism of current transfer in the above samples, the temperature dependences of the electrical conductivity in the region of 77–300 K were studied. In a sample with a manganese content of $x = 0.1$, the electrical conductivity of the region is characterized by an activation energy of 0.03 eV. In a sample with $x = 0.14$, the activation energy is 0.0448 eV. In the range of 5–310 and 260–400 K, the temperature dependences of the magnetization were measured using a SQUID-magnetometer in magnetic fields up to 5 T. The Curie temperature at different magnetic fields was determined to be ≈ 325 K in a field of 0.05 T and ≈ 360 K at 5 T.

The composition and structure of the crystals were studied using X-ray phase analysis, using atomic force and electron microscopy. All samples showed a hole-type conductivity.

Keywords: *solid solutions, high pressures, Hall coefficient, temperature, electrical resistance.*

Received 10 June, 2019